



Elaboration et caractérisation d'alliages Mg-Ca pour un procédé de minéralisation de l'eau par attaque électrochimique

Paul Salero

► To cite this version:

Paul Salero. Elaboration et caractérisation d'alliages Mg-Ca pour un procédé de minéralisation de l'eau par attaque électrochimique. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0045 . tel-02918171

HAL Id: tel-02918171

<https://theses.hal.science/tel-02918171>

Submitted on 20 Aug 2020

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

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

THÈSE

**ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES
Mg-CA POUR UN PROCÉDÉ DE MINÉRALISATION
DE L'EAU PAR ATTAQUE ÉLECTROCHIMIQUE**

Présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le GRADE DE DOCTEUR

École doctorale :

ED Matériaux

par

Paul Salero

Ingénieur INSA de Lyon en Science et Génie des Matériaux

Thèse soutenue le 19 mai 2015 devant la Commission d'examen

Jury

PHILIPPE REFAIT	Professeur des universités	Président
OTAVIO GIL	Professeur des universités	Rapporteur
JEAN-JACQUES BLANDIN	Professeur des universités	Rapporteur
DAMIEN FABREGUE	Maître de Conférence HDR	Examineur
ERIC MAIRE	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
BERNARD NORMAND	Professeur des universités	Directeur de thèse
JEAN-PIERRE MILLET	Professeur Emérite	Invité
STÉPHANE TUFFE	Docteur	Invité

MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon
25 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

INSA Direction de la Recherche – Écoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

"La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information."

Albert Einstein

Remerciements

Résumé

Les alliages Mg-Ca sont des alliages biocompatibles et biodégradables largement utilisés pour des applications biomédicales comme prothèses bio-résorbables. Ils sont très utilisés car leurs taux de corrosion et de dégradation dans l'organisme peuvent être contrôlés par le taux de calcium et par l'influence du milieu d'implantation. Ces solutions ont inspirées le Groupe SEB qui cherche à mettre au point un procédé fiable de minéralisation d'une eau par dissolution d'alliages Mg-Ca. L'objectif de ce travail de thèse est double, à savoir, la conception des alliages Mg-Ca pour ce procédé, en choisissant les techniques de production adaptées et les paramètres d'élaborations optimisés, puis, la mise en œuvre d'un processus de dissolution assisté par un courant et la maîtrise des paramètres de dissolution.

Le magnésium et le calcium étant des métaux très réactifs au contact de l'atmosphère, l'élaboration d'alliages Mg-Ca se fait sous atmosphère neutre. Il est possible d'obtenir une microstructure stable avec des teneurs en calcium comprises entre 0% et 33% atomique, lorsque le calcium et le magnésium forment l'intermétallique Mg_2Ca . Lors du refroidissement du mélange métallique à fusion, il se forme une microstructure d'équilibre constituée de dendrites (de Mg si $0 \text{ at.\%} < Ca < 10 \text{ at.\%}$ et de Mg_2Ca si $10 \text{ at.\%} < Ca < 33 \text{ at.\%}$) et d'un agrégat eutectique lamellaire composé de Mg et de Mg_2Ca . La bonne tenue des alliages est due à l'absence de calcium métallique, qui se dégrade trop rapidement au contact de l'air et à la bonne cohérence du réseau cristallin de l'intermétallique Mg_2Ca avec le Mg. La technique d'élaboration la plus appropriée est le "die casting" car elle est adaptée à la production en chaîne de pièces complexes en coulant ou injectant le métal fondu dans des moules complexes.

La dissolution anodique d'alliages Mg-Ca s'effectue par l'application d'une différence de potentiel entre une électrode constituée de l'alliage à dissoudre et une contre électrode constituée d'un métal plus noble. Il a été mis en évidence que les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution peuvent être augmentés en diminuant la chute ohmique entre les électrodes (distance minimale, tension appliquée maximale) et en augmentant la réactivité du processus (alliages riches en calcium, conductivité et minéralité de la solution, durée de dissolution et surfaces exposées importantes). Cependant, les forts relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , qui alcalinisent fortement la solution, favorisent la formation de précipités limitant la dissolution tels que le tartre, les oxydes et hydroxydes de magnésium et de calcium. Plusieurs solutions pour réguler le pH de la solution et optimiser les relargages de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} ont été envisagées : les ajouts de CO_2 dissous et d'acide citrique.

Table des matières

Liste des écoles doctorales	i
Citation	iii
Remerciements	v
Résumé	vii
Table des matières	ix
Table des figures	xiii
Liste des tableaux	xix
Introduction	1
1 Synthèse bibliographique	3
1.1 Les alliages de Magnésium	3
1.1.1 Le magnésium et ses alliages	4
1.1.2 Alliages de magnésium comme biomatériaux	6
1.1.3 Élaboration des alliages de magnésium - calcium	9
1.1.4 Conclusions intermédiaires	15
1.2 La corrosion du magnésium et de ses alliages	15
1.2.1 Généralités	15
1.2.2 Les différents types de corrosion	16
1.2.3 Cinétiques et mécanismes des réactions	18
1.2.4 Les facteurs métallurgiques qui influencent la corrosion	22
1.2.5 Les facteurs environnementaux	27
1.2.6 Conclusions intermédiaires	28
1.3 La dissolution anodique des alliages Mg-Ca	28
1.3.1 La minéralisation d'une eau	28
1.3.2 Équilibres carboniques et calco-carboniques	29
1.3.3 La cinétique électrochimique	34
1.3.4 Conclusions intermédiaires	39
1.4 Bilan	39
2 Matériaux et méthodes	41

2.1	Matériaux	41
2.1.1	Les granules de magnésium métallique	42
2.1.2	Les granules de calcium métallique	42
2.1.3	Les alliages réalisés par die casting	42
2.2	Étude des microstructures	45
2.2.1	Polissage des échantillons	45
2.2.2	Microscope électronique à balayage	46
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Tomographie aux rayons X	49
2.3	Élaboration des alliages : compaction de grains métalliques à chaud	53
2.3.1	Le procédé	53
2.3.2	Contrôle des alliages	56
2.3.3	Rôle de la pression de compaction	59
2.3.4	Élaboration d'alliages poreux	60
2.4	Études chimiques et électrochimiques	61
2.4.1	Les eaux utilisées	61
2.4.2	Mesures avec un potentiostat	63
2.4.3	La dissolution anodique d'un métal dans l'eau	65
2.4.4	Mesures de la dureté totale par dosage complexométrique	65
2.4.5	Mesures par chromatographie ionique	67
2.5	Bilan	70
3	Dissolution des alliages Mg-Ca	71
3.1	Caractérisations électrochimiques	71
3.1.1	Évolution des potentiels libres en solution	72
3.1.2	Courbes intensité-potentiel	74
3.1.3	Chronoampérométrie	75
3.1.4	Conclusions intermédiaires	78
3.2	Dissolution anodique dans une cellule simple	79
3.2.1	Dissolution libre en solution	79
3.2.2	Paramètres liés à la loi de Faraday	81
3.2.3	Conclusions intermédiaires	98
3.3	Influence des paramètres cinétiques	99
3.3.1	Volume de solution	99
3.3.2	Température de la solution	100
3.3.3	Dissolution de plusieurs alliages en simultané	101
3.3.4	Dissolution dans une cellule double	105
3.3.5	Dissolution par courants pulsés	108
3.3.6	Conclusions intermédiaires	110
3.4	Optimisation des conditions expérimentales	110
3.4.1	Ajouts de dioxyde de carbone avant dissolution	111
3.4.2	Ajouts d'acide citrique dans l'eau comme inhibiteur de tartre	113
3.4.3	Ajout d'acide citrique en continu comme régulateur de pH	115
3.4.4	Filtration des eaux	117
3.4.5	Conclusions intermédiaires	118
3.5	Bilan	119

Conclusion	121
Références bibliographiques	127

Table des figures

1.1	Structures cristallographiques des intermétalliques possiblement formés dans les alliages de magnésium	6
1.2	Diagramme de phase du système binaire Mg-Ca	10
1.3	Diagramme de phase du système binaire Mg-Ca : zoom sur les concentrations atomiques en calcium entre 0 % et 33 %	11
1.4	Représentation schématique des deux types de microstructures obtenus comportant des dendrites et un composé eutectique	12
1.5	Principe de l'élaboration d'alliages par die casting en voie liquide (chambre froide)	13
1.6	Corrosion galvanique a) externe b) interne	17
1.7	Potentiels standards des différents métaux (en V/ENH) [1][2][3][4]	20
1.8	Diagramme de Pourbaix du magnésium à température ambiante. Réactions (1) $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$; (2) $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{MgO}$; (3) $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	20
1.9	Diagramme de Perrault-Pourbaix du magnésium à température ambiante. (a) Équilibre dans le système Mg-H ₂ O en présence de molécules de H ₂ (b) Domaines de stabilité des composés de magnésium dans l'eau lors de l'application d'un potentiel de 1 V/ENH. Réactions : (6) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; (7) $\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; (10) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$; (11) $\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$; (14) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$; (25) $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$; (27) $\text{Mg}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$; (28) $\text{Mg}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$; (48) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{H}_2 + \text{e}^-$	22
1.10	Influence de la concentration en impuretés sur le taux de corrosion : limites de tolérance	23
1.11	Pourcentages et répartition des formes de l'acide carbonique selon le pH de la solution	31
1.12	Bilan des réactions liées à l'équilibre calco-carbonique	31
1.13	Diagramme de stabilité de l'eau à 20°C dans l'eau d'Evian estimé grâce au constantes de réactions des équilibres calco-carboniques, les concentrations ioniques de l'eau et les polynômes de Mouchet. Représentation du pH d'équilibre en fonction de la concentration en ions Ca^{2+}	33
1.14	Courbe intensité-potentiel détaillant les zones d'oxydation et de réduction selon le potentiel d'électrode	36
1.15	Principe de l'électrolyse : une réaction électrochimique résultant d'une différence de potentiel appliquée aux électrodes	38
2.1	Image MEB de granules de magnésium commerciales	42

2.2	Diffractionogramme de copeaux de magnésium métalliques	43
2.3	Image MEB de granules de calcium commerciales	43
2.4	Diffractionogramme de granules de calcium métalliques	44
2.5	Alliages Mg-Ca avec différentes teneurs en poids en calcium : (a) 0% (Mg pur), (b) 9%, (c) 12%, (d) 18,4%, (e) 24%, (f) 30%, (g) agrandissement 30% Ca, (h) agrandissement 9% Ca.	47
2.6	Analyse EDX des alliages Mg-9Ca et Mg-24Ca : observation de la répartition des éléments dans les alliages.	48
2.7	Alliages Mg-24Ca-xZn avec différentes teneurs en poids en zinc : (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5%, (f) agrandissement 5%.	49
2.8	Diffractionogrammes des alliages Mg-Ca réalisés par die casting	50
2.9	Principe de fonctionnement d'un essai de tomographie aux rayons X	51
2.10	Géométrie conique de tomographie aux rayons X	51
2.11	Observation d'un coupe d'un lingot d'alliage Mg-Ca par tomographie aux rayons X .	52
2.12	Observation d'une coupe d'un mélange de grains métalliques Mg-5Ca en poids après compaction et avant traitement thermique par tomographie aux rayons X .	52
2.13	Observation d'un coupe de (a) Mg-9Ca et (b) Mg-24Ca en tomographie locale, ré- solution 1 micron et échantillonnage du volume de dendrites par rapport au volume de matrice eutectique	53
2.14	Principe du frittage par SPS ou par Gleeble	55
2.15	Élaboration des alliages Mg-Ca par compaction de grains métalliques à chaud . .	55
2.16	Élaboration des alliages Mg-5Ca par compaction de grains métalliques à chaud à 300 MPa et 1 minute à 450 °C suivi d'un traitement thermique sans pression d'1 heure à 650 °C, microstructure homogène après traitement thermique	57
2.17	Élaboration des alliages Mg-5Ca par compaction de grains métalliques à chaud à 300 MPa et 1 minute à 450 °C suivi d'un traitement thermique sans pression d'1 heure à 580 °C, microstructure hétérogène après traitement thermique	58
2.18	Influence de la pression de compaction sur le taux de porosité lors d'une seule compaction et de 3 compactions successives à 450 °C	59
2.19	Mesures du nombre de porosités en fonction de leurs tailles par tomographie aux rayons X puis traitement d'images	60
2.20	Processus d'élaboration d'alliages Mg-Ca poreux par utilisation d'un réseau de NaCl porogène sacrificiel	61
2.21	Mesures du taux de porosités dans des alliages Mg-5Ca élaborés par compaction de grains métalliques à chaud en fonction du pourcentage volumique de NaCl présent initialement	62
2.22	Principe de fonctionnement d'un potentiostat	64
2.23	Schémas de principe du montage expérimental de dissolution anodique (a) dans une cellule simple et (b) dans une cellule double	66
2.24	Principe de fixation d'un cation divalent sur un agent complexant (EDTA)	67
2.25	Principe du dosage complexométrique	68
2.26	Principe de fonctionnement d'un chromatographe ionique	69
3.1	Courbes de suivi du potentiel libre dans différentes eaux de référence (Evian, Volvic et Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca	72

3.2	Potentiels de corrosion des alliages Mg-Ca en fonction du pourcentage de calcium dans différentes eaux (Evian, Volvic et Perrier)	73
3.3	Courbes de polarisation dans différentes eaux de référence (Evian, Volvic, Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca, d'une surface $S = 4 \text{ cm}^2$	74
3.4	Courbes chronoampérométriques dans 150 mL de différentes eaux de référence ((a)Evian, (b) Volvic, (c) Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca, avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	76
3.5	Courbe chronoampérométrique : résumé du principe de fonctionnement de la dissolution anodique dans l'eau	78
3.6	Concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} mesurées dans 500 mL d'eau de Volvic lors de la dissolution libre d'alliages Mg-Ca	80
3.7	Concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} mesurées dans 500 mL d'eau d' Evian lors de la dissolution libre d'alliages Mg-Ca	81
3.8	Description schématique du montage expérimental utilisé pour réaliser la dissolution anodique dans une cellule simple d'alliages Mg-Ca avec une contre électrode en inox	82
3.9	Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d' eau permutée avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	83
3.10	Influence de la conductivité et de la nature de la solution aqueuse - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic, d'Evian, de Perrier et d'eau permutée avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	85
3.11	Influence de la distance entre les électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$, $0,5 \text{ cm}$ et 1 cm	86
3.12	Influence de la distance entre les électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$, $0,5 \text{ cm}$ et 1 cm	86
3.13	Influence de la distance entre les électrodes lors de la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de Volvic et d' Evian	87
3.14	Influence de la tension appliquée - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	88
3.15	Influence de la tension appliquée - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	89
3.16	Influence de la la tension appliquée entre les électrodes lors de la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de Volvic et d' Evian	89
3.17	Influence de la surface spécifique des électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, 2 cm^2 , 1 cm^2 , $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	90
3.18	Influence de la surface spécifique des électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, 2 cm^2 , 1 cm^2 , $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	91
3.19	Influence de la la surface de l'électrode de travail sur la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de Volvic et d' Evian	92

3.20	Influence du pourcentage de calcium dans l'alliage constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24% et 30% en masse) dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	93
3.21	Influence du pourcentage de calcium dans l'alliage constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24%, 30% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	94
3.22	Influence du pourcentage de calcium dans l'alliage constitutif de l'électrode sur la concentration en ions Mg ²⁺ et Ca ²⁺ relargués au bout de 30 minutes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24%, 30% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	95
3.23	Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-24Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	96
3.24	Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-24Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	96
3.25	Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-9Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	97
3.26	Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-9Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	97
3.27	Influence du volume de la solution de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca dans 50, 100, 150, 250, 500 et 750 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	99
3.28	Influence de la température de la solution aqueuse sur la valeur du pH _S en fonction de la concentration en ions Ca ²⁺ - Variation de la limite entre le domaine entartrant et agressif d'une eau en fonction de la température	100
3.29	Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau entartrante - Dissolution anodique des alliages Mg et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	102
3.30	Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau aggressive - Dissolution anodique des alliages Mg et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	103
3.31	Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau entartrante - Dissolution anodique des alliages Mg-9Ca et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	103
3.32	Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau aggressive - Dissolution anodique des alliages Mg-9Ca et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	104

3.33	Dissolution simultanée de deux électrodes (électrode (1) avec $0 \text{ at.\%} < \text{Ca} < 10 \text{ at.\%}$ et électrode (2) avec $10 \text{ at.\%} < \text{Ca} < 33 \text{ at.\%}$) - Bilan des phénomènes . . .	104
3.34	Représentation schématique du montage de dissolution anodique dans une cellule double - Compartiments anodique et cathodique séparés par un matériau fritté poreux	105
3.35	Influence de la séparation des compartiments anodique et cathodique pour séparer physiquement les réactions à l'anode et à la cathode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux - Évolution des courants selon le type de montage	106
3.36	Influence de la séparation des compartiments anodiques et cathodiques pour séparer physiquement les réactions à l'anode et à la cathode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux	107
3.37	Photographie de la cellule de dissolution anodique indirecte comprenant les deux compartiments anodique et cathodique - Observations de la dissolution d'un alliage Mg-30Ca et des phénomènes de précipitation dans chaque compartiment, dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux	108
3.38	Influence du type de courant (continu ou pulsé 0,5 s) sur l'efficacité de la dissolution anodique - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	109
3.39	Influence du type de courant (continu ou pulsé 0,5 s) sur l'efficacité de la dissolution anodique - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	109
3.40	Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Perrier avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	112
3.41	Influence de l'ajout de CO_2 dans une eau entartrante avant le processus de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	112
3.42	Influence de l'ajout de CO_2 dans une eau agressive avant le processus de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	113
3.43	Influence de l'ajout d'acide citrique comme inhibiteur de tartre dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	114
3.44	Influence de l'ajout en d'acide citrique comme inhibiteur de tartre dans une eau agressive - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	115
3.45	Influence de l'ajout en continu d'acide citrique concentré 450 mg/L à un débit de 0,25 mL/min comme régulateur de pH dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d' Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$	116

3.46	Influence de l'ajout en continu d'acide citrique concentré 450 mg/L à un débit de 0,25 mL/min comme régulateur de pH dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm ² , $d_{WE.CE} = 0,2$ cm	116
3.47	Constat de la pollution des eaux dans lesquelles les alliages Mg-Ca sont dissous	117
3.48	Constat de la pollution des eaux dans lesquelles les alliages Mg-Ca sont dissous, avant et après la filtration	117
3.49	Solution non polluée au cours du processus de dissolution si le pH reste suffisamment acide (pas de précipitations)	118
3.50	Bilan des paramètres de dissolution et de leurs influences sur le relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans l'eau	124

Liste des tableaux

1	Composition des eaux minérales visées par le groupe SEB	1
1.1	Capacités de production de magnésium primaire, en milliers de tonnes par an (Sources : US Geological Survey)	4
1.2	Solubilité maximale d'éléments solubles dans des alliages de magnésium binaires à 450 °C [5]	7
1.3	Propriétés générales du magnésium : résumé	8
1.4	Températures caractéristiques des éléments Mg, Ca et Zn	14
1.5	Avantages et inconvénients des alliages réalisés par die casting	14
1.6	Potentiels de corrosion des métaux et alliages communs dans une solution conte- nant des chlorures à 25 °C	21
2.1	Liste des alliages Mg-Ca fabriqués par Kitech en pourcentages pondéraux	44
2.2	Programme de polissage des alliages Mg-Ca	45
2.3	Avantages et inconvénients des alliages réalisés par compaction à chaud avec un appareil SPS	56
2.4	Compositions commerciales des eaux étudiées	63

Introduction

Le Groupe SEB est un leader mondial dans le domaine du petit équipement domestique grâce à sa dynamique d'innovation, son développement industriel et à sa stratégie commerciale. Le Groupe SEB s'est fixé comme mission d'embellir et de faciliter la vie des consommateurs. Pour cela, il a mis l'innovation au cœur de sa stratégie afin d'apporter aux consommateurs du monde entier des concepts inédits, des produits de rupture ou encore de nouveaux usages. A la clé : une amélioration de la qualité de vie et de réels bénéfices pour les consommateurs, perçus et concrets, comme par exemple une meilleure alimentation ou un environnement plus silencieux.

Le Groupe SEB cherche à créer de la valeur en enrichissant l'offre produits et contribue au progrès de son industrie en anticipant, imaginant, inventant la vie quotidienne de demain. L'innovation est un élément clé de différenciation et de lutte contre la banalisation du marché. C'est aussi un levier de croissance crucial tant dans les pays matures que dans les pays émergents qui permettra au Groupe SEB de poursuivre son développement en gardant un avantage compétitif face à la concurrence. Mais au-delà des produits, l'innovation s'applique à tous les niveaux de l'entreprise, du processus industriel aux moyens et méthodes de mise sur le marché, en passant par les outils de gestion. L'objectif clair est de mettre en œuvre les meilleures pratiques pour être les plus performants.

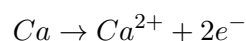
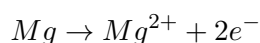
Dans sa démarche d'innovation, le Groupe SEB cherche à développer un appareil domestique de fabrication d'eaux minérales à la carte à partir d'eaux minérales commerciales ou d'eaux provenant des réseaux domestiques. Pour y parvenir, un tel appareil doit permettre une minéralisation rapide et fiable de l'eau de départ sans en altérer le goût ou l'aspect. Cette minéralisation doit permettre d'obtenir des eaux minérales à des teneurs spécifiques choisies par le Groupe SEB (tableau 1) pour leurs bienfaits. Les formulations proposées ont été choisies à partir d'études sur le goût menées précédemment dans le Groupe SEB et des compositions des eaux minérales disponibles sur le marché.

Eaux	Mg ²⁺	Ca ²⁺
descriptions	mg/L	mg/L
Bébé	faible	faible
Quotidienne	130	270
Minceur	250	533
Bien être Apports Journaliers Mg	375	-
Bien être Apports Journaliers Ca	-	800

TABLE 1 – Composition des eaux minérales visées par le groupe SEB

L'objectif de cette étude est de mettre au point un procédé efficace et sûr, capable de minéraliser une eau par dissolution d'une électrode métallique constituée d'un alliage de magnésium. La solution envisagée a été inspirée par la recherche médicale et plus particulièrement par les prothèses bio-résorbables. Ces implants sont conçus pour se résorber au cours de leur utilisation pour disparaître une fois leur rôle rempli tout en favorisant la régénération cellulaire. De nombreux alliages binaires magnésium-calcium et contenant éventuellement d'autres minéraux en quantité choisie ont été réalisés pour des applications médicales. Le matériau à dissoudre doit contenir de manière homogène l'ensemble des composés minéraux à relarguer en solution. La fabrication d'un tel matériau est donc un important défi technique et scientifique.

Ensuite, il est nécessaire d'apprendre à contrôler la vitesse de dissolution de tels alliages. La dissolution naturelle d'un alliage de magnésium est trop lente pour envisager la préparation rapide d'une eau minérale. En revanche, en faisant circuler un courant électrique entre une électrode constituée de l'alliage de magnésium et une contre électrode, il est possible d'accélérer la réaction d'oxydation qui contrôle la dissolution de l'électrode de magnésium. La dissolution de l'électrode est dépendante du courant imposé mais aussi de nombreux paramètres expérimentaux tels que la surface des électrodes ou encore la distance entre l'électrode de travail et la contre électrode. La compréhension de l'influence de ces paramètres est essentielle pour optimiser la vitesse de la réaction de dissolution donnée par les réactions d'oxydation :



Pour répondre à la problématique de ce projet, cette étude se divise en plusieurs étapes. Tout d'abord, une étude bibliographique est nécessaire pour comprendre comment élaborer des alliages magnésium-calcium et déterminer les compositions idéales. Ces microstructures doivent être homogènes et stables et permettre d'obtenir les compositions chimiques des eaux minérales visées lors de la dissolution de ces alliages Mg-Ca. Cette étude doit également permettre d'appréhender les mécanismes de corrosion des alliages de magnésium-calcium ainsi que des phénomènes de dissolution de ces alliages. Ensuite, les techniques de caractérisations microstructurales et chimiques sont utilisées pour décrire avec précision ces alliages et développer les différentes possibilités d'élaboration. Les dissolutions de ces alliages doivent ensuite être étudiées pour maîtriser leurs taux de relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Cette démarche doit permettre de déterminer le processus d'élaboration le plus adapté, les cinétiques de dissolution de ces alliages en fonction des paramètres expérimentaux ainsi que l'évolution de leurs états de surface au cours du processus. Finalement, le procédé de dissolution nécessite l'optimisation des paramètres cinétiques liés à la dissolution et à l'environnement.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1 Les alliages de Magnésium	3
1.1.1 Le magnésium et ses alliages	4
1.1.2 Alliages de magnésium comme biomatériaux	6
1.1.3 Élaboration des alliages de magnésium - calcium	9
1.1.4 Conclusions intermédiaires	15
1.2 La corrosion du magnésium et de ses alliages	15
1.2.1 Généralités	15
1.2.2 Les différents types de corrosion	16
1.2.3 Cinétiques et mécanismes des réactions	18
1.2.4 Les facteurs métallurgiques qui influencent la corrosion	22
1.2.5 Les facteurs environnementaux	27
1.2.6 Conclusions intermédiaires	28
1.3 La dissolution anodique des alliages Mg-Ca	28
1.3.1 La minéralisation d'une eau	28
1.3.2 Équilibres carboniques et calco-carboniques	29
1.3.3 La cinétique électrochimique	34
1.3.4 Conclusions intermédiaires	39
1.4 Bilan	39

1.1 Les alliages de Magnésium

Le magnésium et ses composés comme les hydroxydes, les sulfates et les carbonates sont historiquement très connus et utilisés par l'Homme. Bien que la première personne à identifier formellement le magnésium comme un élément chimique à part entière fut J. Black en 1755 [6], c'est son confrère Sir Humphrey Davis qui reçut le crédit de cette découverte lorsqu'il isola du magnésium à partir d'une mixture de MgO et de HgO en 1808 [7] [8] [9] [10]. Quelques années plus tard en 1833, c'est Michael Faraday qui produisit pour la première fois du magnésium métallique en réalisant l'électrolyse de MgCl_2 anhydre. Robert Bunsen conçut plus tard la première cellule d'électrolyse capable de produire du magnésium en quantités suffisantes pour le commercialiser et c'est en Allemagne que commença la production en masse à partir de ce processus d'électrolyse.

Durant la première moitié du vingtième siècle, le développement de la production de magnésium et de ses alliages se fit en parallèle de celui d'autres alliages légers [7] [10]. A la suite de difficultés technologiques liées à la production et à l'amélioration de leurs propriétés (propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion principalement), les alliages de magnésium furent remplacés dans la majorité des applications par des alliages d'aluminium et des matériaux polymères [8] [6].

Un des principaux intérêts des alliages de magnésium est leur faible densité qui permet d'alléger le poids des composants et des structures. Cette propriété fut particulièrement intéressante pour l'industrie militaire et les premiers développements dans le domaine de l'aéronautique durant la seconde guerre mondiale. La plus grande production de magnésium et de ses alliages coïncide ainsi avec les deux guerres mondiales et commença à décliner à la fin des deux grandes guerres. Depuis lors, ils sont utilisés dans des applications de niches dans les domaines militaires, aéronautique, aérospatial et dans l'industrie nucléaire. Récemment, avec les problématiques de développement durable et le développement d'alliages de haute pureté (qui améliorent la tenue à la corrosion), la production de magnésium a de nouveau atteint des records (avec un monopole de production très important de la Chine) comme le montre le tableau 1.1. On retrouve, parmi les applications, des pièces de structure pour l'allègement dans l'automobile ou l'aéronautique (pour réduire les consommations de carburant) ou encore des matériaux biodégradables pour des implants (le haut taux de pureté est synonyme d'une meilleure résistance à la corrosion et donc d'un taux de dégradation faible et contrôlable) [7].

Pays/Années	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Brésil	15	16	16	16	16	16	16
Chine	559	501	654	661	698	770	800
Israël	35	29	25	30	27	28	30
Kazakhstan	21	21	21	21	21	23	21
Russie	37	37	37	37	29	32	28
Ukraine	3	2	2	2	2	0	0
Serbie	2	2	2	2	2	0	0
Malaisie	0	0	0	2	0	1	0
Corée du sud	0	0	0	0	3	8	10
Total	671	608	757	771	802	878	907

TABLE 1.1 – Capacités de production de magnésium primaire, en milliers de tonnes par an (Sources : US Geological Survey)

Le secteur des biomatériaux étant en plein essor ces dernières années, les bonnes propriétés mécaniques du magnésium et de ses alliages, ainsi que leurs bonnes propriétés de résistance à la corrosion (dégradation) et de biocompatibilité, font de ces alliages des matériaux prometteurs dans le domaine du biomédical.

1.1.1 Le magnésium et ses alliages

Le magnésium existe dans la nature sous différentes formes minérales et non métalliques : la magnésite MgCO_3 , la dolomite $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ et la carnallite $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il est également

présent dans l'eau de mer sous forme de sels dissous. Les techniques les plus utilisées pour la production de magnésium métallique sont l'électrolyse de MgCl_2 fondu anhydre, la réduction à chaud de la dolomite et l'extraction d'oxyde de magnésium à partir de l'eau de mer [8] [5]. Le magnésium est facilement recyclable ce qui permet la possibilité de réduire les coûts d'extraction et de production.

Douzième élément suivant la classification périodique de Mendeleïev [7], le magnésium (symbole Mg) est un métal blanc argenté, très léger, malléable, relativement mou et de masse atomique $24,305 \text{ g.mol}^{-1}$. C'est un métal divalent qui adopte une structure hexagonale de rapport c/a égal à 1,623 (paramètres de maille $a = 0,32093 \text{ nm}$ et $c = 0,52099 \text{ nm}$). Sous la pression atmosphérique, sa température de fusion est de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et son point d'ébullition se situe à $1105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Avec une masse volumique de $1,738 \text{ kg.m}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, le magnésium est le plus léger des métaux de structure utilisés industriellement. Sa densité le classe nettement avant l'aluminium ($d = 2,6989 \text{ g.cm}^{-3}$) [11], le titane ($d = 4,51 \text{ g.cm}^{-3}$) [8] [7] ou encore l'acier ($d = 7,5 \text{ à } 8,1 \text{ g.cm}^{-3}$) [12] [6]. Concernant la question du poids, le magnésium n'a donc pour équivalent que les matériaux polymères et composites. De plus, le magnésium est encore plus malléable et ductile lorsqu'il est chauffé (au dessus de $225 \text{ }^\circ\text{C}$), permettant ainsi de couler aisément des pièces complexes sous pression [5]. Enfin, le diamètre atomique du magnésium ($0,320 \text{ nm}$) 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 et Ag. [7]. La température de fusion étant relativement proche de celle de l'aluminium ($660 \text{ }^\circ\text{C}$), le magnésium s'allie très facilement avec ce dernier. Les alliages Mg-Al sont très utilisés pour leurs propriétés de déformation plastique (emballages alimentaires, canettes de boissons métalliques). La liste des éléments d'ajouts qui peuvent s'allier au magnésium et de leurs solubilités est présentée dans le tableau 1.2 ci-après. Ces systèmes peuvent former des intermétalliques avec des structures différentes [6] :

- Formule AB avec une structure de type CsCl cubique simple (exemple : MgTi, CeMg, SnMg)
- Formule AB_2 des phases de laves avec plusieurs structures possibles (la structure cubique C15 dite MgCu_2 , la structure hexagonale C14 dite MgZn_2 et la structure double hexagonale C36 appelée MgNi_2)
- Formule A_2B de structure PbFCl (exemple : Mg_2Si , Mg_2Sn Mg_2Ca)

Malgré les avantages décrits précédemment, sa réputation de métal inflammable a malheureusement longtemps nuit au développement du magnésium en tant que matériau de structure [13]. Cependant, sa réaction de combustion avec l'air est très lente et ne se produit spontanément qu'au-delà du point de fusion. Ce métal possède de faibles propriétés mécaniques lorsqu'il est pur (par rapport à d'autres métaux comme le nickel, le cuivre ou le titane) et nécessite d'être allié pour augmenter sa résistance mécanique et sa bonne tenue (avec les éléments d'alliages présentés dans le tableau 1.2). Pour travailler ces alliages, il faut une atmosphère de protection

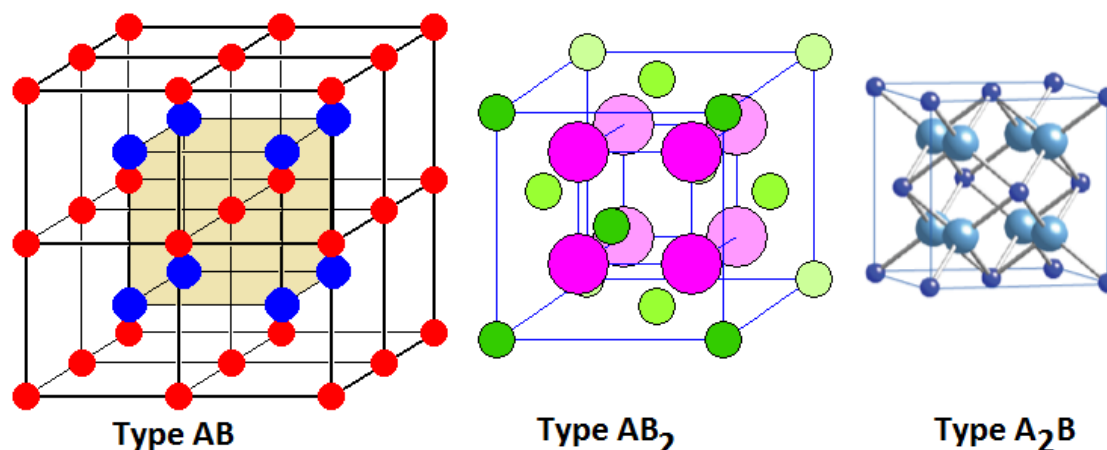


FIGURE 1.1 – Structures cristallographiques des intermétalliques possiblement formés dans les alliages de magnésium

inerte ($\text{CO}_2 + \text{SF}_6$, Argon, Azote) qui prévient contre les phénomènes d'oxydation non désirés et les problèmes d'inflammabilité [11].

L'utilisation du magnésium s'est également trouvée limitée du fait de sa très forte réactivité chimique : avec un potentiel normal standard de $-2,34 \text{ V}_{ENH}$ [14] (ENH : Électrode Normale à Hydrogène), c'est le plus réducteur des métaux usuels (avec le calcium métallique). 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.

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 [15], 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 ces 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 prothèses artificielles, les aspirateurs, les instruments optiques, les skis, les tondeuses à gazon et les meubles d'extérieur. Il est également de plus en plus étudié comme biomatériau car ses caractéristiques mécaniques sont proches de celles de l'os et parce qu'il est biocompatible. On le retrouve dans des applications telles que les stents cardiaques implantables et biorésorbables et d'autres biomatériaux en rapport avec le corps humain. Un résumé des propriétés du magnésium est présenté dans le tableau 1.3

1.1.2 Alliages de magnésium comme biomatériaux

Selon la Société Européenne des Biomatériaux, un biomatériau est "un matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un dispositif de diag-

Éléments	%at	%m	Système
Titane	0,1	0,2	péritectique
Cérium	0,1	0,5	eutectique
Or	0,1	0,8	eutectique
Thorium	0,5	4,8	eutectique
Calcium	0,8	1,4	eutectique
Manganèse	1,0	2,2	péritectique
Néodymium	1	3	eutectique
Zirconium	1,0	3,8	péritectique
Samarium	1	6,4	eutectique
Bismuth	1,1	8,9	eutectique
Ytterbium	1,2	8,0	eutectique
Zinc	2,4	6,2	eutectique
Gallium	3,1	8,4	eutectique
Étain	3,4	14,5	eutectique
Yttrium	3,8	12,5	eutectique
Argent	3,8	15,0	eutectique
Terbium	4,6	24,0	eutectique
Thulium	6,3	31,8	eutectique
Plomb	7,8	41,9	eutectique
Aluminium	11,8	12,7	eutectique
Scandium	15	24,5	péritectique
Thallium	15,4	60,5	eutectique
Lithium	17	5,5	eutectique
Indium	19,4	53,2	péritectique
Cadmium	100	100	solution solide

TABLE 1.2 – Solubilité maximale d'éléments solubles dans des alliages de magnésium binaires à 450 °C [5]

nostiques ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle". La caractéristique principale et commune de tous les biomatériaux est qu'ils sont utilisés en liens étroits avec le corps humain pour remplacer une partie ou une fonction du corps de manière fiable, sûre et acceptable d'un point de vue économique et physiologique [16]. Un biomatériau se doit d'avoir des propriétés mécaniques appropriées à sa fonction et d'être biocompatible. Il doit remplir son rôle pour l'organisme et se dégrader néanmoins d'une manière adéquate, c'est à dire sans contaminer son environnement (biologique) et sans perdre ses caractéristiques mécaniques, qu'il soit sous forme d'implant ou utilisé en lien étroit avec le corps humain [16].

Les alliages de magnésium biodégradables peuvent être utilisés comme implants restructifs dans les tissus humains. Ils constituent (avec les bio verres et les polymères dégradables) la troisième génération de biomatériaux destinés, entre autre, à la régénération des tissus [16]. Tout d'abord, le magnésium est un élément naturellement présent en grande quantité dans le corps humain (environ 0,1% en poids) et présente une bonne résorbabilité ainsi qu'une haute

Propriétés	Valeurs
Masse atomique	23 g/mol
Structure cristalline	hexagonal compact
Masse volumique	1,74 kg/m ³
Module d'Young	45 GPa
Limite d'élasticité	21 MPa
Contrainte à la rupture	80-180 MPa
Allongement à la rupture	1 - 12%
Température de fusion	650 °C
Température d'ébullition	1105 °C
Chaleur massique	1,05 kJ/kg/K
Énergie de fusion	195 kJ/kg
Conductivité thermique	156 W/m/K
Coefficient d'expansion linéaire	2,6x10 ⁻⁷ K ⁻¹
Retrait à la solidification	4,2%
Conductivité électrique	217 kOhm ⁻¹ .cm ⁻¹
Potentiel standard	-2,34 V _{ENH}

TABLE 1.3 – Propriétés générales du magnésium : résumé

biocompatibilité avec les tissus osseux [17]. Ensuite, le magnésium a une densité et un module de Young similaire à celui des os ($E = 10\text{-}30$ GPa) et un taux de corrosion (résorbabilité) contrôlable dans le corps. La corrosion (et la dégradation) du magnésium métallique dépend fortement des éléments d'alliages en solution solide [18], comme le calcium ou le zinc [17] [19], tout comme des propriétés mécaniques. La toxicité de ces alliages dépend à la fois de la toxicité des éléments qui les composent mais aussi de la concentration d'ions relargués au cours du processus de corrosion [20]. Il est donc important de connaître les limites tolérées par l'environnement biologique mais aussi les cinétiques de relargage des différents composés de ces alliages dans cet environnement. Le calcium et le zinc peuvent être alliés au magnésium et permettent de conserver le caractère biocompatible de ces alliages.

L'ajout de calcium et de zinc comme éléments d'alliages permet d'améliorer les propriétés mécaniques (résistance, élongation) et les propriétés de corrosion. En général, l'ajout de zinc jusqu'à 3% en poids permet de réduire la taille de grain et d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice et les ajouts au delà de 3% en poids ne changent plus la taille de grain ni la résistance mais réduisent l'élongation. On voit aussi apparaître des craquelures aux zones riches en zinc en surface de l'alliage qui peuvent devenir des lieux d'amorçages de fissures plus profondes [21]. Les ajouts de calcium jusqu'à 1% en poids augmentent la résistance mécanique par réduction de la taille des grains ce qui est un bon indicateur d'une haute plasticité de ce type d'alliages [20] [22] [23] [24] [13] [25]. Au delà de 2% en poids, les propriétés mécaniques ne s'améliorent pas mais les propriétés d'élongation décroissent.

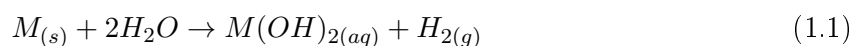
Le magnésium est nécessaire dans plus de 300 réactions biochimiques dans le corps humain [26] [27]. Il est notamment impliqué dans le métabolisme énergétique, la synthèse des protéines, les fonctions motrices et nerveuses, le système immunitaire ou encore l'intégrité des os. Il permet

de réguler le système sanguin, les niveaux de sucre ou encore le diabète et l'hypertension. L'excès de magnésium peut être dangereux pour l'organisme et peut causer des problèmes intestinaux, des troubles neurologiques, du sommeil ou encore une hyper-excitabilité [28].

Le calcium est l'élément le plus présent dans les os et les dents (environ 1,5% en poids). Il joue un rôle important dans l'organisme comme celui de stabilisateur des enzymes [29] [30] [31]. Il n'est que très peu toxique mais reste un élément relativement instable et pose des problèmes de calcification et de carbonatation avec l'organisme. Un excès de calcium peut être corrosif si ingéré (maximum 4 g de calcium et 10 g de CaCO_3) et peut dérégler le fonctionnement des reins.

Le zinc est présent en tant que trace dans le corps humain et est également essentiel dans des centaines d'enzymes biologiques [32]. Il peut devenir toxique si ingéré ou en excès dans l'organisme de la même manière que le calcium.

Le processus de dégradation des alliages de magnésium dépend de la différence d'enthalpie libre (énergie de Gibbs) des réactifs et des produits du processus de corrosion (métaux, oxydes, hydroxydes). La formation en surface des alliages d'un film d'oxyde est d'ailleurs un phénomène bien connu pour ralentir les taux de corrosion [33]. Les ions métalliques réagissent avec l'oxygène présent dans l'environnement pour former des oxydes métalliques stables en surface. Ces couches d'oxydes (film passif), empêchent alors les ions de migrer depuis le métal vers la solution (ou ralentissent les cinétiques) ce qui diminue les taux de corrosion. La réaction générale est la suivante :



L'épaisseur (quelques angström) du film passif d'oxyde dépend du potentiel oxyde-solution. L'oxyde pourra se dissoudre dans la solution environnante si ce dernière devient suffisamment acide. Ce film passif va diminuer le taux de corrosion, d'autant plus qu'il sera épais, en agissant comme une barrière entre le matériau et la solution. La structure du métal va contrôler les mécanismes de croissance de cet oxyde en surface. Les propriétés mécaniques, l'environnement direct ainsi que les affinités du matériau dans son environnement vont aussi affecter les taux de dégradation (pH, protéines, autres espèces ioniques). Les structures des biomatériaux et les propriétés résultantes de leurs processus d'élaboration vont déterminer leur dégradation [34].

1.1.3 Élaboration des alliages de magnésium - calcium

1.1.3.1 Diagramme de phase et microstructures

Le diagramme de phase du système magnésium-calcium (Mg-Ca) ainsi que les données thermodynamiques qui lui sont relatives (températures de transition, enthalpie de formation ou de mélange) sont largement décrits dans la littérature [35]. Les alliages peuvent comporter trois phases distinctes (Mg, Ca et Mg_2Ca). Le calcium métallique pur étant extrêmement instable à l'air ambiant et dans une atmosphère humide, cette étude se limitera aux compositions en magnésium et calcium qui excluent la présence de calcium pur dans la microstructure (d'après le diagramme de phase). La concentration maximale en calcium dans les alliages étudiés sera 33%

atomique (soit au minimum 67% atomique de magnésium). Les phases formées par ce système dans cette gamme de composition sont des solutions solides à base de Mg et Mg_2Ca qui est un composé défini du système binaire Mg-Ca. Le diagramme de phase est représenté sur la figure 1.2 [35]. Il permet de prédire la constitution des phases en présence en équilibre les unes avec les autres.

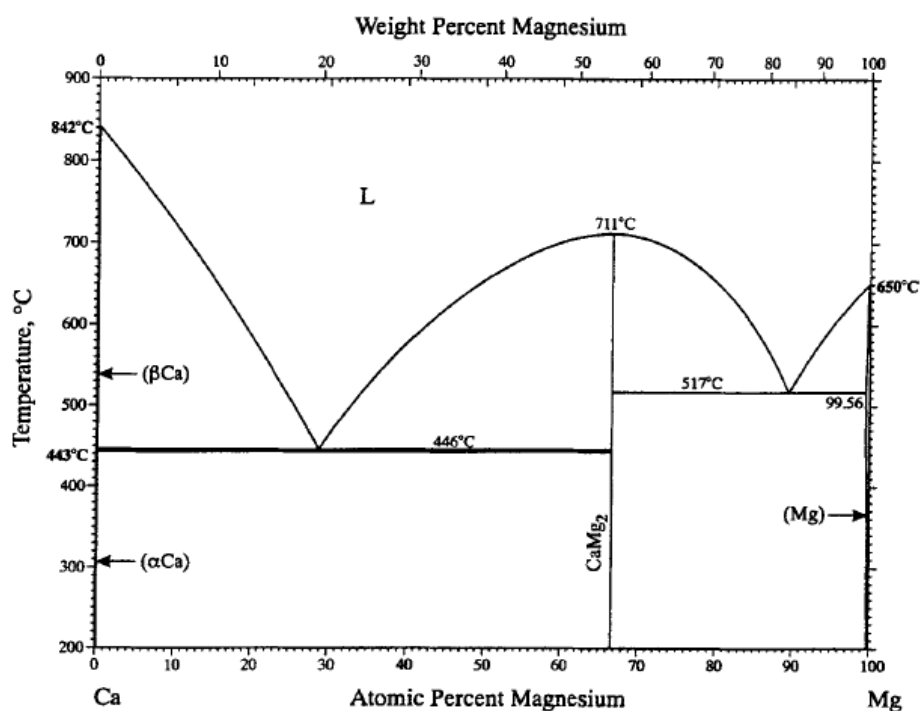


FIGURE 1.2 – Diagramme de phase du système binaire Mg-Ca

L'élaboration des alliages Mg-Ca nécessite la compréhension des phénomènes liés à la formation des microstructures d'équilibre. La matière change d'état sous l'influence de la pression et de la température. Ce sont les principes de la thermodynamique qui régissent les réactions de transformation de la matière et vont contrôler les propriétés finales des alliages selon la nature et la composition des phases en présence. On appelle alliage binaire la combinaison de deux éléments métalliques ou non, comme le système magnésium-calcium Mg-Ca [36] [37].

En portant un mélange de magnésium et de calcium métallique à suffisamment haute température, le mélange sera en phase liquide. C'est ensuite au cours du refroidissement que sa microstructure se forme selon les conditions de refroidissement et la composition initiale du matériau. Le mélange métallique tend, en refroidissant, vers la microstructure la plus stable possible, c'est à dire celle qui consommera naturellement le moins d'énergie pour sa formation. Dans le cas du diagramme binaire Mg-Ca, entre 0% atomiques et 33% atomique de Ca, lorsque le mélange est chauffé au delà de 650 °C (température de fusion du magnésium), le mélange passe rapidement en phase liquide. Lors du refroidissement, plusieurs cas sont envisageables selon la composition

initiale en calcium (figure 1.3) [36] [38] :

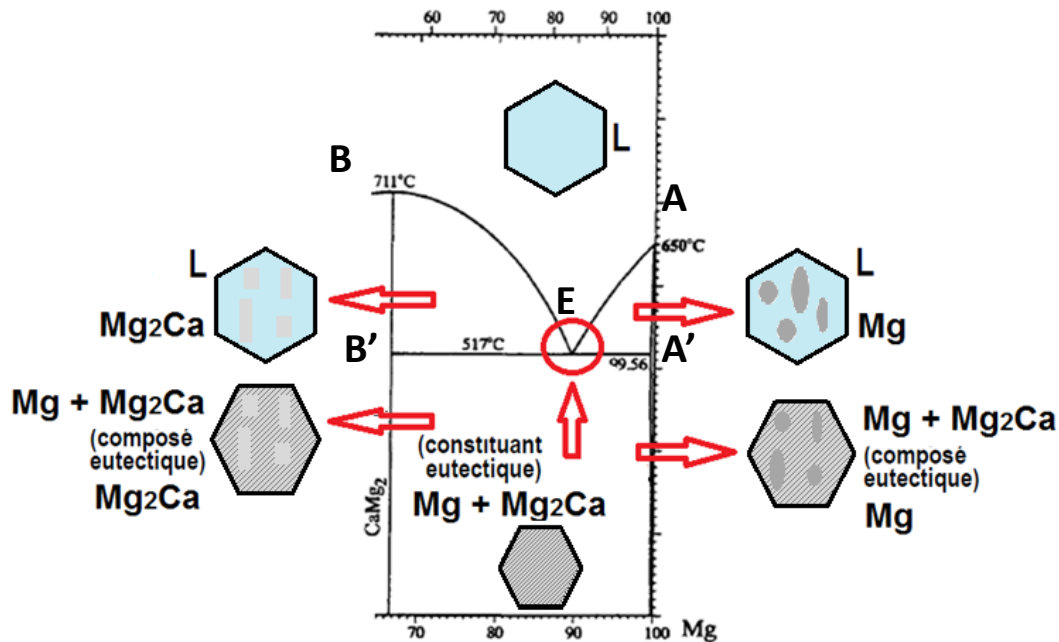


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase du système binaire Mg-Ca : zoom sur les concentrations atomiques en calcium entre 0 % et 33 %

- Si la composition en calcium est nulle, le matériau est composé de magnésium uniquement, aux impuretés près.
- Si la concentration en calcium est comprise entre 0 et 0,8% atomique, alors le calcium se dissout totalement dans le magnésium et la microstructure est composée uniquement d'une solution solide à base de magnésium raffiné, d'autant plus raffiné que l'on augmente le pourcentage de calcium.
- Si la concentration en calcium est comprise entre 0,8% et 10% atomique, lors du refroidissement du mélange porté en phase liquide L à haute température, le mélange passe par la courbe liquidus (AE) qui délimite le domaine L + Mg. Le mélange continue à se refroidir et le liquide s'appauvrit en Mg (il se forme du Mg primaire sous forme de dendrites arrondies) jusqu'à atteindre la ligne solidus (A'E) où se forme l'agrégat eutectique lamellaire E (qui est à base de Mg et de Mg_2Ca) en plus du Mg déjà formé. Le matériau continue de refroidir pour atteindre la température ambiante. La microstructure finale est composée de dendrites primaires à base de Mg et d'un agrégat eutectique lamellaire Mg + Mg_2Ca [38] [39] [40].
- Si la concentration en calcium est exactement de 10% atomique, lors du refroidissement du liquide L, le mélange va passer par le point eutectique E et former à ce moment là un agrégat eutectique qui est composée de Mg + Mg_2Ca sous forme lamellaire.

- Si la concentration en calcium est comprise entre 10% et 33% atomique, lors du refroidissement du liquide L à haute température, le mélange passe par la courbe liquidus (BE) qui délimite le domaine L + Mg₂Ca. Le mélange continue à se refroidir et le liquide s'appauvrit en Mg (il se forme du Mg₂Ca sous forme de dendrites facettées) jusqu'à atteindre la ligne solidus (B'E) où se forme l'agrégat eutectique lamellaire E (qui est à base de Mg et de Mg₂Ca) en plus du Mg₂Ca déjà formé. Le matériau continue de refroidir pour atteindre la température ambiante. La microstructure finale est composée de dendrites primaires Mg₂Ca et d'un agrégat eutectique lamellaire Mg + Mg₂Ca.
- Si la concentration en calcium est exactement de 33% atomique, lors du refroidissement du liquide L, le mélange passe par le point B et B' et forme uniquement du Mg₂Ca.

Les microstructures les plus courantes et étudiées dans la littérature sont celles composées de l'agrégat eutectique lamellaire Mg + Mg₂Ca et de dendrites primaires Mg ou Mg₂Ca (figure 1.4) avec des faibles teneurs en calcium (maximum 33% atomique). Les dendrites de Mg sont plutôt arrondies alors que les dendrites de Mg₂Ca sont facettées car leurs croissance se fait selon des directions particulières dues certainement aux énergies d'interfaces. Il est très difficile d'obtenir une microstructure purement eutectique ou purement Mg₂Ca car la concentration en calcium doit être très précisément celle décrite par le diagramme de phase (respectivement 33% atomique et 10% atomique). Les microstructures composées uniquement de magnésium sont en revanche aisées à obtenir.

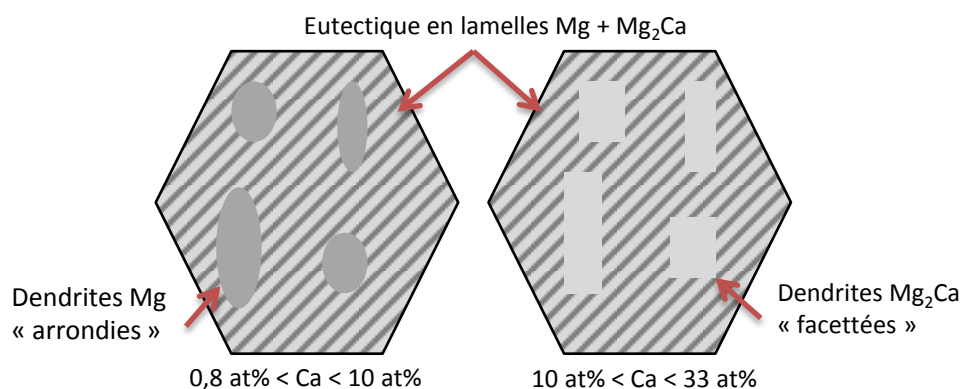


FIGURE 1.4 – Représentation schématique des deux types de microstructures obtenus comportant des dendrites et un composé eutectique

1.1.3.2 Techniques d'élaborations

Différentes techniques d'élaboration sont utilisées pour obtenir ces alliages Mg-Ca. Il est possible de les classer en deux grandes catégories : les techniques d'élaboration par voie liquide et les techniques par voie semi-solide (le métal est à l'état mi-solide, mi-liquide) [41] [42] [43].

En voie liquide Les techniques d'élaboration d'alliages ou de métaux purs par voie liquide sont parmi les plus utilisées car elles sont à la fois rapides, souples, performantes et avec des

chauffages adaptés à chaque matériaux (quelles que soient les techniques de chauffe comme le chauffage électrique, par arc, par induction...). Les possibilités de mise en forme sont également simplifiées car il suffit de couler ou d'injecter sous pression dans un moule. La technique de die casting (très répandue) est un procédé de moulage sous pression dédié à la fabrication de pièces métalliques en injectant ou en coulant un métal fondu à haute pression dans une matrice de moulage. Ces moules (ou cavités) sont réalisés dans de l'acier durci déjà usiné pour donner à la pièce, coulée sous pression, sa forme finale. Ce processus permet une très bonne reproductibilité lors de la fabrication des pièces et une grande flexibilité en terme de formes, de types de surfaces ou encore de texture sans pour autant nécessiter un traitement ultérieur. Cette technique est adaptée à la fabrication de pièces métalliques en grandes quantités. Ce procédé est généralement utilisé pour fabriquer des pièces en métaux et alliages non ferreux comme en aluminium, zinc, magnésium.

Il existe deux types de procédés "die casting" [43] : en chambre froide et en chambre chaude. Lors du procédé en chambre froide, le système actionne un piston hydraulique pour forcer le flux de métal fondu (se trouvant dans la chambre d'injection) à passer par le canal d'injection vers le moule froid. Après que le métal se soit solidifié, le piston retourne à sa position initiale permettant ainsi que la chambre d'injection se remplisse à nouveau de métal fondu pour remplir à nouveau le canal d'injection. Le moule va alors s'ouvrir et des tiges d'injection vont enlever la pièce de sa matrice. Le cycle de coulée peut être alors répété. Le procédé en chambre chaude est similaire. Dans ce cas, le piston d'injection et la chambre d'injection sont submergés dans le métal fondu. Le piston d'injection est tiré, permettant au métal fondu de remplir la chambre d'injection sans remplir le moule. Le piston force ensuite le métal fondu dans le canal d'injection pour remplir le moule et est maintenu sous pression jusqu'à la solidification de la pièce moulée. Le moule s'ouvre alors, la pièce moulée reste dans la matrice le temps que le piston recule à sa position initiale et que les résidus de métal liquide retournent dans le mélange initial. Les éjecteurs extraient ensuite la pièce moulée de sa matrice (figure 1.5).

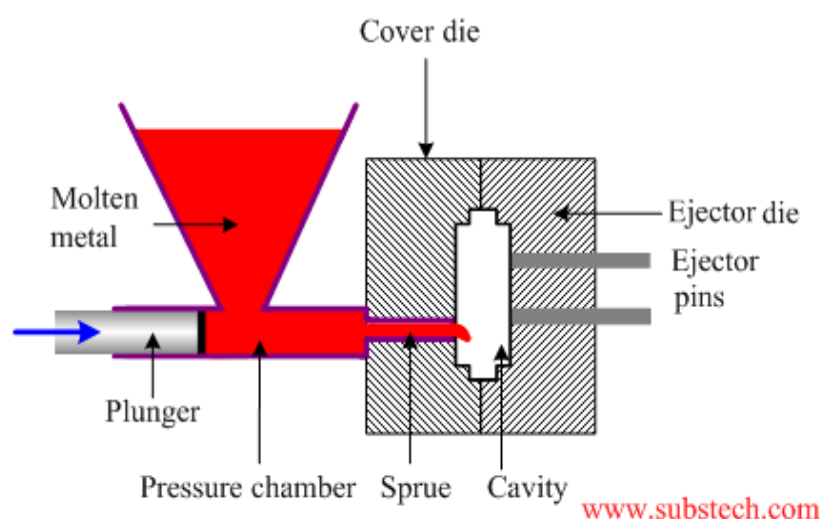


FIGURE 1.5 – Principe de l'élaboration d'alliages par die casting en voie liquide (chambre froide)

Pour l'élaboration d'alliages Mg-Ca, voire Mg-Ca-Zn, certains paramètres d'élaboration sont essentiels. Les alliages doivent être élaborés au delà de la température de fusion du magnésium (qui est l'élément majoritaire) ou avec un apport d'énergie suffisant pour atteindre la fusion du magnésium (c'est-à-dire 8,954 kJ/mol) dans une atmosphère neutre (argon ou $\text{CO}_2 + \text{SF}_6$) (tableau 1.4).

Propriétés	Magnésium (Mg)	Calcium (Ca)	Zinc (Zn)
Température de fusion (°C)	650	842	420
Température d'ébullition (°C)	1090	1484	907
Énergie de fusion (kJ/mol)	8,954	8,54	7,322

TABLE 1.4 – Températures caractéristiques des éléments Mg, Ca et Zn

Ces techniques d'élaboration et de mise en forme pour les alliages Mg-Ca présentent des avantages et des inconvénients résumés dans le tableau 1.5 :

Avantages	Inconvénients
Grandes et petites pièces	Coût de l'équipement et des outils élevés
Pièces complexes	Nettoyages réguliers nécessaires
Matériaux à hautes résistances	Vie de la filière limitée
Production à grande échelle	Longues durées de mise en œuvre
Faible coût du travail	Élaboration sous atmosphère neutre
Possible de recycler les déchets (refonte)	Possibles défauts dus aux gaz
Bons états de surface	Nettoyage complexe

TABLE 1.5 – Avantages et inconvénients des alliages réalisés par die casting

En voie semi-solide Les techniques d'élaboration d'alliages de magnésium par voie semi-solide (comme le thixoforming) [44] ont pour but de palier différents problèmes se produisant lors de la coulée des pièces : l'apparition de vides (porosités) lorsque le métal se solidifie et l'existence de tourbillons à l'arrière des obstacles présents dans les moules métalliques [45]. L'élaboration par voie semi-solide permet d'éviter ces différentes sources de porosités tout en gardant une bonne injectabilité du mélange métallique. On parle de voie semi solide lorsque le mélange métallique injectable comprend 45 à 55% de phase solide et de voie semi-liquide lorsque le mélange comprend 5 à 45% de phase solide. La formation des alliages et de leur microstructure est ensuite similaire aux procédés de type "die casting" : le mélange est injecté dans un moule métallique pour obtenir les pièces [46] [47].

Ces techniques sont adaptables selon la composition de l'alliage Mg-Ca recherchée. Une grande variété de formes, parfois complexes, est possible mais les formes les plus simples sont celles avec

le moins de défauts. L'élaboration d'alliages avec de grandes surfaces spécifiques est réalisable mais reste difficile et couteuse à cause des moules métalliques notamment.

1.1.4 Conclusions intermédiaires

Mis à part leurs applications dans le domaine des transports (automobile, aéronautique, aérospatiale) comme matériau de structures, le magnésium et ses alliages sont de bons candidats comme biomatériaux. Dans le cas des alliages implantables biodégradables comme les alliages Mg-Ca, le plus grand désavantage des alliages de magnésium (c'est-à-dire la faible résistance à la corrosion) devient un avantage [48] [49]. Cependant, leurs hauts taux de corrosion doivent être contrôlés en choisissant les bons éléments d'alliages, en maîtrisant les modifications en surface (protection par des couches passives) ou en contrôlant les paramètres intrinsèques liés à leur dégradation. Les techniques d'élaboration sont également essentielles car elles conditionnent leur structure et microstructure finale et donc leur sensibilité à la corrosion. Chaque milieu aqueux est spécifique (eaux, fluides corporels) et aura des conséquences particulières sur la dégradation de ces alliages.

La compréhension des différents phénomènes de corrosion associés au magnésium et à ses alliages passe par l'étude des différents modes de corrosion envisageables ainsi que des paramètres environnementaux et métallurgiques. Les mécanismes et les cinétiques de corrosion dépendent ainsi de nombreux facteurs. La section suivante présente l'état de nos connaissances des phénomènes de corrosion liés au magnésium et à ses alliages.

1.2 La corrosion du magnésium et de ses alliages

1.2.1 Généralités

Le magnésium est un métal très réactif et les problèmes liés à sa corrosion sont donc de grande importance, particulièrement dans l'industrie automobile et aéronautique. L'utilisation croissante d'alliages de magnésium comme matériaux de structure est due à leur faible densité et donc à un rapport résistance/poids intéressant pour alléger les pièces structurelles dans ces industries. Leurs bonnes capacités de mise en forme et d'élaboration par injection sous pression (die casting) permet également de nombreuses économies d'énergies et une très bonne industrialisation.

Néanmoins, les alliages de magnésium présentent des résistances à la corrosion moins bonnes que les autres matériaux de structure (moins bonnes que l'aluminium par exemple), ainsi leur usage reste limité [50]. Cette résistance à la corrosion est d'autant plus faible que les métaux contiennent des impuretés métalliques ou qu'ils sont exposés à un électrolyte agressif (par exemple contenant des ions chlorure Cl^-).

Généralement, le film d'oxyde en surface des alliages offre une protection aux agressions atmosphériques dans les différents environnements (ruraux, urbains, industriels ou marins). La résistance à la corrosion atmosphérique du magnésium et de ses alliages est meilleure que celles des aciers, même lors de l'exposition aux milieux marins [51] [52] [53] [54] [55] [56]. Le taux de corrosion des alliages de magnésium est compris entre celui de l'aluminium et celui des aciers.

Dans certains cas, les alliages de magnésium ont même une meilleure résistance à la corrosion que les alliages d'aluminium. Par exemple, l'alliage AZ91 (composition nominale 90-Mg 9-Al 1-Zn) présente une meilleure résistance à la corrosion dans un environnement contenant des ions chlorures que les aciers et l'aluminium [55] [56]. L'alliage AZ91E (de haute pureté, avec un peu de manganèse) présente quant à lui une résistance à la corrosion dans l'eau de mer 10 à 100 fois supérieure que celle de l'alliage de pureté standard et meilleure voire égale à celle des alliages d'aluminium 380 ou de certains aciers [57] [58] [59].

Dans la plupart des cas, la corrosion du magnésium et de ses alliages s'initie à partir des phénomènes de corrosion localisée, peu profonde et répandue. La morphologie de ces phénomènes dépend de la chimie des alliages et des conditions environnementales. Par exemple, la corrosion atmosphérique est uniforme dans l'environnement industriel alors qu'elle est plutôt localisée lorsque les alliages sont immergés en solution. Turnold *et.al.* [60] ont montré que la corrosion du magnésium commercialement pur est plutôt transgranulaire alors que la corrosion des alliages est plutôt uniforme. De la même façon, Makar et Kruger [50] ont établi que la corrosion du magnésium pur était non uniforme alors que l'alliage AZ61E était attaqué de manière plus uniforme. De même, les alliages rapidement solidifiés sont attaqués de manière plus uniforme que les alliages conventionnels [50].

Les alliages de magnésium ont une faible résistance à la corrosion car ils présentent des phénomènes de corrosion galvanique internes dus à des phases secondaires ou à des impuretés [61] [62]. Le film quasi passif d'hydroxyde présent en surface n'est également pas aussi stable que celui des aciers inoxydables ou des alliages d'aluminium. Cette passivité limitée ne permet qu'une faible résistance aux piqûres. Les premiers alliages de magnésium présentaient une faible résistance en atmosphère humide à cause d'impuretés telles que le fer, le nickel ou le cuivre. Ces impuretés agissent comme des cathodes dans un environnement agressif et créent des micro cellules galvaniques avec la matrice anodique en magnésium [2]. Les alliages à haute pureté ont été développés récemment pour répondre à cette problématique et ainsi améliorer la résistance à la corrosion en milieu marin par exemple [3]. Plusieurs formes de corrosion sont possibles et sont décrites dans les prochains paragraphes.

1.2.2 Les différents types de corrosion

Parmi les différents types de corrosion existants, seulement certains sont à envisager avec le magnésium et ses alliages.

1.2.2.1 La corrosion galvanique

Les alliages de magnésium sont très sensibles à la corrosion galvanique. Ce type de corrosion est souvent observé comme une très importante corrosion localisée du magnésium proche d'une cathode [1]. La cathode peut être externe comme un métal en contact avec l'alliage de magnésium ou interne comme une seconde phase de potentiel électrochimique différent du magnésium ou bien des impuretés. Ces deux types de corrosion galvanique sont représentés sur la figure 1.6.

Les métaux comme le nickel, le fer ou le cuivre qui ont un potentiel électrochimique beaucoup plus noble que le magnésium constituent des cathodes très efficaces et peuvent causer une sévère

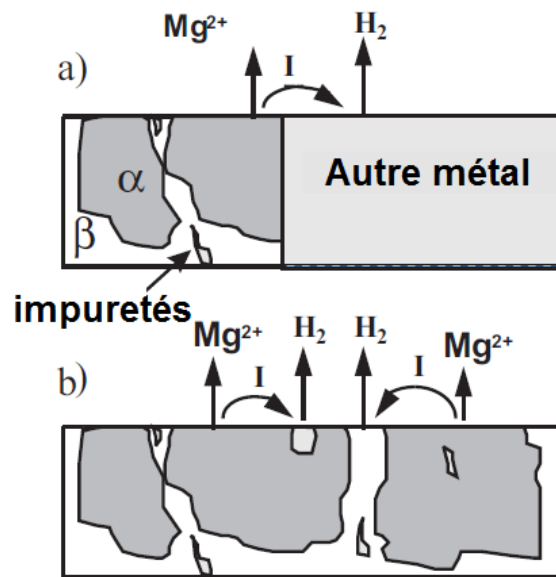


FIGURE 1.6 – Corrosion galvanique a) externe b) interne

corrosion galvanique lors de leurs couplages avec le magnésium [1]. D'autres métaux comme l'aluminium ou le zinc sont plus proches, en terme de potentiel électrochimique, du magnésium et constituent des cathodes moins efficaces et causeront moins de dommages. Le magnésium de haute pureté est aussi réactif que le magnésium de pureté commerciale quand il s'agit de couplage avec d'autres métaux. Le taux de corrosion s'accroît lorsque le milieu est plus conducteur, lorsque la différence de potentiel entre les métaux (anode et cathode) est plus importante, lorsque le rapport de surface entre cathode et anode est favorable ($S_{Anode}/S_{Cathode} > 1$) et lorsque l'anode et la cathode sont au plus proche [63].

1.2.2.2 La corrosion intergranulaire

Les alliages de magnésium sont immunisés contre la corrosion intergranulaire [53]. La corrosion ne pénètre pas aux joints de grains [62] car les joints de grains sont invariablement cathodiques tout comme les grains [3] [53]. La corrosion tend à se concentrer dans des zones proches des joints de grains et rend possible la décohésion d'une partie de l'alliage qui peut se détacher.

1.2.2.3 La corrosion localisée

Le magnésium est naturellement passif et permet la corrosion localisée sous forme de piqûres dès son potentiel d'équilibre électrochimique atteint dans un environnement non oxydant contenant notamment des chlorures [60]. Les phénomènes de corrosion dans des solutions neutres ou alcalines prennent la forme de piqûres [63], de même que dans les solutions contenant des métaux lourds [1]. Les attaques sous forme de crevasses ne sont pas possibles car les alliages de magnésium ne sont pas sensibles aux différences de concentration en oxygène [53] [63]. La corrosion filiforme est due quant à elle à une cellule de corrosion qui se déplace à la surface du métal (la

tête étant une anode et la queue une cathode). Cette corrosion filiforme opère en dessous des revêtements de protection et des couches anodisées [64]. Sans couche passive ou de revêtement, la corrosion filiforme n'est pas possible [56].

1.2.2.4 La corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion est principalement transgranulaire et est localisé le long des joints de grains. Il s'agit du résultat de la précipitation de plusieurs éléments entre eux pour former une nouvelle phase [2] [53] qui fragilise la structure. La formation de MgH_2 peut également fragiliser les alliages et les rendre d'autant plus sensibles à la corrosion [53]. L'ajout d'éléments d'alliages comme l'aluminium ou le zinc favorise ce type de corrosion [63] [65] [66] [67] alors que l'ajout d'étain semble le limiter [62]. Dans une solution alcaline ($pH=10$), les alliages de magnésium semblent très résistants à la corrosion sous contrainte alors qu'ils y sont plutôt sensibles dans une solution neutre ou une solution chargée en ions chlorures [63].

1.2.2.5 La fatigue corrosion

Ce type de corrosion des alliages de magnésium est peu décrit dans la littérature. Speidel *et.al.* [68] ont montré que des craquelures (fissures en surface) de fatigue se propagent dans un mode mixte transgranulaire - intergranulaire et que la croissance de ces craquelures est accélérée par les mêmes environnements agressifs que ceux qui aggravent la corrosion sous contrainte (solutions contenant des chlorures...).

1.2.2.6 La corrosion à chaud

À des températures élevées, le taux d'oxydation est directement proportionnel au temps ce qui indique l'absence de protection du film d'oxyde de surface. En élevant la température, le taux d'oxydation augmente également. Les éléments d'alliages les plus courants comme l'aluminium et le zinc augmentent également ce taux d'oxydation alors que le cérium et le lanthane auront plutôt l'effet inverse [63].

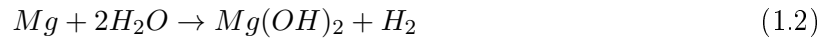
1.2.3 Cinétiques et mécanismes des réactions

La corrosion du magnésium et de ses alliages est gouvernée par les réactions de corrosion de chaque constituant. Lorsqu'un alliage contient des constituants particulièrement sensibles dans un environnement particulier, alors cet alliage a une faible résistance à la corrosion dans cet environnement. Les réactions liées au magnésium pur permettent de comprendre les phénomènes de corrosion de ses alliages.

La dissolution du magnésium dans un environnement aqueux consiste en une réaction électrochimique avec l'eau pour produire de l'hydroxyde de magnésium et du gaz H_2 .

Le magnésium est insensible à l'oxygène lorsque la corrosion aqueuse opère [53] [61] [69] alors que la présence d'oxygène est un facteur important à prendre en compte avec les problématiques de corrosion atmosphérique [63]. En environnement aqueux, la corrosion implique le couplage micro-galvanique entre des zones anodiques et des zones cathodiques [70].

Réaction générale :



Cette réaction peut être exprimée comme la somme de plusieurs réactions [53]

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Formation des produits de corrosion :



La réaction anodique implique certainement une étape intermédiaire qui produit le cation monovalent Mg^+ qui a une très courte durée de vie [61] [63] et se transforme rapidement en cation bivalent Mg^{2+} . Le processus de réduction de l'eau et de l'oxygène dissous et le potentiel électrochimique de la partie cathodique du matériau jouent un rôle important dans la corrosion du magnésium. Un potentiel électrochimique même très faible augmente le taux de corrosion [63]. Les alliages de magnésium n'ont pas tous été étudiés en corrosion mais il est raisonnable de dire que les réactions de corrosion des alliages sont similaires à celles du magnésium pur. Par exemple, Song *et.al.* [71] [72] ont démontré que dans le cas de la dissolution anodique d'alliages Mg-Al-Zn, le magnésium est le principal composant à se dissoudre en solution alors que l'aluminium se dissout à peine et le zinc pas du tout. Cela suppose que dans le cas des alliages de magnésium, les réactions citées précédemment sont principalement responsables de la corrosion. Cependant, les éléments d'alliages ont aussi un effet sur ces réactions de corrosion.

Le magnésium a le potentiel le plus faible parmi les métaux les plus usités en ingénierie comme l'illustre la figure 1.7 et le tableau 1.6. A température ambiante le couple (Mg/ Mg^{2+}) a un potentiel électrochimique standard de -2,37 V/ENH [1] [3] [53] [62] pour un barreau de magnésium immergé dans une solution contenant des cations bivalents Mg^{2+} (par exemple une eau minérale).

Le potentiel de corrosion du magnésium est généralement -1,7 V/ENH dans une solution contenant des chlorures. Le potentiel de corrosion dépend de la solution dans laquelle est plongé le magnésium. La différence entre le potentiel standard théorique et le potentiel de corrosion réel est attribué à la formation d'un film en surface de $Mg(OH)_2$, voire de MgO [53] [62] [73] [74]. Ces films en surface peuvent contenir aussi des chlorures car ils sont aussi présents en solution [75]. A des pH élevés (au delà de $pH = 9$), un film supplémentaire composé exclusivement de $Mg(OH)_2$ se forme au dessus du film passif déjà existant [76]. Ce film d'hydroxyde de magnésium agit comme une protection supplémentaire. La formation de ce film est décrite par le diagramme de Pourbaix illustré sur la figure 1.8.

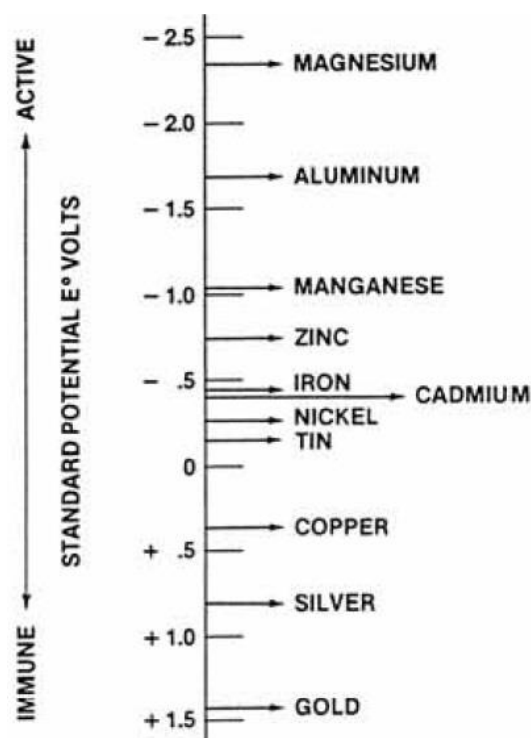


FIGURE 1.7 – Potentiels standards des différents métaux (en V/ENH) [1][2][3][4]

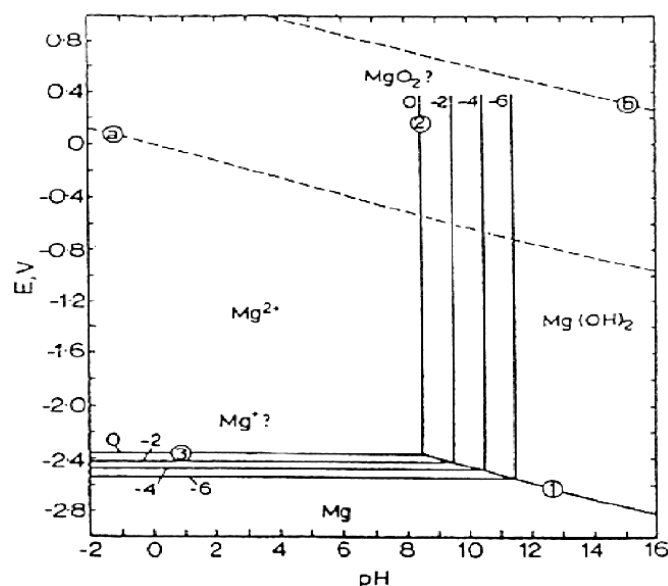


FIGURE 1.8 – Diagramme de Pourbaix du magnésium à température ambiante. Réactions (1) $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$; (2) $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{MgO}$; (3) $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$

Les diagrammes de Pourbaix n'incluant aucunes données thermodynamiques, Perrault [77] a développé un diagramme potentiel-pH incluant les données concernant le cation monovalent

Métaux	Potentiel de corrosion (V/ENH)
Magnésium	-1,73
Alliages de Mg	-1,67
Aciers doux (plaqués au Zn)	-1,14
Zinc	-1,05
Aciers doux (plaqués au Cd)	-0,86
Aluminium	-0,85
Al-12%Si	-0,83
Aciers doux	-0,78
Fonte	-0,73
Plomb	-0,55
Etain	-0,50
Aciers 316	-0,43
Laiton	-0,33
Cuivre	-0,22
Nickel	-0,14
Aciers inox	-0,13
Argent	-0,05
Or	+0,18

TABLE 1.6 – Potentiels de corrosion des métaux et alliages communs dans une solution contenant des chlorures à 25 °C

Mg^+ et l'hydrure de magnésium MgH_2 . Perrault a donc conclu que le magnésium n'était pas stable dans un environnement aqueux. Plusieurs réactions ont lieu simultanément à la surface du magnésium selon son état de surface. Song *et al.* [78] ont montré que sur une surface dépourvue de film passif, les cations monovalents Mg^+ sont impliqués dans le processus de corrosion. Le magnésium solide est en premier lieu oxydé sous forme Mg^+ puis ces cations réagissent avec l'eau pour former Mg^{2+} . Il n'y a pas de preuve de ce fonctionnement sur une surface pourvue d'une film passif au préalable. Ces phénomènes sont résumés sur le diagramme de Perrault-Pourbaix du magnésium sur la figure 1.9.

Dans beaucoup de cas, la corrosion dépend des caractéristiques de la surface du matériau [53]. Cependant, la nature du film passif en surface du magnésium n'est pas encore bien comprise [1]. Il est supposé être cristallin et principalement composé de $Mg(OH)_2$ pour certains auteurs [1] [79] [63] alors que d'autres pensent qu'il est composé à la fois de $Mg(OH)_2$ et de MgO selon le potentiel d'électrode et le pH de la solution [80]. Huber *et al.* [74] [81] pensent que le film initialement en MgO est rapidement remplacé lentement par l'hydroxyde plus stable et le film d'oxyde est éventuellement hydraté. Quant aux alliages de magnésium contenant de l'aluminium, du zinc ou du manganèse, une analyse du film passif formé dans l'atmosphère a montré que le film s'enrichit en cet élément secondaire (aluminium, zinc ou manganèse) [63]. Des analyses de surface ont montré que sur un alliage Mg-Al, le film passif a une structure en couche composée de MgO /oxyde Mg-Al/alliage Mg-Al avec la couche d'oxyde riche en magnésium qui devient moins épaisse en augmentant le pourcentage d'aluminium [50] [61].

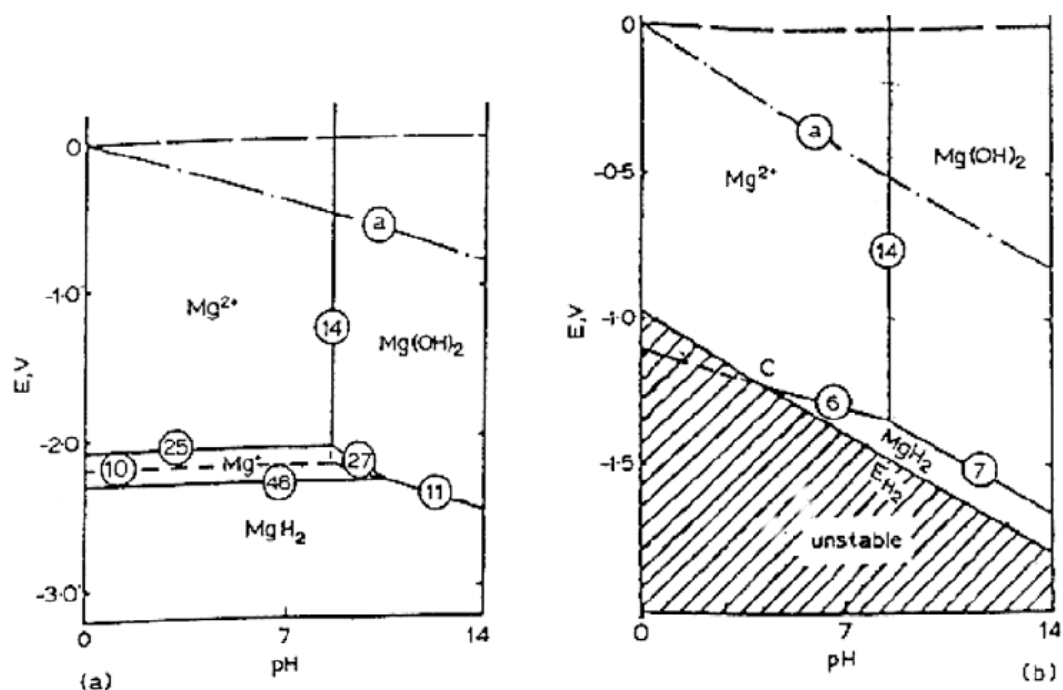


FIGURE 1.9 – Diagramme de Perrault-Pourbaix du magnésium à température ambiante. (a) Équilibre dans le système Mg-H₂O en présence de molécules de H₂ (b) Domaines de stabilité des composés de magnésium dans l'eau lors de l'application d'un potentiel de 1 V/ENH. Réactions : (6) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; (7) $\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; (10) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$; (11) $\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$; (14) $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$; (25) $\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$; (27) $\text{Mg}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{e}^-$; (28) $\text{Mg}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$; (48) $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{H}_2 + \text{e}^-$.

Les phénomènes de corrosion ne dépendent pas uniquement de l'état de surface de l'alliage mais aussi de l'environnement corrosif dans lequel il se trouve. Ils dépendent également des paramètres d'élaboration de ces alliages

1.2.4 Les facteurs métallurgiques qui influencent la corrosion

Les phénomènes de corrosion du magnésium et de ses alliages dépendent à la fois de l'environnement dans lesquels ils se trouvent mais aussi des facteurs métallurgiques liés à leur élaboration. La résistance à la corrosion dépend des éléments d'alliages, des impuretés, des phases et des microstructures. Le contrôle des procédés d'élaboration métallurgiques permet d'optimiser la résistance à la corrosion de ces alliages ou au contraire d'augmenter les taux de corrosion.

1.2.4.1 Les impuretés

Les impuretés présentes dans les alliages ont des influences différentes sur la corrosion du magnésium. Certaines sont bénéfiques et améliorent la résistance à la corrosion, d'autres n'ont

pas d'influence vérifiée et d'autres enfin détériorent la résistance à la corrosion. Hanawalt *et al.* [79] ont étudié l'influence de plusieurs éléments d'impureté sur la tenue des alliages de magnésium dans l'eau salée. Ils ont montré que le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt détériorent la résistance à la corrosion à des concentrations faibles (moins de 0,2 % en poids), que l'argent, le calcium et le zinc ont une influence moins importante pour des concentrations entre 0,5% et 5% en poids et que d'autres éléments comme l'aluminium, l'étain, le cadmium, le manganèse ou le silicium ont une faible influence sur le taux de corrosion, voire inexistante pour des concentrations au delà de 5% en poids.

D'autres études [51] [57] [82] ont confirmé que la pureté du métal influe grandement sur la résistance à la corrosion. Le taux de corrosion s'accroît rapidement lorsqu'on augmente la concentration en éléments contaminants (Fe, Ni ou Cu) [83]. La présence de ces éléments est aggravante pour la résistance à la corrosion à cause de leur faible solubilité en solution solide qui fait de ces ajouts des zones cathodiques [1] [84]. Pour chaque élément, il existe une limite de tolérance [1] [63] à partir de laquelle le taux de corrosion s'accroît rapidement comme illustré sur la figure 1.10. Dans certains cas, bien que les impuretés présentes soient en-dessous de leur limite de tolérance, le taux de corrosion peut varier plus largement selon le processus d'élaboration de l'alliage [62]. Par exemple, en augmentant la vitesse de solidification, on peut augmenter la limite de tolérance en impuretés en nickel mais pas celles en fer et en cuivre [53].

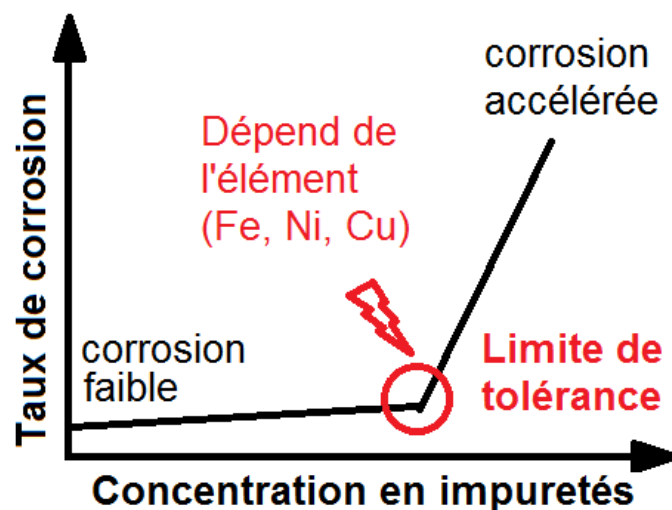


FIGURE 1.10 – Influence de la concentration en impuretés sur le taux de corrosion : limites de tolérance

Les mécanismes influençant les limites de tolérance sont liés à la solubilité des impuretés dans les alliages. Quand ces limites sont dépassées, les impuretés ségrègent et peuvent servir de catalyseur aux attaques électrochimiques [85]. Cependant, Hanawalt *et al.* [57] n'ont pas réussi à établir de lien entre l'amplitude de la limite de tolérance et la solubilité des impuretés dans le magnésium liquide ou solide. Ils ont observé que la corrosion démarrait en des centres localisés et que les impuretés supposées avoir atteint leurs limites de tolérance étaient dispersées sous forme de fines particules dans les matériaux [62] [79]. Malgré cela, Bushrod [86] a démontré qu'il n'y

avait pas de preuves que les centres de corrosion observés au microscope étaient des particules d'impuretés de nature cathodique. Les alliages de magnésium sont en réalité suffisamment actifs pour causer le regroupement de particules d'impuretés en surface et générer une corrosion micro-galvanique efficace.

Le contrôle du taux d'impureté dans les alliages de magnésium [57] [87] [88] est un moyen d'améliorer la résistance à la corrosion ou au contraire de le dégrader selon les applications. Le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt sont les quatre éléments qui sont capables de dégrader de manière significative la résistance à la corrosion. Leurs limites de tolérance sont différentes et les mécanismes de corrosion dans lesquels ils sont impliqués ne sont probablement pas identiques.

1.2.4.2 Les éléments d'alliages

La composition des alliages de magnésium est aussi importante car chaque élément peut permettre l'apparition de phases et de précipités spécifiques avec des réactivités spécifiques (zones anodiques ou cathodiques). Parmi les plus utilisés, on peut citer le zirconium, l'aluminium, le zinc ou encore le calcium. D'autres éléments moins usités comme le silicium, l'yttrium, le lithium, le phosphore ou encore certaines terres rares sont également possibles.

- Les alliages contenant du zirconium sont généralement résistants à la corrosion dans des solutions salines et sont relativement insensibles au fer et au nickel. Les impuretés de fer et de nickel précipitent avec le zirconium avant le processus d'élaboration. Ces précipités ne sont pas solubles dans le matériau [62] au cours du processus d'élaboration. Les alliages de magnésium contenant du zirconium (pour son effet de raffinement des grains) sont donc généralement très purs car les impuretés (Fe, Ni) ont toutes précipitées avec le zirconium [54] et ont été extraites des alliages.
- L'aluminium se présente sous différentes formes lorsque il est allié au magnésium : en partie en solution solide et en partie sous la forme $Mg_{17}Al_{12}$ le long des joints de grains comme une phase continue ou comme constituant d'une structure lamellaire [89]. Dans certains cas, des particules de Mg_2Al_3 (Mg_5Al_8) sont également détectées [90]. L'alliage de l'aluminium avec le magnésium augmente généralement la résistance à la corrosion. L'ajout d'aluminium au delà de 4% en poids améliore la résistance à la corrosion jusqu'à des ajouts d'environ 9% en poids (pas de nette amélioration au delà) [63] [70]. Cette amélioration de la résistance à la corrosion est due à la précipitation de la phase secondaire et l'altération de la composition du film passif d'hydroxyde (qui s'enrichit en aluminium) [56] [63]. Les ajouts d'aluminium peuvent être également nocifs dans la mesure où ils diminuent la limite de tolérance du fer de 170 ppm à environ 20 ppm en poids [62]. Cette tendance est directement proportionnelle à la concentration de l'ajout d'aluminium et semble être due à l'apparition d'une phase passive composée de fer et d'aluminium durant la solidification.
- Les ajouts de zinc peuvent augmenter les limites de tolérance et réduire les effets des impuretés lorsque la limite est dépassée (Ni, Mn) dès un ajout de 1% en poids [57] [63]. Les ajouts de zinc jusqu'à 3% en poids permettent de raffiner les grains des alliages de

magnésium et forment des précipités intermétalliques (en plus de se dissoudre en solution solide dans la matrice de magnésium) qui vont rendre les alliages plus nobles et donc plus résistants à la corrosion [55].

- Le calcium est utilisé en combinaison avec le magnésium pour développer des alliages biocompatibles. Le calcium étant encore moins noble que le magnésium (respectivement $E_{standard.Mg}^0 = -2,34$ V et $E_{standard.Ca}^0 = -2,87$ V), il va accélérer les taux de corrosion. Des faibles ajouts vont raffiner la microstructure de la matrice de magnésium (même au delà de la solubilité du calcium dans le magnésium, c'est à dire 0,8 % en poids) jusqu'à 4% de calcium en poids [91]. Lorsque la concentration en calcium augmente au delà de la limite de solubilité, la concentration en intermétallique Mg_2Ca augmente également, menant à la formation d'une grande zone cathodique (phase Mg_2Ca) et d'une petite zone anodique (phase Mg). La formation de cette cellule galvanique augmente de taux de corrosion ainsi que les dégagements d'hydrogène [22] [92]. Le ratio entre les phases (c'est à dire la composition de l'alliage) contrôle le taux de corrosion de ces alliages et ainsi l'alcalinisation du milieu corrosif par les cations bivalents Mg^{2+} et Ca^{2+} . L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ se forme à des pH élevés (plus élevés que l'hydroxyde de magnésium) et ne permet pas de stabiliser le film passif protecteur dans la mesure où il se dissocie facilement au contact de l'eau. Les faibles ajouts en calcium sont donc efficaces pour diminuer la réactivité de ce type d'alliages alors que des ajouts plus importants (au delà de 4%) augmentent leur taux de corrosion.

1.2.4.3 Le rôle des phases et de la microstructure

Les différentes phases en présence ont un rôle important sur la corrosion des alliages de magnésium. Les différents éléments d'alliages (principalement Al, Mn, Ca, Zn) influent sur la résistance à la corrosion dès qu'ils ont formé une phase secondaire avec le magnésium.

A des teneurs en aluminium élevées comme c'est le cas dans l'alliage AZ91, la phase secondaire $Mg_{17}Al_{12}$ est en proportion non négligeable [55]. Cette phase secondaire précipite le long des joints de grains et est cathodique par rapport à la matrice en magnésium [56]. Elle est moins réactive que le magnésium ou l'aluminium seuls et agit comme une barrière à la corrosion dans des environnements salins par rapport à la matrice de magnésium plus sensible [56] [93]. La répartition de cette phase détermine la résistance à la corrosion des alliages Mg-Al car elle est recouverte d'un film passif protecteur à sa surface [93]. D'autres recherches suggèrent que la présence du composé $Mg_{17}Al_{12}$ est néfaste [94] pour la résistance à la corrosion car les alliages Mg-Al étant très susceptibles à la corrosion galvanique, ce composé peut stimuler la corrosion micro-galvanique dans ces alliages [54]. Song et *al.* [71] [72] ont réalisé des courbes de polarisation des phases primaires et secondaires de ces alliages dans une solution d'eau salée à 1 M de NaCl et ont observé que la phase primaire présente un potentiel de piqure plus proche de son potentiel de corrosion (environ 15 mV) que celui de la phase secondaire (environ 200 mV). Ils ont également

observé que la phase secondaire présente des réactions cathodiques plus actives que la phase primaire mais que son taux de dissolution reste plus faible. Ces observations les ont mené à conclure que la phase secondaire est plus stable en solution bien que la phase en question agit comme une cathode. La phase secondaire se présente à la fois comme une barrière à la corrosion et comme une cathode active capable de stimuler la corrosion galvanique selon le ratio entre les phases primaires et secondaires. Pour de faibles concentrations en phase secondaire le taux de corrosion de la phase primaire va augmenter par corrosion galvanique et si la phase secondaire est très présente, elle agit comme barrière anodique en inhibant les réactions de corrosion.

La formation de précipités peut également avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion comme les précipités riches en fer (intermétallique FeAl) qui présentent un caractère fortement cathodique [95], ou encore les précipités AlMn et Mg₂Pb [56] [70]. D'autres précipités comme Mg₂Si ne semblent pas avoir d'influence [70].

Song et *al.* [72] suggèrent également que, dans les alliages AZ91, la phase primaire et la phase eutectique ayant des concentrations en aluminium différentes, leur réactivité électrochimique est différente. Ils peuvent chacun former des cellules galvaniques avec la phase secondaire. Selon les ratios entre les phases, soit les grains de la phase primaire sont dissous de manière préférentielle ou soit les précipités secondaires sont exposés à cause de la dissolution de l'eutectique primaire.

Les paramètres microstructuraux tels que la taille des grains ou la distribution des phases jouent un rôle déterminant sur le comportement à la corrosion [96]. De récentes études [90] [88] ont montré que des phases cathodiques, fines et réparties uniformément ont l'effet le plus néfaste sur la résistance à la corrosion des alliages de magnésium. Song et *al.* [71] [72] ont observé que les techniques d'élaboration (températures, refroidissements, atmosphères) influent sur la résistance à la corrosion au travers de la microstructure.

La porosité des alliages entre également en compte, car les alliages développent des surfaces actives plus ou moins importantes et plus active. De plus, à l'intérieur des pores et micropores, les processus électrochimiques génèrent des produits de corrosion capables d'obstruer les pores et ainsi de les transformer en cellules de corrosion auto catalytiques. Ces cellules de corrosion produisent de la corrosion localisée et peuvent causer de gros dommages. Également, les pores, dus à des impuretés ou à des défauts, sont souvent sièges de réactions de corrosion privilégiées. Une faible densité de pores ouvertes est donc préférable pour augmenter la résistance à la corrosion.

Les alliages rapidement solidifiés [97] [98] permettent d'obtenir des microstructures plus raffinées avec une microstructure la plus fine proche de la surface de trempe. En effet, la solidification rapide accroît les limites de solubilité [53], permettant aux éléments nocifs de se répartir de manière plus homogène et donc en des endroits moins critiques. Il est aussi possible de réaliser des verres métalliques ou des phases n'étant pas à l'équilibre (cristallines, quasi cristallines ou non cristallines) ou encore de raffiner également la taille des particules intermétalliques.

1.2.5 Les facteurs environnementaux

Un matériau particulier peut avoir une résistance à la corrosion élevée dans un environnement spécifique et une résistance à la corrosion très faible dans un autre milieu. Les alliages de magnésium sont généralement stables dans les solutions basiques alors qu'ils sont fortement attaqués dans des solutions acides ou neutres. Il existe peu d'environnements qui sont naturellement inertes pour les alliages de magnésium.

1.2.5.1 Les solutions

Les solutions sont plus ou moins corrosives selon leurs concentrations en éléments dissous, leurs agitations ou encore leurs températures [99]. Par exemple, l'eau pure et froide n'attaque que faiblement les alliages de magnésium car elle permet l'apparition d'un film passif continu d'hydroxyde ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) à la surface du matériau, partiellement soluble [62].

L'oxygène dissous n'influe pas sur la corrosion du magnésium et de ses alliages [1] alors que d'autres paramètres peuvent être aggravants comme les solutions contenant des chlorures, les solutions salines ou encore les eaux saturées avec du CO_2 [63]. Le magnésium est aussi très résistant dans les solutions dont le pH excède 10,5 car ce pH correspond à la saturation $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en solution et permet l'apparition d'un film d'hydroxyde [53] [62]. Au delà de l'ébullition les solutions alcalines peuvent être très légèrement agressives et sont donc diluées (environ 10 %) pour être utilisées comme agent nettoyant à hautes températures [1]. Les effets des impuretés et du milieu corrosif sont largement contrebalancés par la formation du film passif à ces pH élevés $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [63]. Les ions chlorures attaquent rapidement le magnésium dans des solutions à pH neutre [53] [62] [63] et le taux de corrosion augmente d'autant plus que la concentration en ions chlorures augmente [60]. Les ions chlorures sont susceptibles de rompre localement le film passif et de générer de la corrosion par piqûres [99]. Par leurs actions, les ions chlorures vont rendre la surface du magnésium plus active et accélérer les réactions électrochimiques de dissolution du magnésium.

Les ions fluorures forment avec le magnésium le composé insoluble MgF_2 et n'attaquent pas le magnésium [63], bien au contraire, ils inhibent les processus de corrosion (formation d'un film passif insoluble de MgF_2) [100] [86]. Les nitrates, les sulfates et les phosphates attaquent également le magnésium mais pas autant que les chlorures. Les solutions contenant des silicates, des fluorures, des phosphates et des dichromates sont moins corrosives que celles contenant des ions Cl^- , Br^- , NO_2^- et SO_4^{2-} [62]. Dans l'eau pure, les solutions alcalines, fluorées, silicatées ou carbonatées, les taux de corrosion sont très faibles alors que dans les solutions contenant des ions Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} ou ClO_4^- le taux de corrosion peut être rapidement très élevé [60]. Les solutions acides sont susceptibles d'attaquer rapidement le magnésium (sauf les acides chromique et fluorhydrique) [1] [53] [63].

1.2.5.2 L'atmosphère

Les attaques dues à une atmosphère humide sont superficielles [99]. En revanche, si la surface est contaminée par des particules cathodiques, alors la surface est vite attaquée. Si la surface

n'est pas protégée, un film d'oxyde vient rapidement se former en surface du matériau agressé [1] [99].

L'humidité est un élément important à prendre en compte dans la mesure où la vapeur d'eau peut augmenter les taux de corrosion de façon significative dès 90% d'humidité [1] [63] [101]. Un fin film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme, qui est le principal produit de corrosion. Certains composés après leurs points de rosée et s'ils sont humides, peuvent causer de la corrosion sévère comme le chlore, l'iode ou le brome.

1.2.5.3 L'hydrodynamique

La vitesse du flux de la solution est critique dans la mesure où le flux peut altérer le film d'hydroxyde protecteur [63]. Il est possible d'augmenter le taux de corrosion en augmentant l'agitation d'une solution ou par un autre moyen susceptible d'altérer le film passif. Le pH risque d'être modifié localement et de favoriser la corrosion [62].

1.2.6 Conclusions intermédiaires

Le magnésium et ses alliages sont des métaux légers, avec de bonnes propriétés mécaniques qui en font des matériaux de structures intéressants. Ils présentent aussi des propriétés de résistance à la corrosion qui limitent leur utilisation comme matériaux de structures mais en font de bons candidats comme biomatériaux. Les études sur la corrosion et la biodégradation du magnésium et de ses alliages sont de plus en plus nombreuses, décrivant les facteurs impactants, les applications pratiques en fonction des différents milieux. De nouvelles applications et de nouveaux design voient le jour régulièrement pour répondre aux nouvelles problématiques et permettent de maîtriser leur dégradation.

La section suivante présente l'état des connaissances des mécanismes de dissolution d'alliages Mg-Ca dans des solutions aqueuses.

1.3 La dissolution anodique des alliages Mg-Ca

Le processus de dissolution anodique d'alliages Mg-Ca est un processus novateur qui permet de dissoudre un alliage Mg-Ca dans une solution aqueuse de manière contrôlée afin de relarguer des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution. Ce relargage permet d'accroître de manière significative la concentration en solution de ces cations métalliques bivalents et ainsi d'augmenter la dureté de la solution. Pour comprendre les mécanismes de dissolution de ces alliages dans l'eau, il est nécessaire de comprendre les équilibres et les mécanismes liés à leur dissolution ainsi que l'équilibre calco-carbonique d'une solution aqueuse.

1.3.1 La minéralisation d'une eau

La composition chimique d'une eau détermine sa qualité et ses propriétés. Cette composition spécifique est acquise lors du processus naturel de minéralisation au cours duquel l'eau passe au contact des roches et des sols. C'est cette minéralité de l'eau qui la rend potable et lui donne ses

propriétés chimiques. Une eau peut être agressive et avoir tendance à dissoudre les matériaux qui la contiennent ou alors être incrustante, c'est à dire former voire déposer des précipités tels que les carbonates de calcium ou de magnésium [102] [103].

Des éléments fondamentaux sont toujours présents dans une eau naturelle, quelle que soit son origine, en raison de leur abondance dans les sols ou dans l'atmosphère [104] [105]. Ces éléments sont composés d'eau pure H_2O , de protons (H^+), d'ions hydroxydes (OH^-), de calcium (Ca^{2+}), de bicarbonate (HCO_3^-) et de carbonate (CO_3^{2-}). D'autres éléments caractéristiques définissent la nature de l'eau. Il s'agit du magnésium (Mg^{2+}), du sodium (Na^+), du potassium (K^+), du chlorure (Cl^-), du sulfate (SO_4^{2-}) et du nitrate (NO_3^-). Tous ces ions contribuent à la minéralité d'une eau. Il est possible d'estimer la minéralisation d'une eau par la mesure de sa conductivité ionique [104].

La minéralisation peut être obtenue naturellement au cours du parcours naturel de l'eau ou par différentes méthodes comme par la dissolution de sels métalliques tels que $MgCl_2$ ou $CaCl_2$ ou encore par des processus chimiques comme la dissolution anodique [106] [107]. Dans une eau minéralisée, la vitesse de corrosion augmente car la conductivité du milieu augmente (proportionnellement aux concentrations ioniques) et la résistivité due à l'eau pure diminue. Lorsqu'un alliage ou un métal est plongé dans un électrolyte, il peut se trouver dans plusieurs états [102] [108]. Il peut être dans un état de corrosion localisée (piqûres) ou généralisée (dissolution anodique). Les atomes du métal quittent alors le réseau cristallin sous forme d'ions et se retrouvent en solution [105]. Il peut être aussi immunisé et les atomes du métal ne peuvent pas quitter le réseau. Il peut être également passif avec un film d'oxyde protecteur en surface qui sert d'interface métal-électrolyte et protège partiellement le métal.

La tenue à la corrosion (et donc à la dissolution) dépend fortement de l'électrolyte dans lequel les alliages sont plongés. Ainsi, selon la composition de l'électrolyte, les matériaux sont plus ou moins sensibles à la corrosion et peuvent former certains précipités solides de manière préférentielle dans l'électrolyte liquide.

1.3.2 Équilibres carboniques et calco-carboniques

Une solution aqueuse idéalement à l'équilibre est une solution qui n'est ni agressive, ni entartrante. Cette propriété dépend des teneurs en éléments fondamentaux et en éléments caractéristiques qui eux-mêmes constituent la minéralité de cette même solution [104] [105]. Cet équilibre est modifié en continu par la dissolution naturelle de CO_2 (qui permet d'obtenir ces différentes formes en solution) mais aussi par la dureté de l'eau. Le gaz carbonique CO_2 présent dans l'air existe aussi dans presque toutes les eaux dans lesquelles il se dissout. Il peut exister sous trois formes dissoutes en solution aqueuse [109] [104] :

- L'acide carbonique (H_2CO_3)
- L'ion hydrogénocarbonate (ou bicarbonate) (HCO_3^-)

- L'ion carbonate (CO_3^{2-})

Ces trois formes chimiques se retrouvent dans différentes proportions dans l'eau selon le pH. En effet, la concentration en protons H^+ conditionne la prépondérance de chacune de ces espèces en solution. Dans l'eau pure, la dissolution du CO_2 obéit à la loi de Henry (ce n'est pas le cas dans de l'eau naturelle), c'est à dire que la quantité de gaz susceptible de se dissoudre et de rester stable en solution est proportionnelle à la pression partielle du gaz dans l'atmosphère. On peut décrire les réactions chimiques telles que :

Auprotolyse de l'eau



avec (à T_{amb})

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (1.7)$$

et

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (1.8)$$

Dissociation de l'anhydride carbonique



avec

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1.11)$$



avec

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.13)$$

Avec K_1 et K_2 les constantes réactionnelles de dissociation des composés du CO_2

Les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} peuvent réagir avec ces composés et décaler ces équilibres en fonction de la minéralisation de l'eau, d'autant plus si cette eau est très minérale. En fonction de l'acidité de la solution, certaines formes du H_2CO_3 sont prédominantes, comme le décrit la figure 1.11. Lorsque l'eau va acquérir sa minéralité au cours de son parcours naturel ou par minéralisation assistée, les équilibres chimiques vont être modifiés. Le bicarbonate va notamment précipiter sous forme de carbonate de calcium ou de magnésium et une certaine quantité de CO_2 libre permettrait d'inhiber la réaction de précipitation en rééquilibrant les réactions. On peut schématiser ces réactions par la figure 1.12.

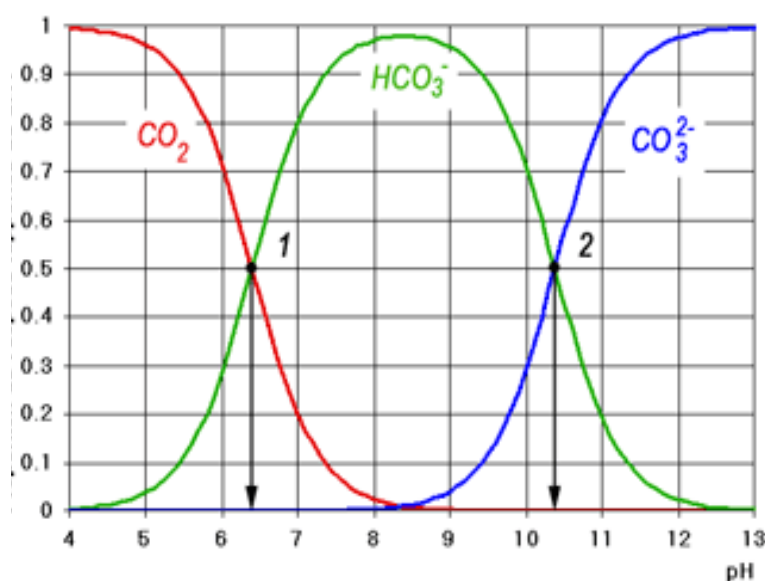


FIGURE 1.11 – Pourcentages et répartition des formes de l'acide carbonique selon le pH de la solution

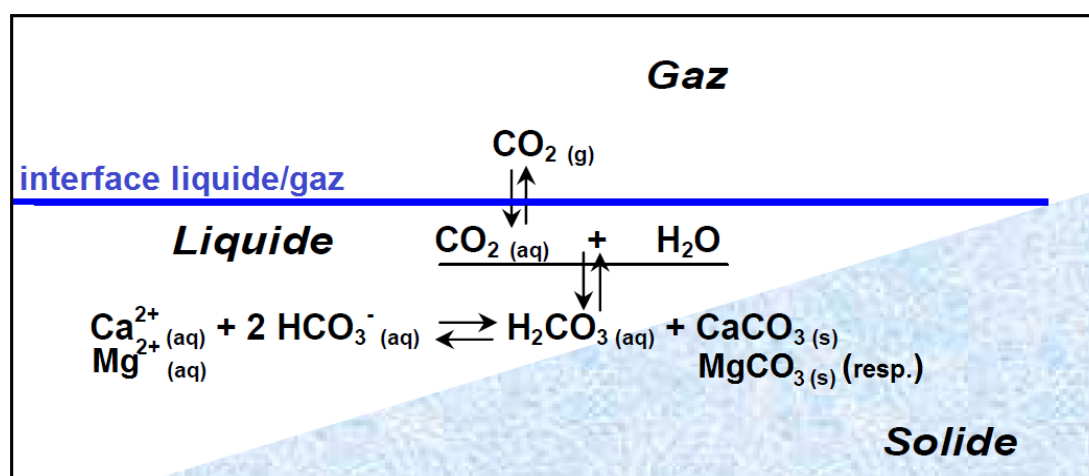


FIGURE 1.12 – Bilan des réactions liées à l'équilibre calco-carbonique

La précipitation du carbonate de calcium (respectivement de magnésium) [110] [103] se fait par une première étape de germination hétérogène ou homogène puis par une seconde étape de croissance. L'apparition de germes peut avoir lieu au voisinage d'une surface solide métallique ou autre. Il s'agit de la germination hétérogène. L'apparition de germes peut aussi avoir lieu directement dans l'eau sans le contact d'une surface spécifique. Il s'agit alors de la germination homogène. Dans ce dernier cas, les ions calcium (respectivement magnésium) et les ions carbonates vont réagir pour donner du carbonate de calcium CaCO_3 (respectivement de magnésium MgCO_3). Au voisinage des zones cathodiques et anodiques va se créer un déséquilibre en attirant respectivement les anions (carbonates) et les cations (magnésium et calcium) en faisant ainsi

respectivement diminuer ou augmenter le pH localement. Le tartre CaCO_3 peut alors précipiter sous le double effet des réactions radicalaires décrites précédemment et de l'alcalinisation locale de la solution au voisinage des zones anodiques.

Comme l'ont indiqué Legrand et Poirier [108] [111], il faut distinguer les éléments fondamentaux et les éléments caractéristiques de l'eau. La concentration de ces éléments permet d'établir la relation de neutralité électrique de l'eau ainsi que la relation permettant d'établir la force ionique de l'eau. D'après les relations 1.9, 1.10 et 1.12 citées précédemment, le pH est directement relié aux concentrations des ions carbonates de telle sorte que :

$$[H^+] = K_1 \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} \quad (1.14)$$

$$H = pK_1 + \log[HCO_3^-] - \log[H_2CO_3] \quad (1.15)$$



$$K_s = [\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] \quad (1.17)$$

avec K_s le produit de solubilité

En combinant 1.17 et 1.12, on obtient :

$$K_2 = \frac{[H^+]K_s}{[\text{Ca}^{2+}][HCO_3^-]} \quad (1.18)$$

D'où l'expression du pH :

$$pH = pK_2 - pK_s - \log[HCO_3^-] - \log[\text{Ca}^{2+}] \quad (1.19)$$

avec pK_2 et pK_s dépendant de la température et estimés à l'aide de polynômes du troisième degré développés par Pierre Mouchet [104] [106] avec T la température (degrés Celsius).

$$pK_2 = -328.10^{-9}T^3 + 135,5.10^{-6}T^2 - 15,04.10^{-3}T + 10,627 \quad (1.20)$$

$$pK_s = 444.10^{-9}T^3 + 1,003.10^{-6}T^2 + 1410^{-3}T + 8,022 \quad (1.21)$$

Grâce à l'équation 1.19, il est possible de décrire le comportement d'une eau [112] en comparant sa valeur de pH à la valeur de pH_s , c'est à dire sa valeur de pH d'équilibre qui délimite la limite de pH des domaines agressifs et entartrants (incrustants) de l'eau. Si le pH_s est supérieur au pH alors l'eau sera agressive et sera en mesure de dissoudre le CaCO_3 du fait de sa sous saturation. Si le pH_s est inférieur à la valeur du pH alors l'eau sera entartrante et provoquera la précipitation du CaCO_3 du fait de la sursaturation de cet élément. Enfin, une eau équilibrée sera indifférente à la présence du CaCO_3 si son pH est égal au pH_s (cas idéal). On peut représenter graphiquement cette limite pour une eau spécifique et à une température donnée comme sur la figure 1.13.

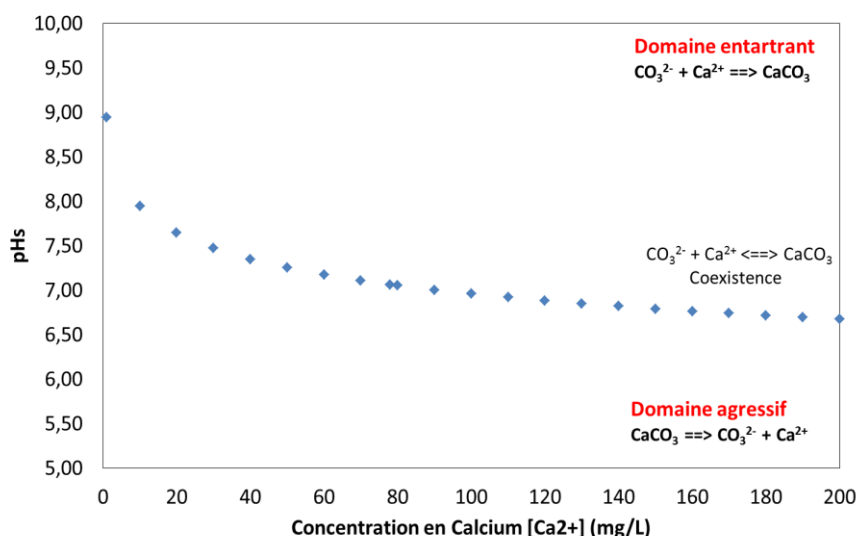


FIGURE 1.13 – Diagramme de stabilité de l'eau à 20°C dans l'eau d'Evian estimé grâce aux constantes de réactions des équilibres calco-carboniques, les concentrations ioniques de l'eau et les polynômes de Mouchet. Représentation du pH d'équilibre en fonction de la concentration en ions Ca^{2+}

La formule donnée par l'équation 1.19 est utilisable dans les eaux pures et nécessite une correction pour être valable dans les eaux naturelles et minéralisées. La force ionique due aux ions présents dans les eaux naturelles permet d'intégrer à cette équation leur minéralisation réelle [113] [114]. L'expression de la force ionique s'écrit :

$$\mu = 0,5 \sum_i C_i V_i^2 \quad (1.22)$$

avec C_i la concentration de l'ion i (mol/L) et V_i la valence de l'ion

$$\epsilon = \frac{\mu}{1 + 1,4\sqrt{\mu}} \quad (1.23)$$

ϵ est un terme correctif de la force ionique permettant d'inclure la minéralisation réelle de la solution.

On peut alors reformuler l'équation (8) telle que :

$$pH_{reel} = pK'_2 - pK'_s \quad (1.24)$$

$$pH_{reel} = pK_2 - pK_s - \log[HCO_3^-] - \log[Ca^{2+}] + 2\epsilon \quad (1.25)$$

avec

$$pK'_2 = pK_2 - 2\epsilon \quad (1.26)$$

$$pK'_s = pK_s - 4\epsilon \quad (1.27)$$

On peut également considérer que le titre alcalimétrique complet (TAC) (qui mesure la somme des métaux alcalins en solution ainsi que des carbonates et bicarbonates) est dû essentiellement aux hydrogénocarbonates donc $\log[HCO_3^-]$ est équivalent à $\log(\text{TAC})$ [113]. Il est possible de représenter la limite pH_s à température ambiante pour toutes les eaux existantes dont on connaît la composition chimique en fonction de la teneur en ions calcium $[Ca^{2+}]$.

Les équilibres carbonique et calco-carbonique influent sur les mécanismes de dissolution des alliages Mg-Ca. En effet, les ions naturellement présents en solution ainsi que ceux potentiellement dissous peuvent former des précipités en solution et ainsi modifier la minéralité de l'eau au cours du temps. La modification de la solution électrolytique change les cinétiques électrochimiques de dissolution.

1.3.3 La cinétique électrochimique

1.3.3.1 Le passage du courant dans une solution

A l'interface électrode-solution se produit naturellement un échange de charges électriques grâce à des réactions électrochimiques. Il est possible de rendre compte du le passage du courant entre l'anode et la cathode par une équation d'oxydo-réduction dans laquelle l'oxydation d'un réducteur (anode) fournit des électrons qui sont consommés par réduction de la cathode. Cette réaction est représentée telle que [108][103] :



Les transports de charge en solution sont assurés par la combinaison de trois phénomènes [102][115][116] :

- La convection, assurée généralement par l'agitation de la solution, est globalement neutre car elle transporte autant de charges positives que négatives. Elle ne contribue pas directement au passage du courant mais plutôt à l'homogénéisation de la solution et ainsi limite les gradients de concentration.

- La migration, due à l'action d'un champ électrique naturel ou artificiel, permet aux ions en solution d'acquies une vitesse limite. Les anions sont attirés par le pôle positif et les cations par le pôle négatif. Le déplacement des ions crée un flux de charges entre les deux pôles et génère un courant électrique. Comme tous les ions n'ont pas la même vitesse, les plus petits vont plus vite que les plus gros et, à nombre égal, transportent plus le courant. Exception faite si certains ions sont en très grande concentration en solution, ce sont eux qui auront la plus grande contribution à la création d'un courant.
- La diffusion est due à l'appauvrissement ou à l'accumulation d'espèces au voisinage d'une électrode (à cause de migrations et de précipitations). L'apparition d'un gradient de concentration au voisinage d'une électrode crée une couche de diffusion entre l'électrode et la solution dans laquelle le flux de matière est égal au flux de matière formée ou consommée à l'électrode.

1.3.3.2 Le mécanisme de réaction électrochimique

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel de repos donné par la loi de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log[C] \quad (1.28)$$

avec n la valence des ions métalliques considérés et C la concentration en ions métalliques dans la solution.

Dans le cas du magnésium, du calcium et du Mg_2Ca (le composé intermétallique du système Mg-Ca), ce potentiel standard vaut respectivement $-2,34 V_{ENH}$, $-2,87 V_{ENH}$ et $-2,54 V_{ENH}$ [117]. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur ou inférieur au potentiel d'équilibre, le système n'est plus au repos et un transfert de charge se produit entre la solution et l'électrode.

Il est possible de déterminer le sens de la réaction grâce aux demi-réactions :



et à l'affinité :

$$A = nF(E - E_{eq}) \quad (1.30)$$

Si $E > E_{eq}$ il se produit une réaction d'oxydation et si $E < E_{eq}$ il se produit une réaction de réduction. C'est à dire qu'en augmentant le potentiel d'électrode on augmente le potentiel du métal par rapport à celui de la solution et cela provoque le passage d'électrons vers le métal (oxydation du métal) et inversement cela provoque la réduction du métal en diminuant le potentiel d'électrode. Les différents domaines sont représentés sur la figure 1.14.

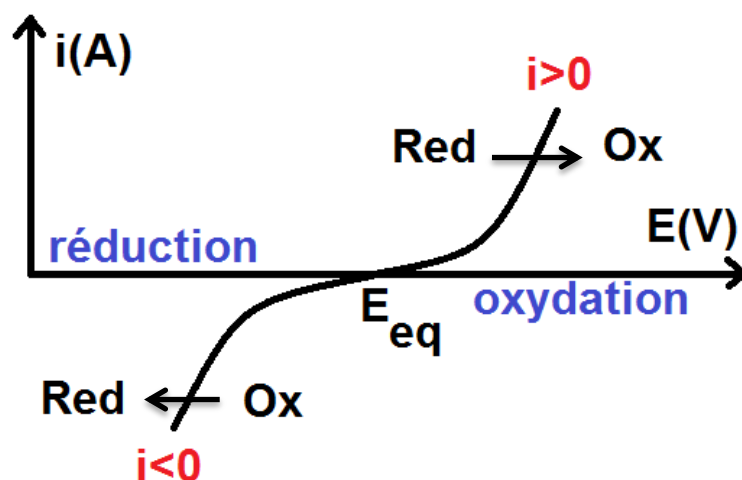


FIGURE 1.14 – Courbe intensité-potentiel détaillant les zones d’oxydation et de réduction selon le potentiel d’électrode

L’établissement d’une différence de potentiel entre une solution et une électrode correspond à l’accumulation de charges à l’interface des deux milieux. Dans le modèle de la double couche électrochimique, on considère que les ions forment en solution un plan parallèle à l’électrode. Il existe une zone proche de l’électrode dans laquelle le potentiel passe de celui du métal V_M au potentiel de la solution V_S . Cette double couche est de l’ordre de quelques dimensions moléculaires et est le siège du transfert de charge. Le champ électrique y est très important puisque les différences de potentiel sont de l’ordre du volt sur quelques nanomètres, ce qui génère d’importantes contraintes électriques. On peut distinguer deux cas, celui où l’électrode trempe dans une solution électrolytique inactive et celui où l’électrode est parcourue par un courant [115] [116].

Dans le cas où la solution est électro-inactive, les cations métalliques dont est constituée l’électrode ont tendance à passer en solution d’une zone plus concentrée vers une zone moins concentrée. Ces cations abandonnent leurs électrons dans le métal ce qui le charge négativement et attire des cations présents en solution. Il se crée un condensateur électrique à l’interface et génère une différence de potentiel (c’est le modèle de la couche compacte d’Helmholtz). Les cations qui avaient tendance à s’éloigner de la surface du métal avec l’agitation thermique restent attirés par l’électrode chargée négativement comme les autres cations présents en solution. Finalement, en s’éloignant de l’électrode, la charge diminue jusqu’à atteindre une valeur constante en solution (c’est le modèle de la couche diffuse de Gouy-Chapman). Ces deux modèles constituent le modèle de la double-couche électrochimique [102].

Si l’électrode métallique est parcourue par un courant, lorsque ce courant arrive au métal la charge du condensateur tend à disparaître et les cations métalliques tendent à s’éloigner de la surface de l’électrode. Il s’agit de l’oxydation de l’électrode selon la demi réaction



Si au contraire le courant part de l'électrode métallique, les cations métalliques ne peuvent plus s'éloigner et tendent à être réduits selon la demi réaction



Le passage du courant au travers d'une électrode métallique comme une réaction d'oxydoréduction est résumée par une réaction d'oxydo-réduction.

1.3.3.3 L'électrolyse et les lois de Faraday

Une réaction électrochimique est une transformation chimique qui implique un transfert de charge entre une électrode et un électrolyte. D'après les lois de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance réagissent, une charge électrique proportionnelle passe au travers de l'interface électrode-électrolyte. Lorsqu'un courant continu est appliqué à un milieu ionisé (électrolyte), ces composés se décomposent suivant les réactions d'oxydo-réduction du système (figure 1.15). Par exemple, il y a un dégagement d'hydrogène à la borne négative et un dégagement d'oxygène à la borne positive. C'est la solution aqueuse qui est décomposée : elle capte des électrons à la borne négative et en cède à la borne positive. On peut écrire ces réactions telles que [118] :



à la borne négative



à la borne positive

Soit globalement



si les ions H^{+} et OH^{-} se neutralisent en agitant la solution.

Lorsque les électrodes sont capables de réagir avec la solution et les ions présents, il est possible de dissoudre l'électrode positive et limiter les dégagements d'hydrogène en agitant la solution (pour l'homogénéiser). Faraday a effectué des travaux sur l'électrolyse [119] et a démontré au travers de deux lois quantitatives que lors d'une application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un électrolyte, le passage d'un courant et des réactions chimiques s'opèrent aux deux interfaces de contact électrode-électrolyte. Ces réactions peuvent générer des dégagements gazeux, des dépôts de substances, la dissolution des électrodes ou encore la formation de nouveaux précipités [111] [120].

La première loi de Faraday relie la quantité d'un corps produit à l'électrode à la quantité de courant qui traverse l'ensemble du circuit telle que $F = N_A e$ avec $N_A = 6,022.10^{23}$ électrons/mol et $e = 1,602.10^{-19}$ C/e⁻. Cela permet d'estimer la valeur de la constante de Faraday F , telle que $F = 96485$ C/mol

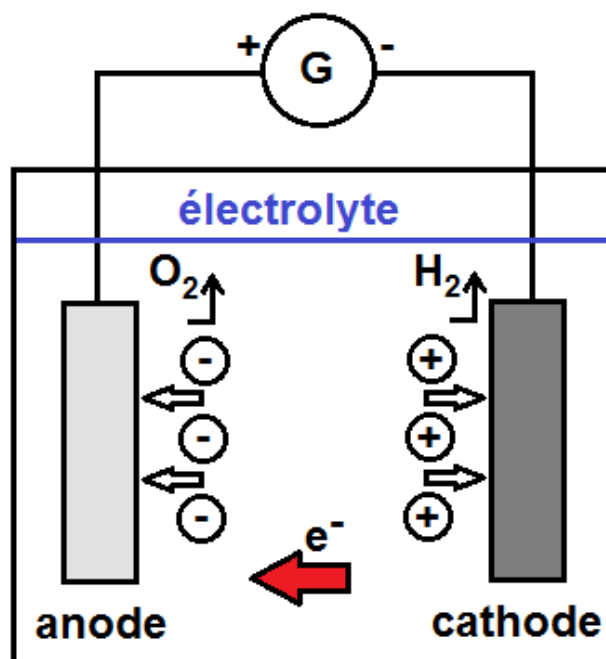


FIGURE 1.15 – Principe de l'électrolyse : une réaction électrochimique résultant d'une différence de potentiel appliquée aux électrodes

La seconde loi de Faraday relie la masse de produit formée à une électrode avec la charge telle que :

$$m = \frac{M.Q}{n.F} \quad (1.36)$$

$$m = \frac{M.I.t}{n.F} \quad (1.37)$$

Il est possible de développer cette formule telle que :

$$m = \frac{M.U.G.S.t}{n.F.d_{WE.CE}} \quad (1.38)$$

avec m la masse de produit formée à l'électrode, M la masse molaire, Q la charge électrique ($I.t$), n le nombre de moles d'électrons par mole de produit formé, F la constante de Faraday, U la différence de potentiel entre les deux électrodes, G la conductivité de l'électrolyte, S la surface du matériau, t le temps en secondes et $d_{WE.CE}$ la distance entre les électrodes de travail.

Grâce à la formule développée de la seconde loi de Faraday, on peut extraire les paramètres qui influent sur les cinétiques de dissolution anodique des métaux dans une solution aqueuse [121]. D'autres paramètres doivent être également pris en compte comme le volume de l'électrolyte

ou sa température. Ces paramètres supplémentaires vont influencer sur les cinétiques en décalant certains équilibres liés à l'équilibre calco-carbonique. En effet, un volume d'électrolyte moins important va permettre de concentrer d'autant plus rapidement les cations dissous en solution et une température plus importante va favoriser la précipitation des carbonates.

1.3.4 Conclusions intermédiaires

La dissolution anodique des alliages Mg-Ca passe par la compréhension des mécanismes et des cinétiques électrochimiques ainsi que des réactions d'oxydoréduction. Ces mécanismes réactionnels dépendent des équilibres calco-carboniques des eaux étudiées. Ainsi la minéralisation d'une eau par dissolution anodique d'alliages Mg-Ca est un processus complexe qui dépend de nombreux paramètres. Certains de ces paramètres sont directement liés à la seconde loi de Faraday et d'autres sont reliés aux équilibres chimiques eux mêmes.

1.4 Bilan

Le magnésium et ses alliages sont utilisés comme matériaux de structures car ils présentent un très bon rapport poids/performances mécaniques qui en font de bons candidats pour l'allègement des structures. Néanmoins, leurs utilisations sont limitées à cause de leurs faibles résistances à la corrosion.

Cependant il est possible de transformer cet inconvénient en avantage dans le domaine des biomatériaux. Le contrôle du taux de corrosion de ces nouveaux matériaux est un enjeu important. L'ajout d'éléments d'alliages biocompatible ainsi que l'architecture de ces alliages sont des premières réponses au contrôle des taux de dégradation. Le calcium et le zinc sont des candidats intéressants comme éléments d'alliages avec le magnésium. Les techniques d'élaboration ainsi que les différents facteurs environnementaux et métallurgiques sont des éléments importants à prendre en compte pour concevoir des alliages aux taux de corrosion contrôlés.

La compréhension des mécanismes de corrosion ainsi que des équilibres réactionnels impliqués dans ces processus est essentielle pour contrôler ces taux de dégradation. Les réactions d'oxydoréduction mises en jeu ainsi que l'équilibre chimique des électrolytes étudiés va permettre de gérer la dégradation de ces alliages et les teneurs en cations métalliques dissous en solution. La dissolution anodique des métaux est une technique parmi d'autres capable de dissoudre un alliage en solution.

La dissolution des alliages Mg-Ca dans des environnement biologique (Solution de Hank ou solution corporelle simulée) est largement décrite dans la littérature alors qu'elle est très peu étudiée dans l'eau minérale. En effet, ces alliages sont étudiés principalement pour leur intérêt comme prothèses biorésorbables mais très peu pour le traitement de l'eau. Les travaux présentés dans ce manuscrit approfondissent la compréhension de la dissolution des alliages Mg-Ca dans l'eau en vue d'un enrichissement des concentrations en cations Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Sommaire

2.1	Matériaux	41
2.1.1	Les granules de magnésium métallique	42
2.1.2	Les granules de calcium métallique	42
2.1.3	Les alliages réalisés par die casting	42
2.2	Étude des microstructures	45
2.2.1	Polissage des échantillons	45
2.2.2	Microscope électronique à balayage	46
2.2.3	Diffraction des rayons X	48
2.2.4	Tomographie aux rayons X	49
2.3	Élaboration des alliages : compaction de grains métalliques à chaud	53
2.3.1	Le procédé	53
2.3.2	Contrôle des alliages	56
2.3.3	Rôle de la pression de compaction	59
2.3.4	Élaboration d'alliages poreux	60
2.4	Études chimiques et électrochimiques	61
2.4.1	Les eaux utilisées	61
2.4.2	Mesures avec un potentiostat	63
2.4.3	La dissolution anodique d'un métal dans l'eau	65
2.4.4	Mesures de la dureté totale par dosage complexométrique	65
2.4.5	Mesures par chromatographie ionique	67
2.5	Bilan	70

2.1 Matériaux

Les alliages Mg-Ca étudiés au cours de ce projet ont été élaborés par différentes techniques : par compaction de granules métalliques (voie semi solide) et par die casting (voie liquide). Ces matériaux ont ensuite été caractérisés par différentes techniques afin de contrôler leur microstructure et leur dissolution ionique dans l'eau minérale.

2.1.1 Les granules de magnésium métallique

Le magnésium utilisé se présente sous forme de copeaux métalliques de pureté 99,8 % (Alfa Aesar, magnesium granules, -12+50 mesh). Les granules ont été observées au microscope électronique à balayage et caractérisées par diffraction des rayons X (observations sur les figures 2.1 et 2.2). Il n'y a pas d'oxydes de magnésium MgO ou d'hydroxydes de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en surface d'après le diffractogramme et seulement du magnésium pur Mg (pics DRX indexés en rouge). Les copeaux font environ 1 mm de largeur, 1 mm d'épaisseur et environ 5 mm de longueur.

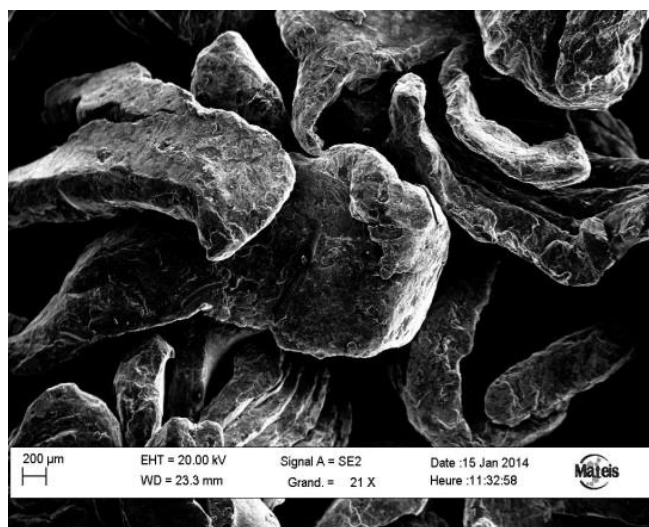


FIGURE 2.1 – Image MEB de granules de magnésium commerciales

2.1.2 Les granules de calcium métallique

Le calcium utilisé se présente sous forme de granules métalliques (Alfa Aesar, calcium granules, redistilled, -6 mesh). Les granules sont pures à 99,5 %. Les granules ont été observées au microscope électronique à balayage et caractérisées par diffraction des rayons X (observations sur les figures 2.3 et 2.4). Il y a des hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pics DRX indexés en vert) en surface des granules qui protègent les matériaux en réponse aux agressions de son environnement. En revanche il n'y a pas d'oxyde de calcium CaO (pics DRX indexés en bleu). Il y a aussi la présence de calcium métallique seul (pics DRX indexés en rouge). Les granules ont un diamètre médian de 35 µm.

2.1.3 Les alliages réalisés par die casting

Le laboratoire MATEIS n'étant pas équipé pour produire des alliages par die casting en atmosphère neutre, nous avons dû chercher une fonderie capable de produire des alliages Mg-Ca et Mg-Ca-Zn. Peu de fonderie travaillent sur ce type d'alliages à tel point qu'il a été difficile de s'en procurer. Néanmoins, il a été possible de produire quelques lingots de ces alliages à Kitech en Corée du sud dont voici le tableau récapitulatif 2.1 (pourcentages en poids) :

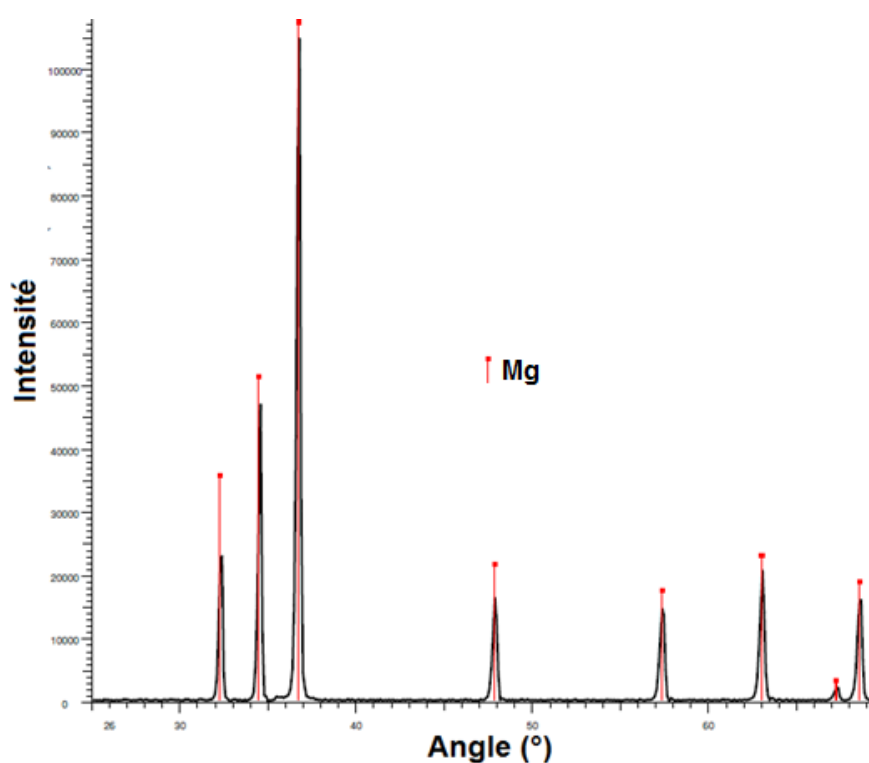


FIGURE 2.2 – Diffractogramme de copeaux de magnésium métalliques

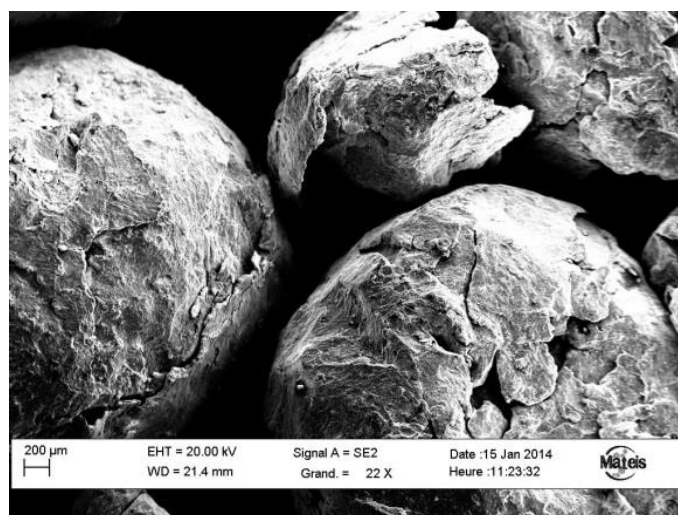


FIGURE 2.3 – Image MEB de granules de calcium commerciales

Les paramètres d'élaboration sont les suivants :

- Température du four à résistance électrique : 720 °C (consigne)
- Température du mélange métallique en fusion : 685 à 690 °C
- Durée de mélange à fusion : 30 à 40 minutes

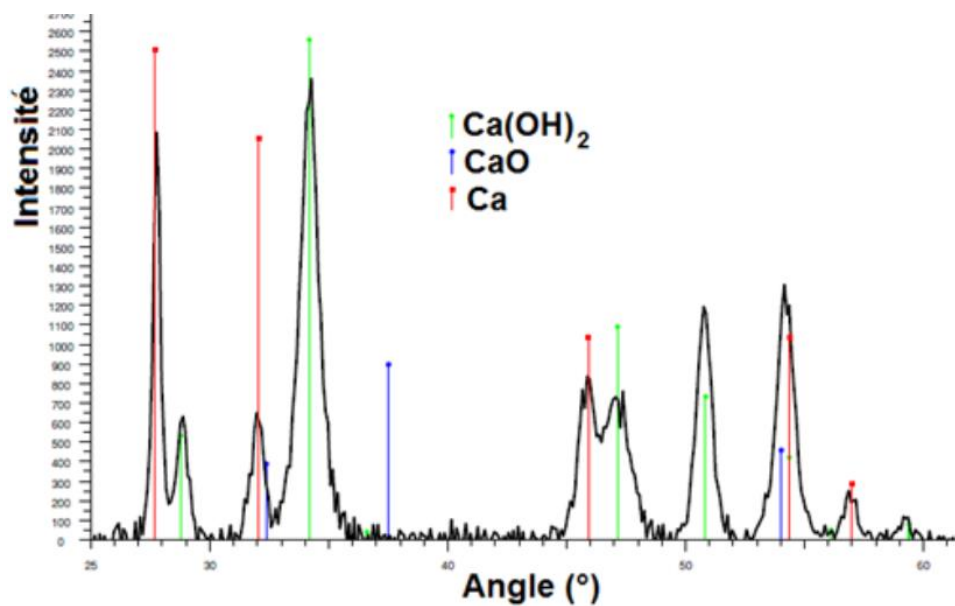


FIGURE 2.4 – Diffractogramme de granules de calcium métalliques

Désignation	Pourcentage massique Mg	Pourcentage massique Ca	Pourcentage massique Zn
Mg-9Ca	91	9	0
Mg-12Ca	88	12	0
Mg-18,4Ca	81,6	18,4	0
Mg-24Ca	76	24	0
Mg-30Ca	70	30	0
Mg-9Ca-1Zn	90	9	1
Mg-9Ca-2Zn	89	9	2
Mg-9Ca-3Zn	88	9	3
Mg-9Ca-5Zn	86	9	5
Mg-24Ca-1Zn	75	24	1
Mg-24Ca-2Zn	74	24	2
Mg-24Ca-3Zn	73	24	3
Mg-24Ca-5Zn	71	24	5

TABLE 2.1 – Liste des alliages Mg-Ca fabriqués par Kitech en pourcentages pondéraux

- Température de coulée : 685 à 690 °C
- Température du moule lors de la coulée : 200 °C (préchauffé)
- Dimensions du moule : 90 mm de largeur par 40 mm de profondeur par 150 mm de longueur
- Atmosphère neutre (non spécifiée)

2.2 Étude des microstructures

2.2.1 Polissage des échantillons

Le protocole a été mis au point à l'aide de la société Buehler, fabricant des polisseuses automatiques et manuelles utilisées au laboratoire (tableau 2.2). Les échantillons à observer au microscope ou à la diffraction des rayons X sont enrobés à froid dans une résine polymère thermodurcissable. Cette résine permet d'isoler une surface bien définie du matériau à observer. L'épaisseur du matériau (qui est dans l'enrobage) n'est pas un paramètre limitant néanmoins il est bon d'avoir une épaisseur de quelques millimètres. Il est essentiel de nettoyer les échantillons polis entre chaque étape avec de l'éthanol dans un bain à vibration. Il ne faut surtout pas utiliser d'eau ou de produits à base d'eau comme lubrifiant ou pour le rinçage car cela pourrait oxyder les surfaces des matériaux et rendre le polissage inefficace.

Le polissage mécanique des échantillons est une étape essentielle de toute observation microstructurale. Ce polissage permet d'obtenir des surfaces planes, lisses et de supprimer les rayures qui pourraient fausser les observations. Cette technique de polissage utilise l'action mécanique de l'abrasion. Le frottement de grains de matériaux plus durs que l'objet à polir permet d'éroder les matériaux avec précision. Il est nécessaire d'utiliser un fluide qui a un rôle de lubrifiant et de refroidissement.

Étapes	1-2-3	4-5	6-7
Surface	SiC Foil 220-500-800	SiC Paper 1200-2500	SiC Paper 4000-4000
Lubrifiant	éthanol	éthanol	éthanol, -
Force	25kN	25kN	25kN
Sens de polissage	»	»	»
Vitesse	150	150	150
Durée	Dressage ; 1 :00 ; 1 :00	1 :30 ; 1 :30	2 :30 ; 0 :30

TABLE 2.2 – Programme de polissage des alliages Mg-Ca

La première étape permet d'obtenir un échantillon plan (sans résine). Les étapes suivantes, en affinant le grain du papier abrasif utilisé pour le polissage, permettent de supprimer un maximum de rayures. Il est aussi possible de révéler les microstructures s'il s'agit d'observations au microscope en immergeant la surface à observer dans une solution de Nital peu concentrée et en stoppant l'attaque chimique par un bain à l'éthanol. Une fois séchés, les échantillons sont prêts à être étudiés.

2.2.2 Microscope électronique à balayage

2.2.2.1 Principe et paramètres

Pour observer la surface des alliages Mg-Ca, deux appareils de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés. Les échantillons ont été découpés à la scie à main ou à la scie circulaire dans des lingots métalliques bruts ou dans des échantillons plus petits élaborés au laboratoire. Ils ont été ensuite enrobés dans une résine thermodurcissable et polis pour atténuer les rayures éventuelles (voir tableau 2.2). Les dimensions de ces échantillons sont approximativement de 1 à 2 cm de largeur et de longueur, pour des surfaces entre 2 et 4 cm². Les échantillons sont ensuite polis comme décrit précédemment puis conservés dans un dessiccateur.

La majorité des échantillons est observée à l'aide d'un appareil CARL ZEISS SUPRA 55 au laboratoire MATEIS à Villeurbanne pour mettre en évidence les microstructures. L'autre partie des observations (cartes EDX) est faite au laboratoire d'étude des matériaux innovants de SEB/Tefal à Rumilly sur un appareil ZEISS evo40 avec un détecteur EDX BRUKER 129eV.

2.2.2.2 Observations des microstructures

Les alliages réalisés par die casting ont été observés pour comprendre l'évolution de la microstructure en fonction de la composition en calcium et en zinc (figure 2.5).

La figure 2.5 présente les différentes compositions en calcium. Les microstructures sont composées de dendrites primaires arrondies dans le cas d'alliages dont la teneur en calcium est comprise entre 0% et 18,4% en poids. Dans le cas des alliages dont la teneur en calcium est comprise entre 18,4% et 33% en poids, les dendrites sont facettées dans des directions privilégiées. Les dendrites arrondies sont constituées de Mg pur alors que les dendrites facettées sont composées de Mg₂Ca. Les dendrites sont entourées d'un agrégat eutectique lamellaire composé de lamelles de Mg et de Mg₂Ca. Les dendrites sont d'une taille de l'ordre de plusieurs dizaines de microns alors que les lamelles de l'eutectique sont d'une épaisseur de l'ordre du micron et d'une longueur de l'ordre de quelques microns. Le ratio entre les dendrites et l'eutectique dépend de la concentration de l'alliage en calcium. On peut calculer le ratio théorique entre les dendrites et l'eutectique ou encore entre le Mg et le Mg₂Ca à l'aide du théorème des segments inverses et du diagramme de phase binaire Mg-Ca. L'analyse EDX réalisée sur le microscope (figure 2.6) permet d'observer la répartition des éléments d'alliages. Les dendrites du Mg-9Ca ne contiennent en effet pas de calcium alors que les dendrites du Mg-24Ca contiennent à la fois du magnésium et du calcium. L'eutectique contient par contre dans les deux cas du calcium et du magnésium.

D'autres éléments d'alliages peuvent s'avérer intéressants pour contrôler les taux de corrosion, comme le zinc. L'ajout de zinc dans les alliages Mg-Ca modifie la microstructure (figure 2.7). Dans les deux cas, (Mg-24Ca-xZn et Mg-9Ca-xZn) en augmentant la teneur en zinc la microstructure se complexifie. Le zinc a pour effet d'affiner la microstructure, l'agrégat eutectique est alors composé de Mg + Mg₂Ca + Mg₆Ca₂Zn₃ autour des grains et les dendrites sont moins bien définies. Au delà d'ajouts de 3%, il apparait des craquelures ("cracks") en surface qui peuvent fragiliser les matériaux (comme le montre la figure 2.7 (f)).

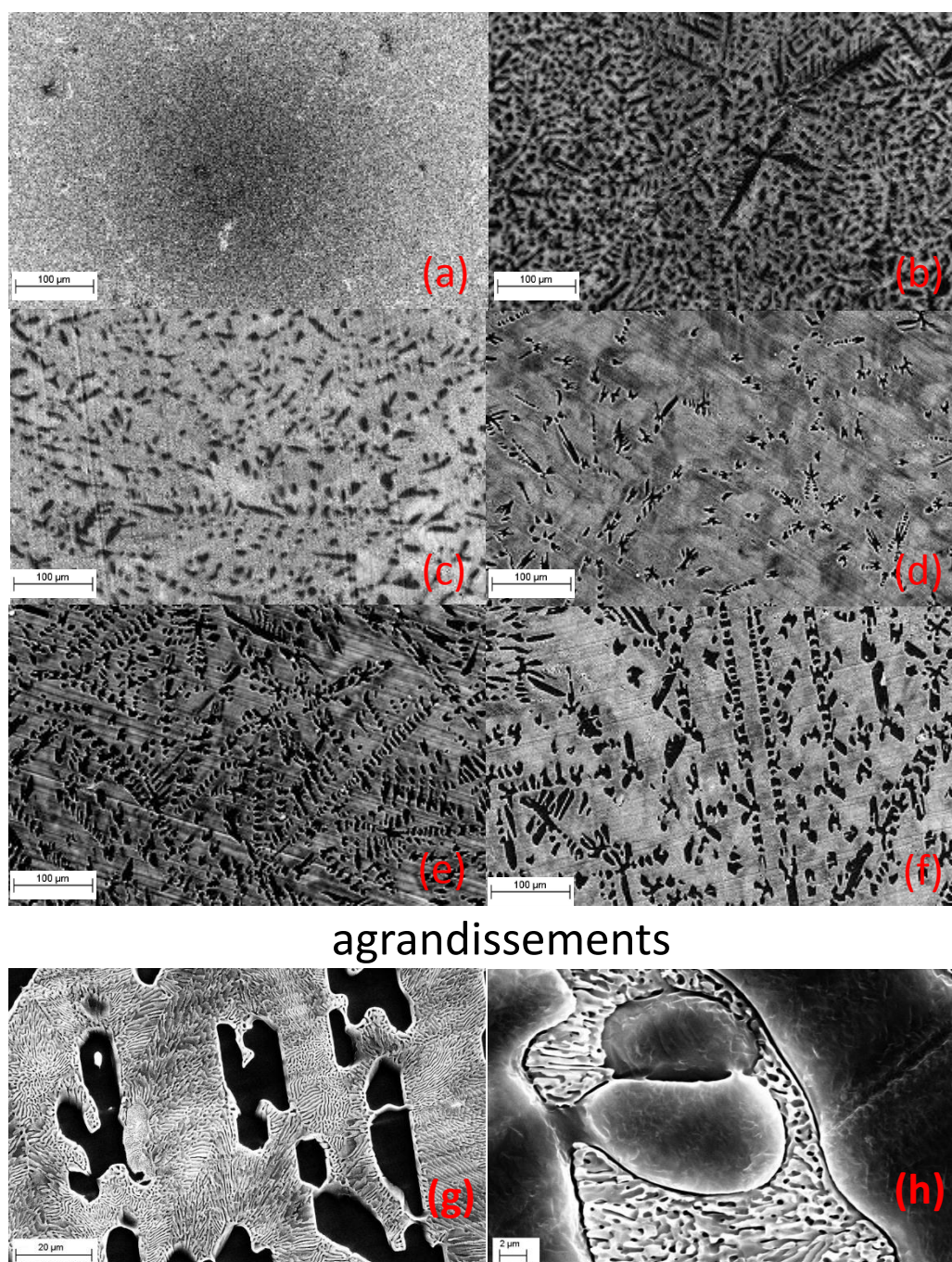


FIGURE 2.5 – Alliages Mg-Ca avec différentes teneurs en poids en calcium : (a) 0% (Mg pur), (b) 9%, (c) 12%, (d) 18,4%, (e) 24%, (f) 30%, (g) agrandissement 30% Ca, (h) agrandissement 9% Ca.

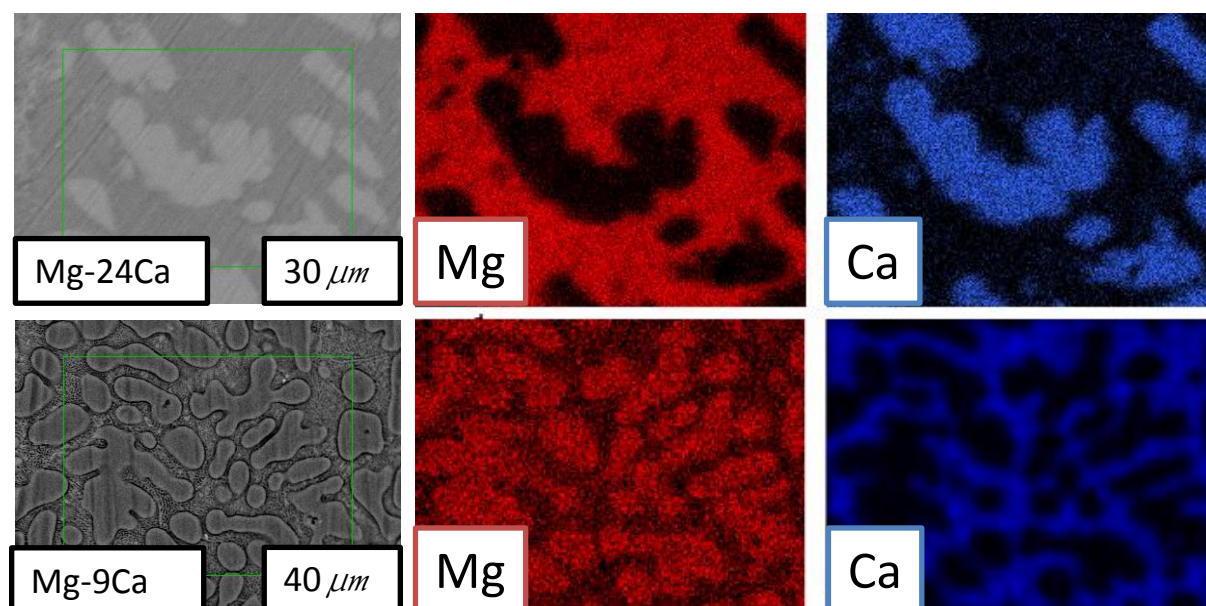


FIGURE 2.6 – Analyse EDX des alliages Mg-9Ca et Mg-24Ca : observation de la répartition des éléments dans les alliages.

2.2.3 Diffraction des rayons X

2.2.3.1 Principe et paramètres

L'identification des phases n'est pas toujours possible directement par microscopie, certaines phases étant difficilement observables. Il est donc nécessaire de compléter ces premières observations par des mesures de diffraction des rayons X. C'est une technique d'analyse non destructive qui permet l'identification des phases, leurs dosages, des mesures de cristallinité, l'évaluation de la taille des cristallites, l'évaluation des contraintes résiduelles ou encore des déterminations structurales.

Le dispositif utilisé est un diffractomètre Bruker. Les conditions d'analyse sur le logiciel d'acquisition sont les suivantes : Balayage entre 20 ° et 85°, scanspeed 10 sec/step, incrément 0,2, scantype "locked couple". Le détecteur utilisé est le LynxEye qui fonctionne à 40 kV et 40 mA. Les données acquises sont traitées à l'aide du logiciel EVA qui utilise les fiches JCPDS pour indexer les pics des diffractogrammes à la fin de chaque acquisition. Les échantillons de dimension approximative 4 cm x 4 cm sont polis "miroirs" pour obtenir des surfaces planes, sans rayures et propres.

2.2.3.2 Contrôle des microstructures

En analysant des échantillons prélevés dans des lingots d'alliages Mg-Ca, réalisés par die casting, par diffraction des rayons X, il n'y a aucune présence de calcium métallique (figure 2.8). La seule présence de calcium est sous la forme de l'intermétallique Mg_2Ca . Cet intermétallique est

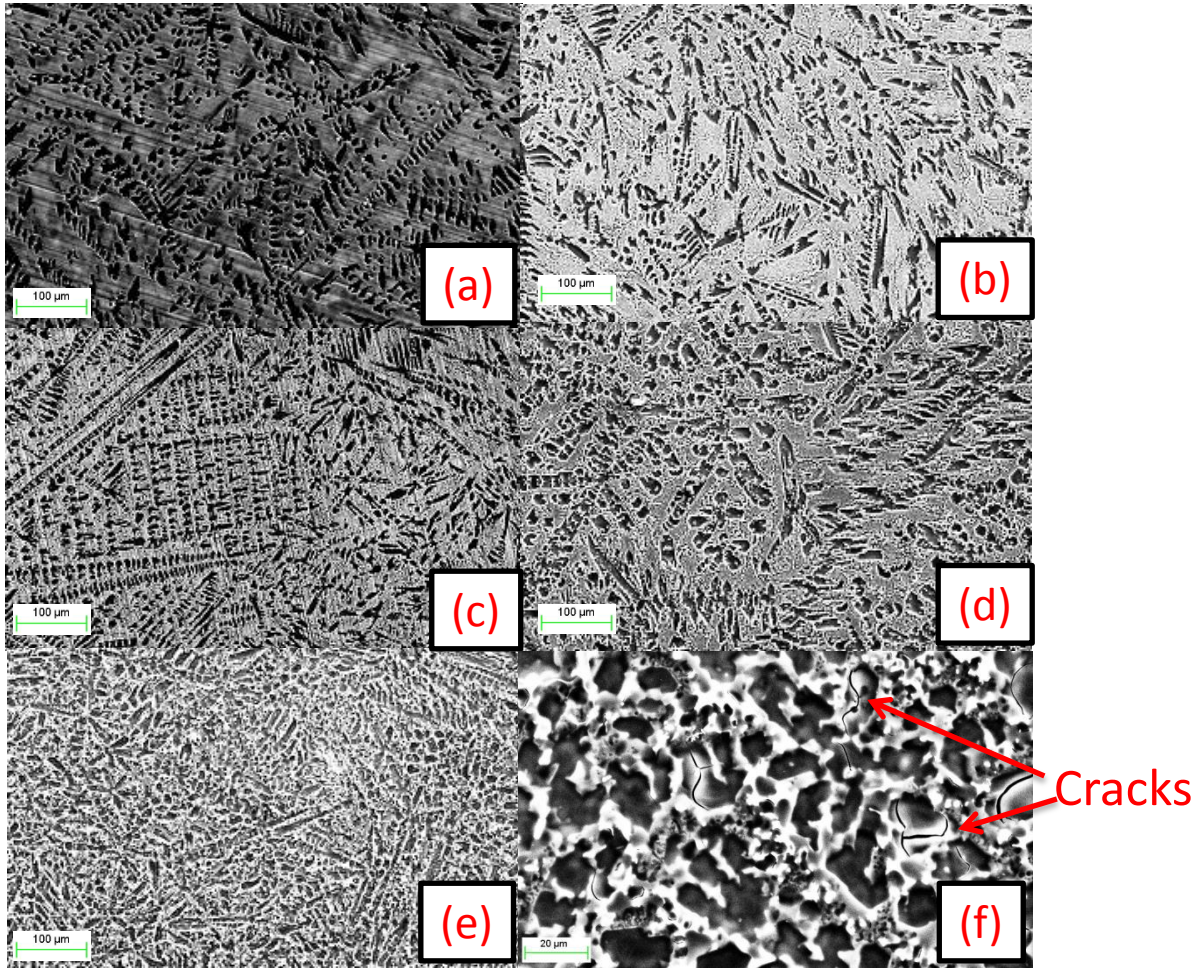


FIGURE 2.7 – Alliages Mg-24Ca-xZn avec différentes teneurs en poids en zinc : (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 5%, (f) agrandissement 5%.

stable et parfaitement cohérent avec la matrice en Mg car ses paramètres de maille correspondent au double de ceux du Mg seul ($a_{Mg} = 0,321 \text{ \AA}$; $c_{Mg} = 0,521 \text{ \AA}$ et $a_{Mg_2Ca} = 0,623 \text{ \AA}$; $c_{Mg_2Ca} = 1,012 \text{ \AA}$). Le pic principal, correspondant au Mg, décroît avec l'augmentation du pourcentage de calcium dans les alliages. Les pics correspondant au Mg_2Ca évoluent de manière moins distincte car les alliages s'appauvrissent en magnésium en même temps qu'ils s'enrichissent en calcium. En regardant le rapport relatif entre les pics de Mg et les pics de Mg_2Ca alors, en effet, le volume de Mg_2Ca relatif augmente par rapport à celui de Mg.

2.2.4 Tomographie aux rayons X

2.2.4.1 Principe et paramètres

Les informations apportées par la microstructure (en surface) ne sont pas suffisantes pour contrôler et caractériser le processus d'élaboration des alliages. Pour contrôler les structures des

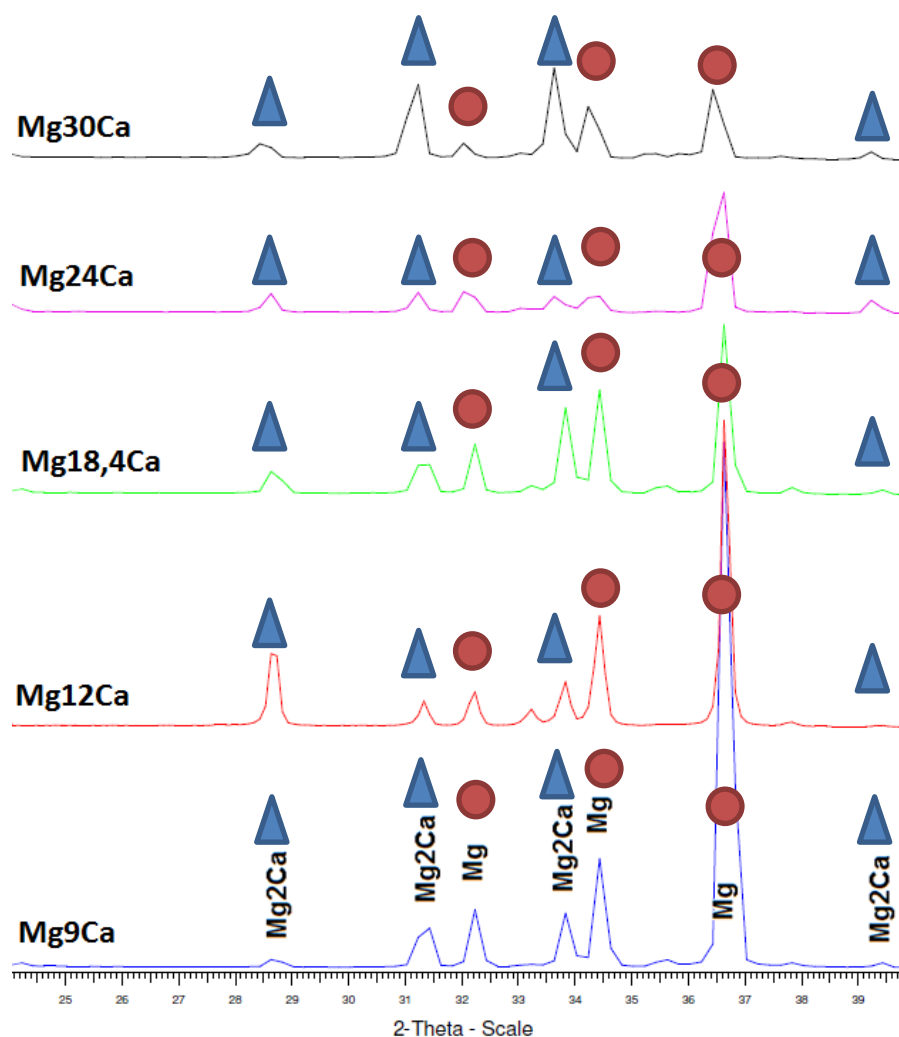


FIGURE 2.8 – Diffractogrammes des alliages Mg-Ca réalisés par die casting

matériaux, il est nécessaire de pouvoir observer en profondeur les alliages étudiés. La tomographie aux rayons X est utilisée aussi bien en production, en phase de prototypage ou lors de la mise au point des procédés de fabrication car elle permet d'accéder au cœur de la matière et de révéler les variations d'absorption.

La tomographie aux rayons X est une technique non destructive d'imagerie en 3 dimensions (figure 2.9). Un faisceau de rayons X est généré indirectement lorsqu'un faisceau d'électrons est arraché à une cathode, accéléré à haute énergie et bombardé sur une anode (filament de tungstène). Les rayons X issus de cette anode sont ensuite dirigés par une lentille magnétique (bobines) sur l'objet à observer, placé en sortie du faisceau de rayons X. Le faisceau incident traverse l'objet et c'est la projection qui est analysée selon la loi de Beer-Lambert. Il existe plusieurs types de faisceaux. Dans ces travaux, un faisceau conique a été utilisé (figure 2.10). En faisant tourner l'échantillon selon l'axe z, à chaque incrément de rotation correspond une

projection en 2 dimensions. Ensuite, un algorithme de reconstruction est utilisé pour reconstruire le volume de l'échantillon en 3 dimensions en compilant toutes les coupes en 2 dimensions sur 360 degrés. Les différences de contrastes permettent d'observer les différentes parties des objets observés comme les différentes phases en présence (plus la phase est absorbante, plus elle sera claire) ou les défauts.

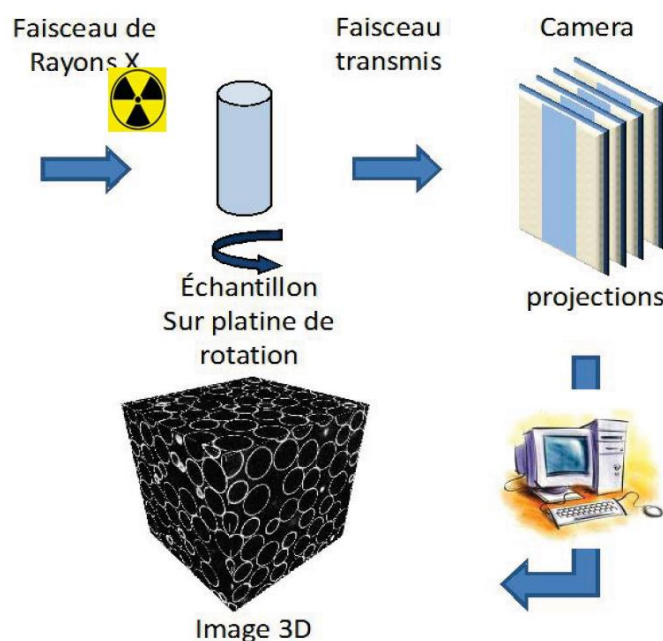


FIGURE 2.9 – Principe de fonctionnement d'un essai de tomographie aux rayons X

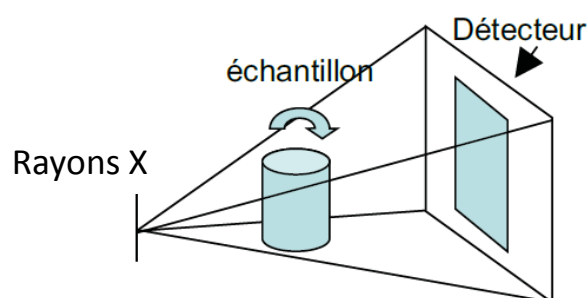


FIGURE 2.10 – Géométrie conique de tomographie aux rayons X

Le tomographe utilisé pour la majorité de ces travaux est un v|tome|x de Phoenix, capable de descendre à une résolution de $1\ \mu\text{m}$, pour des énergies comprises entre 40 keV et 160 keV, avec une taille de détecteur de 1920×1536 pixels. Un second tomographe présent au laboratoire, EasyTom de RX Solutions permet de faire des observations en 3D à une résolution inférieure au micron (jusqu'à environ 0,25 microns). Il est possible d'utiliser une fine lame de cuivre (épaisseur = 0,3 mm) pour filtrer le faisceau de rayons X et pouvoir monochromatiser le faisceau et ainsi

obtenir un meilleur contraste sur nos scans.

2.2.4.2 Contrôle des structures

Les structures, aussi bien des alliages réalisés par die casting que des alliages réalisés par compaction de grains à chaud, ont été caractérisées. Il est possible d’observer les défauts d’élaboration des lingots obtenus par die casting (figure 2.11) comme les retassures en tête de lingot et des porosités au cœur. De la même manière, en observant une coupe d’un alliage obtenu par compaction de grains métalliques avant l’étape de traitement thermique (figure 2.12) il est possible de déterminer les différents matériaux présents ainsi que les porosités. Les particules les plus claires sont du calcium, les particules grises sont du magnésium et les zones noires correspondent à du vide (donc des porosités dans le matériau).

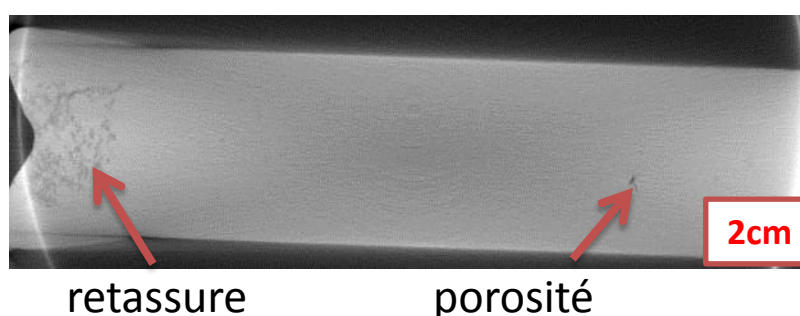


FIGURE 2.11 – Observation d’un coupe d’un lingot d’alliage Mg-Ca par tomographie aux rayons X

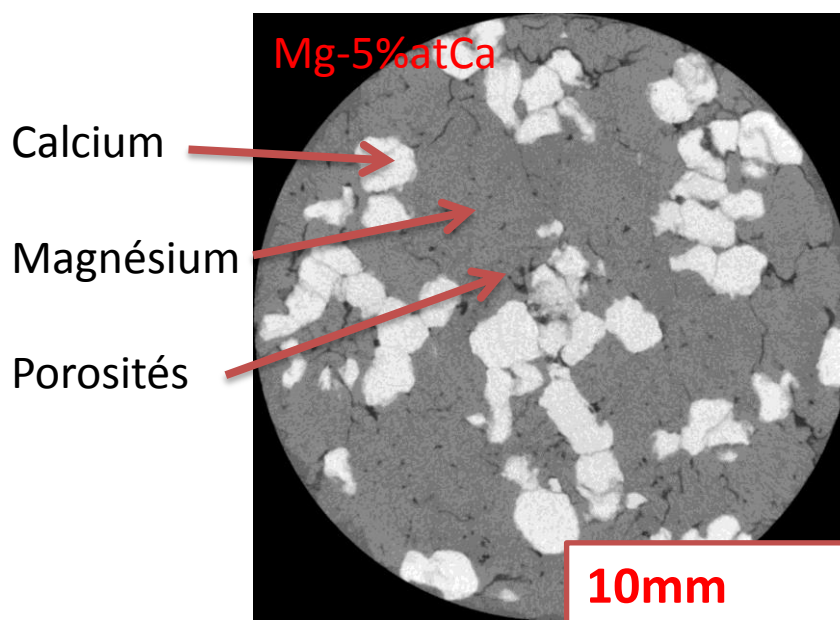


FIGURE 2.12 – Observation d’une coupe d’un mélange de grains métalliques Mg-5Ca en poids après compaction et avant traitement thermique par tomographie aux rayons X

2.2.4.3 Contrôle des microstructures

La tomographie locale à très haute résolution permet d'observer les microstructures plus finement (figure 2.13). Cela rend possible le contrôle de la composition par exemple en calculant le rapport matrice/dendrites et en le comparant aux valeurs déduites de la loi des segments inverses (voir le diagramme de phase figure 1.2).

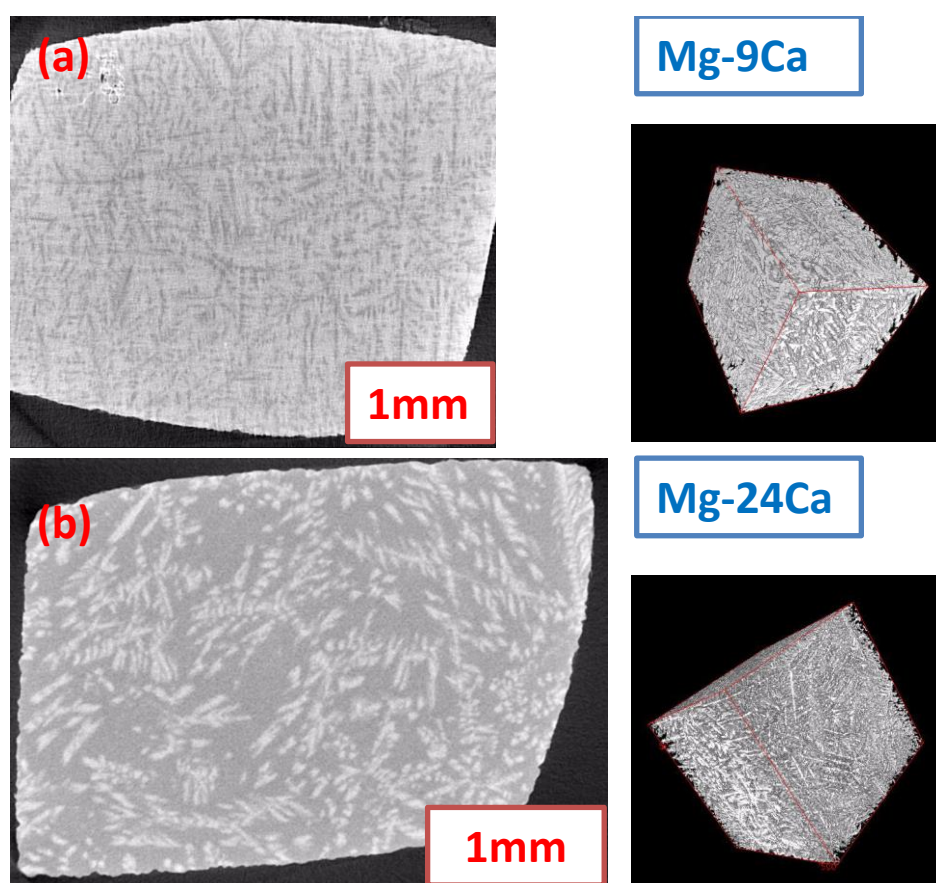


FIGURE 2.13 – Observation d'un coupe de (a) Mg-9Ca et (b) Mg-24Ca en tomographie locale, résolution 1 micron et échantillonnage du volume de dendrites par rapport au volume de matrice eutectique

2.3 Élaboration des alliages : compaction de grains métalliques à chaud

2.3.1 Le procédé

Il est possible d'élaborer des alliages sans passer totalement par la voie liquide mais par la voie semi-solide à température inférieure à la fusion de tous les constituants. Ce type de procédé d'élaboration a été testé au cours de cette étude au démarrage de laquelle la possibilité

d'approvisionnement en matériaux fabriqués par die casting était inconnue. Les techniques en voie solide sont moins énergivores et permettent d'obtenir des alliages avec des microstructures similaires à celles obtenues par die casting (microstructures comportant des dendrites primaires, preuve la solidification après passage à l'état liquide). Ces techniques permettent de moduler les propriétés finales des matériaux selon les températures de travail, les durées de chauffe ou encore les pressions utilisées. Il est possible d'obtenir des matériaux aux microstructures hétérogènes au lieu des microstructures homogènes classiquement obtenues lors du passage total par voie liquide en die casting.

Dans certains procédés d'élaboration ou de mise en forme, il est possible d'observer la présence simultanée d'une phase liquide et d'une phase solide. C'est le cas du frittage en phase liquide de deux poudres présentant des températures de fusion différentes. Ces deux phases coexistent également lors de la refusion d'un alliage préalablement solidifié. Pour la solidification et la refusion (le rhéoformage et le thixoformage), le domaine de coexistence des phases liquide et solide est limité par les lignes liquidus et solidus du diagramme de phase, qui fixe également, dans les conditions d'équilibre, leurs compositions chimiques et leurs proportions. Leur morphologie dépend des conditions de solidification ou de refusion. A l'état liquide, les métaux liquides diffusent très rapidement dans les constituants encore solides et forment une microstructure d'équilibre lors de la solidification. Cette microstructure d'équilibre est locale (dans les grains de calcium) si la température de travail et la durée de diffusion sont faibles et la microstructure finale est hétérogène. Si la température est au contraire plus élevée (proche de la fusion du magnésium) et la durée de diffusion est longue, la microstructure est à l'équilibre et homogène.

Le frittage des granules Mg et Ca a été effectué à l'aide d'un appareil SPS (Spark Plasma Sintering) ou en détournant l'utilisation d'un dispositif de simulation thermo-mécanique Gleeble (figure 2.14). Le SPS est une technique de frittage assisté par un courant électrique. Les poudres (granules) à fritter sont placées dans une matrice installée dans une enceinte sous vide (ou sous atmosphère neutre) et une pression uniaxiale (selon l'axe y donc verticale dans le cas du SPS) est appliquée pour favoriser la densification. La matrice et les pistons en graphite étant conducteur, le courant pulsé traverse et chauffe l'échantillon par effet joule. Si l'échantillon est lui aussi conducteur il est également traversé par le courant. L'utilisation de ce courant pulsé permet des vitesses de chauffe et de refroidissement très rapides (jusqu'à 600 °C/min en chauffage et 400 °C/min en refroidissement). Le principe de la Gleeble est identique si ce n'est que la nature du courant est différente et que la pression uniaxiale est selon l'axe x (pression uniaxiale horizontale).

Le frittage des échantillons a été réalisé sur un appareil de frittage SPS (HP D 25/1, FCT Système, Rauenstein, Germany). Afin de pouvoir comparer les structures et microstructures finales, plusieurs échantillons d'une masse de 10 g ont été réalisés (compositions entre 0 et 30 % atomique de calcium et complétés en magnésium). Le mélange de granules initial est placé dans un moule "matrice" en graphite de diamètre 40 mm. Le diamètre des crus doit en outre être bien ajusté au moule en graphite afin d'éviter des phénomènes d'affaissement sur les bords de l'échantillon sous l'effet de la pression. La poudre, quant à elle, doit être répartie le plus homogènement possible dans le moule afin de minimiser les gradients de densité au cours du frittage. Des feuilles de Papyex (feuilletés en graphite souples) sont également disposées entre la poudre et la matrice et entre la poudre et les pistons afin d'assurer de bons contacts électriques

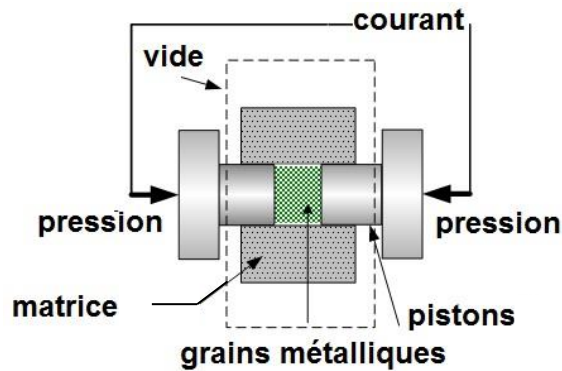


FIGURE 2.14 – Principe du frittage par SPS ou par Gleeble

et une bonne lubrification lors du démoulage. La température est contrôlée par un thermocouple inséré dans un trou non traversant de 2 mm de diamètre dans la matrice. Le cycle d'élaboration est en deux étapes distinctes (figure 2.15) :

- Une première étape de préformage en appliquant 30 MPa de 0 °C à 450 °C par 50 °C/min puis un palier à 450 °C pendant 10 min à 30 MPa toujours suivi d'un refroidissement libre.
- Une seconde étape de diffusion où l'échantillon métallique préformé est chauffé entre 450 °C et 660 °C (par 50 °C/min) sans appliquer aucune pression pendant plusieurs minutes à quelques heures suivi d'un refroidissement libre.

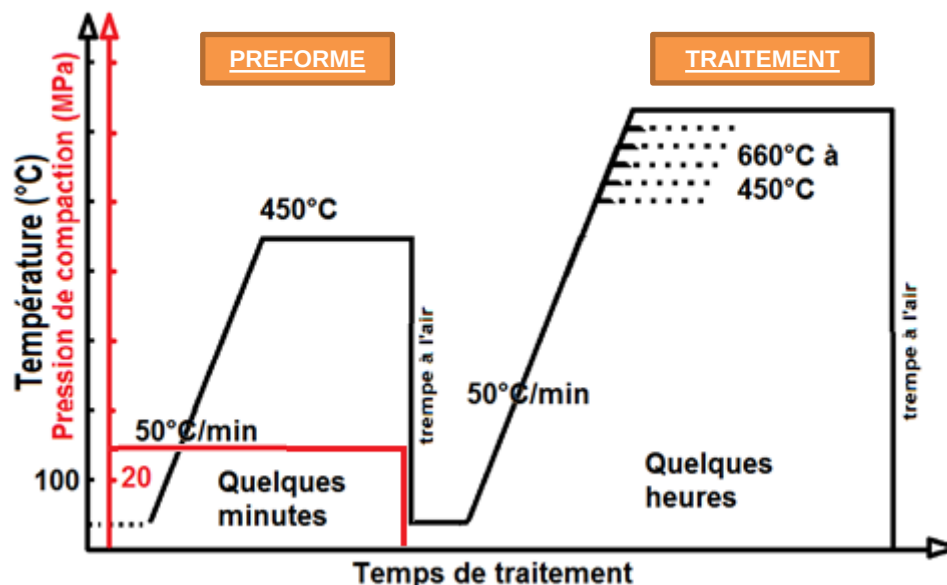


FIGURE 2.15 – Élaboration des alliages Mg-Ca par compaction de grains métalliques à chaud

Cette technique possède des avantages et des inconvénients, présentés dans le tableau 2.3

Avantages	Inconvénients
Contrôle de la porosité (pression, température, granulométrie des poudres)	Équipements coûteux
Moins coûteux en énergie	Peu adapté à une production massive et industrielle
Possible de développer des grandes surfaces grâce à la porosité	Porosité résiduelle difficile à résorber totalement
Rapide à mettre en œuvre	Ajustement des paramètres nécessaires selon les alliages élaborés
Adapté aux petites pièces	Mauvais états de surface (pollutions du Papyex)

TABLE 2.3 – Avantages et inconvénients des alliages réalisés par compaction à chaud avec un appareil SPS

2.3.2 Contrôle des alliages

Ce procédé d'élaboration permet l'obtention de deux types d'alliages : des matériaux avec une microstructure homogène et stable et des matériaux avec une microstructure hétérogène, partiellement instable. L'obtention de ces microstructures dépend des paramètres d'élaboration, c'est-à-dire de la pression appliquée, des températures choisies pour la première étape de compaction et la seconde étape de traitement thermique ainsi que des durées d'application de la pression et des traitements thermiques.

Les différents essais réalisés ont montré que plus la température et la durée de chaque étape sont élevées, plus il est possible d'obtenir rapidement une microstructure homogène. De manière analogue, les essais à température plus faible et sur une durée trop courte n'ont permis d'obtenir qu'une microstructure hétérogène (figures 2.16 et 2.17). Cette microstructure hétérogène a été obtenue quand la diffusion du magnésium dans le calcium (et réciproquement) n'a pas été totale.

Plusieurs essais ont permis de décrire les microstructures possiblement obtenues. Sur la figure 2.16, il est possible d'observer une microstructure d'équilibre homogène composée de dendrites primaires de Mg (arrondies) et d'agrégat eutectique lamellaire composé de Mg et de Mg_2Ca . Il apparaît également des reliquats de grains de calcium (zones de décohésion, observées sur la figure 2.16 due aux oxydes en surface des grains de calcium) et des défauts (impuretés et porosités dues à la compaction). Pour obtenir cette microstructure, le traitement thermique a été réalisé à 650°C (température proche de la température de fusion du magnésium) pendant 10 minutes. À cette température, une durée de traitement plus longue n'est pas nécessaire car le matériau risque de passer totalement en phase liquide et de s'extruder prématurément de la matrice de frittage.

Sur la figure 2.17, il est possible d'observer une coupe d'un alliage Mg-5Ca avec des zones gris foncé et des zones gris clair, correspondant respectivement à du Mg pur et à un alliage Mg-Ca stable. Cette microstructure est stable mais néanmoins hétérogène car le calcium n'a pas diffusé dans la totalité du matériau. Ces zones en gris clair sont donc des alliages Mg-Ca d'une teneur en calcium supérieure à la composition de départ, mais inférieure à 33% en poids (instable sinon). Ces microstructures hétérogènes sont la preuve que la température et la durée du traitement thermique ont été insuffisantes. En effet, il est possible d'observer sur la figure 2.17 des zones de diffusion encore actives après la fin du processus d'élaboration (présence de globule, probablement des dendrites nouvellement formées de magnésium pur). Il apparaît aussi la présence de porosités (en noir) et de vestiges de grains de calcium initialement présents (en blanc, avant traitement thermique).

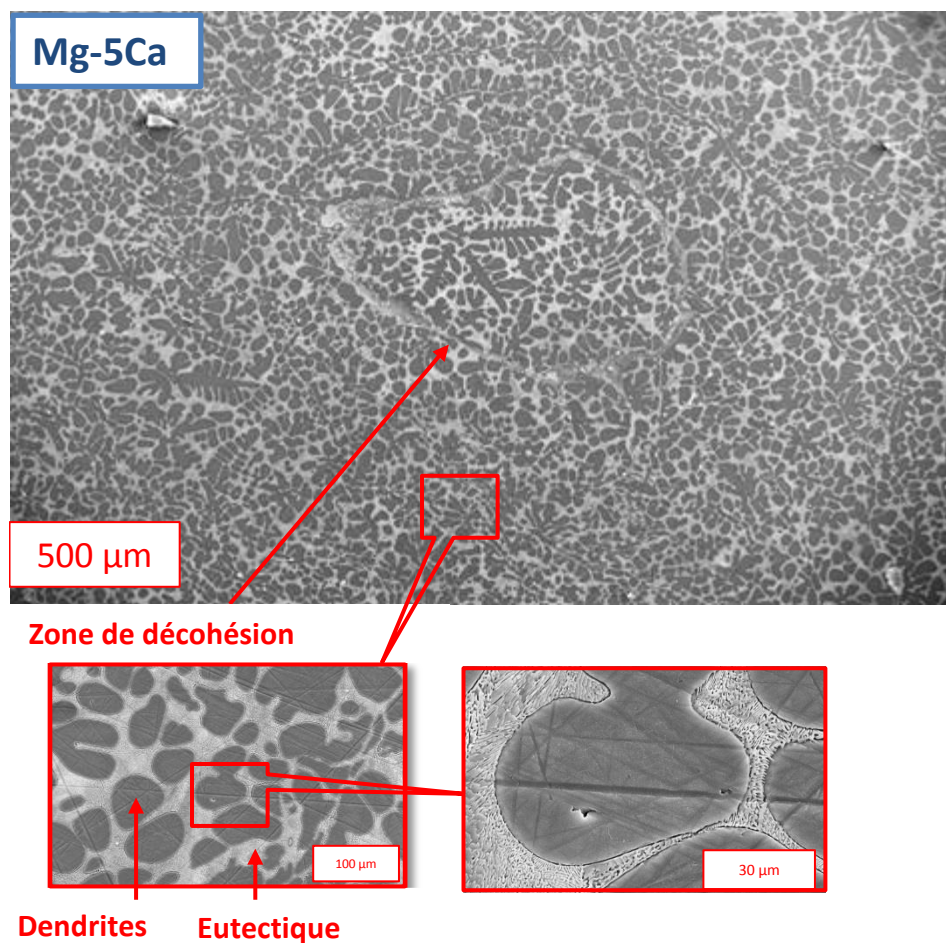


FIGURE 2.16 – Élaboration des alliages Mg-5Ca par compaction de grains métalliques à chaud à 300 MPa et 1 minute à 450 °C suivi d'un traitement thermique sans pression d'1 heure à 650 °C, microstructure homogène après traitement thermique

La température d'élaboration est choisie d'après le diagramme de phase binaire Mg-Ca (figure 1.2). Pour obtenir une microstructure homogène, il faut se placer au plus proche de la tempéra-

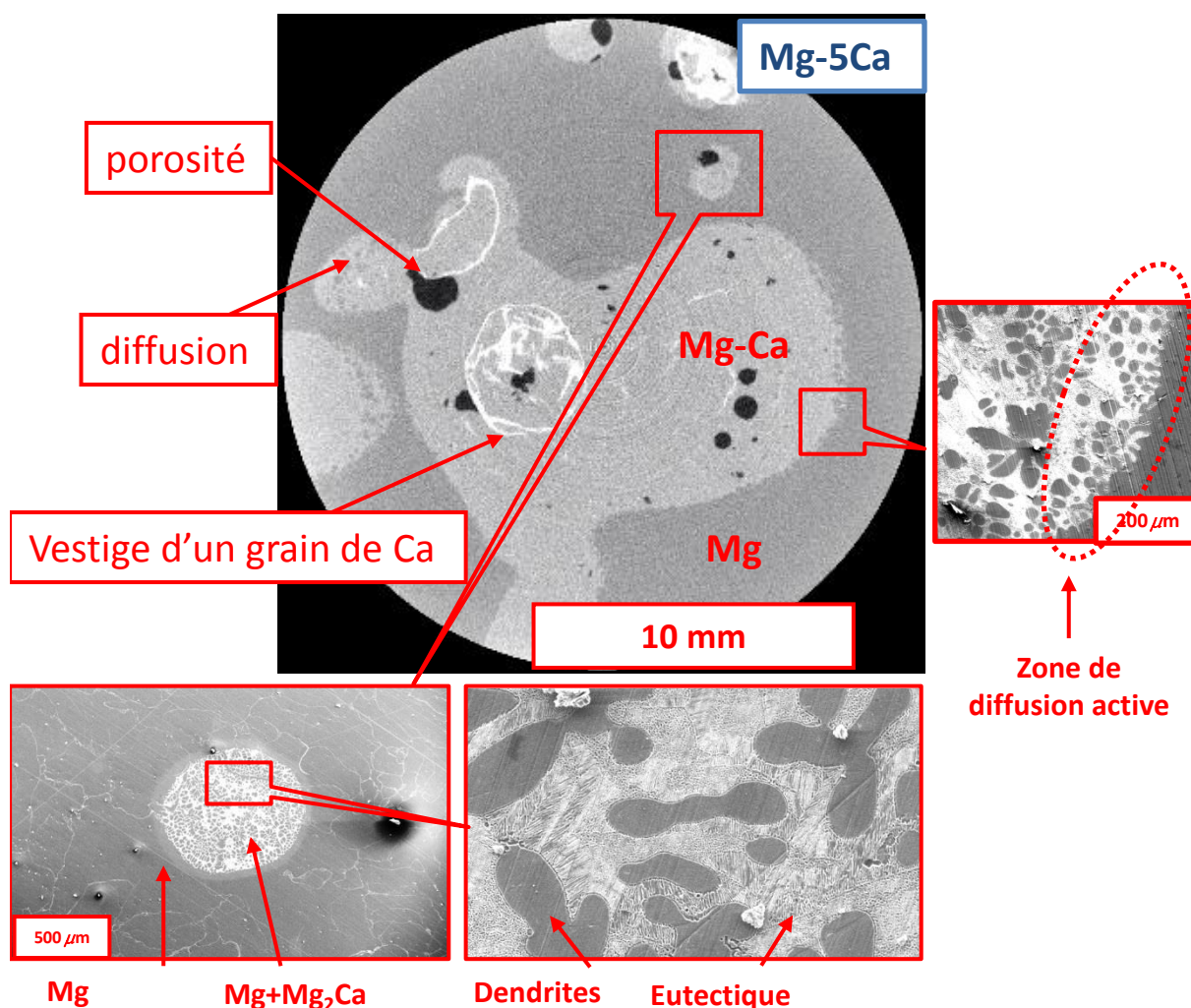


FIGURE 2.17 – Élaboration des alliages Mg-5Ca par compaction de grains métalliques à chaud à 300 MPa et 1 minute à 450 °C suivi d'un traitement thermique sans pression d'1 heure à 580 °C, microstructure hétérogène après traitement thermique

ture de fusion du magnésium (650 °C) pour accélérer la diffusion sans perdre la forme imposée cylindrique obtenue par la compaction des grains. Pour obtenir une microstructure hétérogène par contre, il faut travailler à une température pour laquelle la phase solide et la phase liquide coexistent (autour de 580 °C). Les granules métalliques étant de grosses tailles, la composition locale au cœur du matériau peut être plus riche en calcium et donc des zones peuvent être en phase liquide alors que d'autres restent à l'état liquide + solide. À défaut il faut travailler à environ 520 °C pour être sûr de ne pas avoir de zones totalement liquides mais cela nécessite une durée de traitement relativement longue. En travaillant à plus haute température sur des durées plus courtes, il est possible d'optimiser la durée de l'élaboration en la divisant d'un facteur 10.

2.3.3 Rôle de la pression de compaction

La pression de compaction a un rôle majeur car elle régule le taux de porosités et leurs tailles. Le rôle de la pression de compaction est décrit sur la figure 2.18. Lorsque la pression de compaction augmente, le taux de porosités tend à décroître. Lors de la compaction de grains métalliques à 450 °C à faible pression (60 MPa), le taux de porosité est très important (environ 45%) et décroît très rapidement jusqu'à une pression d'environ 120 MPa où la porosité est divisée par deux (environ 20%). La porosité reste aux alentours de 20% par la suite lorsque la pression de compaction augmente. En effectuant 3 cycles de compression à 450 °C successifs (un cycle est constitué d'une compression à chaud et d'un refroidissement) alors la porosité diminue encore largement pour atteindre des valeurs aux alentours de 10% de taux de porosité à 60 MPa de pression de compaction jusqu'à environ 5% de taux de porosité aux alentours de 300 MPa de pression de compaction.

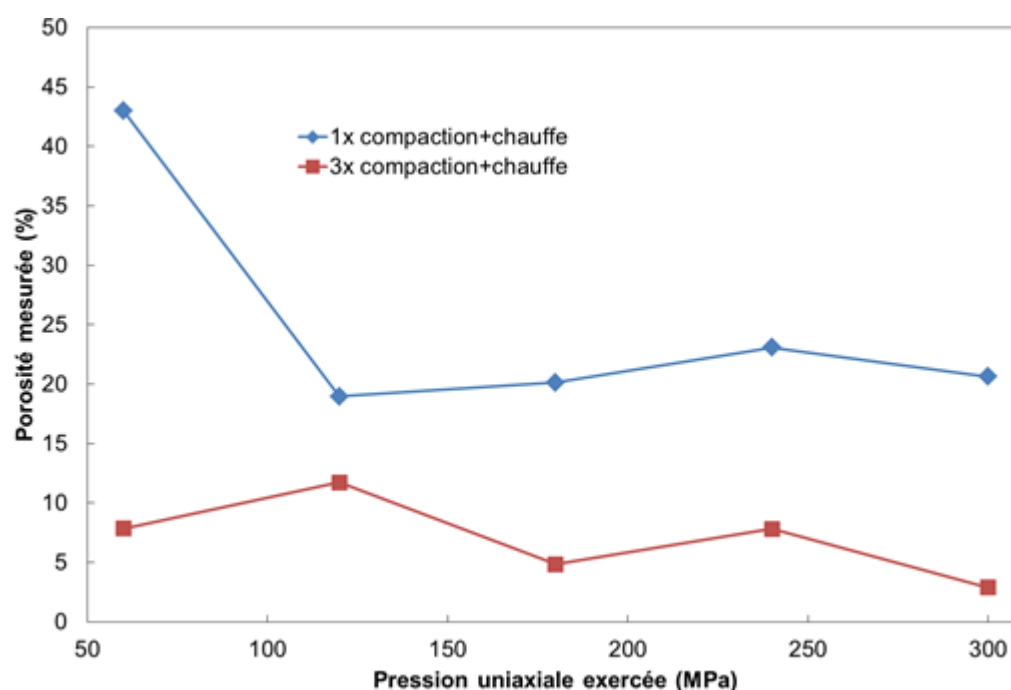


FIGURE 2.18 – Influence de la pression de compaction sur le taux de porosité lors d'une seule compaction et de 3 compacctions successives à 450 °C

Il est également intéressant de noter sur la figure 2.19 que les porosités de très petites tailles sont les plus nombreuses (entre 10 et 25 microns). Le nombre de porosités décroît de plusieurs ordres de grandeurs avec l'augmentation de la taille de ces porosités. Elles sont dues au processus de compaction, de traitement thermique ainsi qu'à l'empilement hétérogène des grains métalliques. Il y a très peu de porosités de grandes tailles (au delà de 25 microns).

Le choix de la pression de compaction et des conditions de compaction (température, atmosphère) est important pour réguler le taux de porosité des alliages et choisir soit de faire un matériau dense, soit un alliage poreux. Il est possible de réaliser des alliages poreux en réalisant

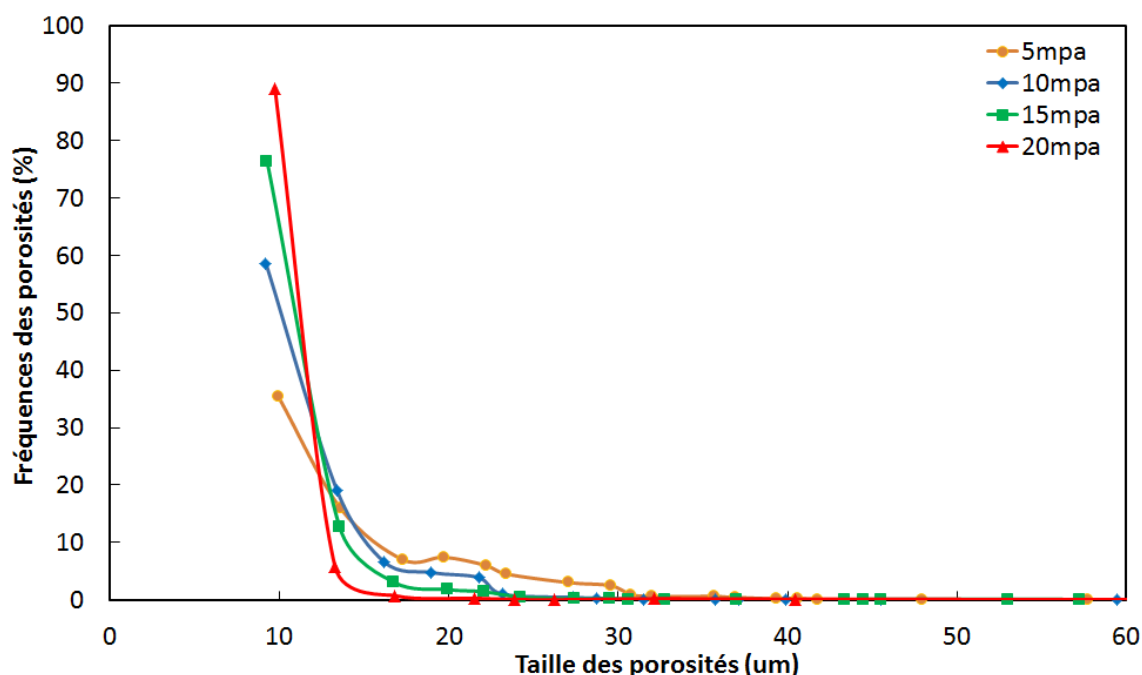


FIGURE 2.19 – Mesures du nombre de porosités en fonction de leurs tailles par tomographie aux rayons X puis traitement d'images

des matériaux très denses et en utilisant un élément porogène sacrificiel comme décrit dans le paragraphe suivant.

2.3.4 Élaboration d'alliages poreux

Les alliages poreux permettent de développer de grandes surfaces spécifiques via un réseau de pores percolant. Une surface plus importante permet de rendre le matériau plus réactif lorsqu'il est plongé dans un électrolyte. Ce processus d'élaboration consiste à ajouter un élément sacrificiel qui crée le réseau de pores durant l'élaboration de l'alliage et est dissout en fin de processus pour créer la porosité. Du NaCl est utilisé comme élément sacrificiel car il reste à l'état solide jusqu'à 801°C (température d'élaboration aux alentours de 660 °C) et est très soluble dans l'eau (pour la dissolution du réseau à l'étape finale). Le procédé d'obtention de ce type d'alliage se réalise en plusieurs étapes distinctes (figure 2.20) :

- Mélanger les granules métalliques selon la composition souhaitée (granules de magnésium et de calcium) et le taux de porosités (granules de NaCl commerciales).
- Compacter les granules en exerçant une pression uniaxiale avec des pistons (SPS ou Gleeble) sur le mélange de grains contenus dans un cylindre creux (matrice).
- Traiter thermiquement (à 660 °C) une dizaine de minutes pour que le magnésium diffuse dans le calcium et réciproquement.

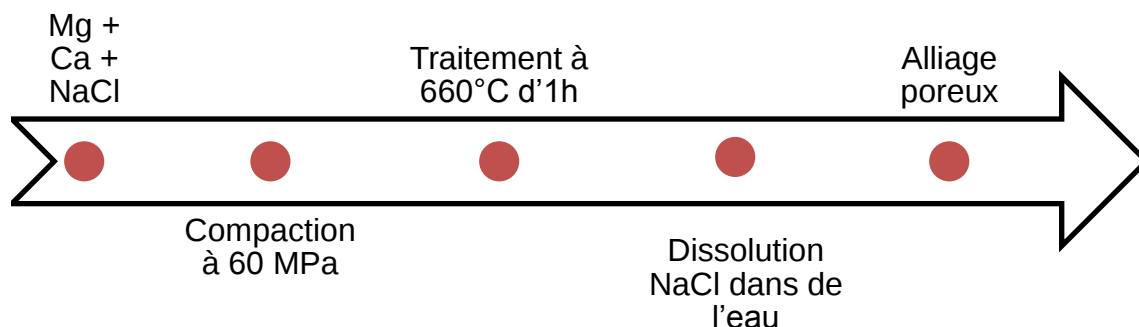


FIGURE 2.20 – Processus d’élaboration d’alliages Mg-Ca poreux par utilisation d’un réseau de NaCl porogène sacrificiel

- Dissolution du réseau de NaCl dans un flux d’eau pour éviter les sur-concentrations locales en ions Cl^- qui sont nocives pour l’alliage.
- Séchage complet de l’alliage, le matériau final est poreux et son taux de porosité est contrôlé par le teneur en NaCl initiale (et la taille des pores respectivement contrôlées par la granulométrie du NaCl).

Afin de mesurer la porosité des alliages, il suffit de réaliser un scan au tomographe aux rayons X et de traiter numériquement les données obtenues avec le logiciel Fiji/ImageJ. Après conversion du format des données de 16 bits à 8 bits, un filtre médian (radius 8) est appliqué. Ensuite, les porosités observées sont seuillées (plugin : threshold). Les porosités apparaissent en blanc et le reste du matériau en noir, ce qui rend possible l’analyse du nombre de pixels blancs par rapport aux pixels noirs pour connaître le taux de porosité (plugin : histogram) et analyser les taux de porosités (plugin : local thickness). Cette fonction permet de déterminer les tailles de porosités en analysant, en chaque point correspondant à une porosité (pixel noir), le diamètre de la plus grande sphère possiblement inscrite à l’intérieur de la phase en question. Il est possible de comparer les taux de porosités mesurées avec les taux de porosités théoriques correspondant au pourcentage volumique de NaCl initialement présent. Le taux de porosité dépend du pourcentage de NaCl présent initialement (figure 2.21), c’est à dire que le taux de porosité obtenue par cette méthode équivaut au pourcentage de NaCl initialement présent (erreur d’environ 5%). Cette erreur résulte principalement des porosités dues aux conditions de compaction ainsi qu’aux pertes de matières pendant le processus.

2.4 Études chimiques et électrochimiques

2.4.1 Les eaux utilisées

Il existe des eaux de compositions chimiques très diverses qui sont le reflet de la variété et de la complexité des terrains traversés. Dans cette étude, les teneurs en cations et anions majoritaires

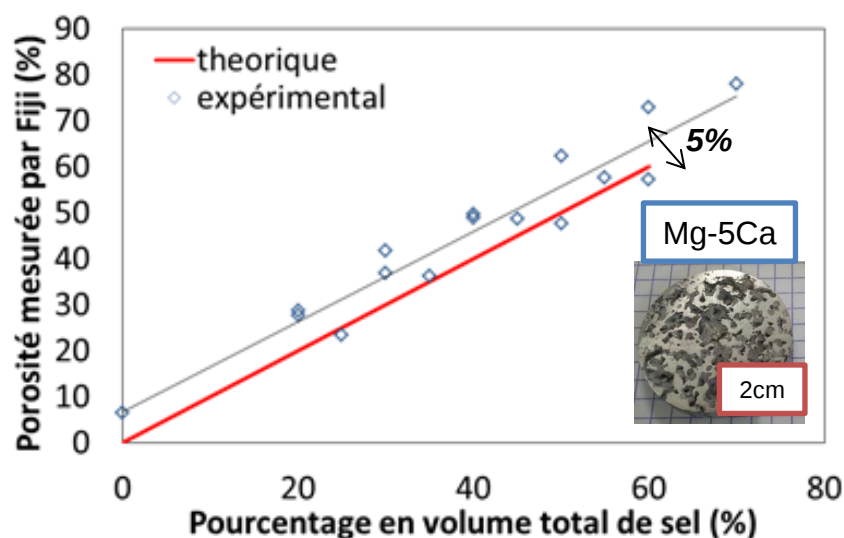


FIGURE 2.21 – Mesures du taux de porosités dans des alliages Mg-5Ca élaborés par compaction de grains métalliques à chaud en fonction du pourcentage volumique de NaCl présent initialement

sont prises en compte : calcium (Ca), magnésium (Mg), sodium (Na) et potassium (K) ainsi que quatre anions : chlorures Cl^- , sulfates SO_4^{2-} , bicarbonates ou hydrogénocarbonates HCO_3^- et nitrates NO_3^- . Les teneurs en Mg^{2+} et Ca^{2+} sont importantes car ce sont ces teneurs là que le processus de dissolution anodique va largement modifier. Ces teneurs sont généralement exprimées en milligrammes par litre d'eau (mg/L).

Parmi ces eaux, il faut différencier les familles dont les concentrations en ions dominants sont différentes. Les eaux dont les ions dominants sont le SO_4^{2-} et le Ca^{2+} sont qualifiées de sulfatées calciques (Exemple : Contrex). Les eaux dont les ions dominants sont le HCO_3^- et le Ca^{2+} sont nommées bicarbonatées calciques (Exemple : Evian). D'autres eaux, faiblement minéralisées, sont appelées oligominérales (Exemple : Volvic). D'autres types d'eaux existent comme les eaux chlorurées sodiques (riches en chlore et en sodium), les eaux sulfurées (riches en soufre), les eaux fluorées (riches en fluor), les eaux riches en potassium etc... Il existe également d'autres eaux naturellement gazeuses (Exemple : Vichy) que l'on pourra classer parmi les eaux carbogazeuses. Les compositions des eaux étudiées au cours de ce projet sont présentées dans le tableau 2.4

Les eaux qui ont des teneurs excessives en certains ions possèdent naturellement certaines propriétés. Par exemple les eaux magnésiennes (riches en ions Mg^{2+}) sont réputées pour être utilisées en cas de stress, de fatigue, de spasmophilie, de constipation, de carence en magnésium (régimes restrictifs, sport intensif). Les eaux calciques (riches en Ca^{2+}), quant à elles sont plus utiles en cas de besoins élevés en calcium (enfance, adolescence, grossesse, allaitement, ménopause, personnes âgées).

Cette étude porte sur deux types d'eaux minérales plates choisies pour leur faible et fort pouvoir entartrant, respectivement la Volvic (agressive, oligominérale donc peu minérale) et l'Evian (bicarbonatée calcique donc entartrante et très minérale) et une eau pétillante contenant

Eaux étudiées	Volvic	Evian	Perrier
$[\text{Ca}^{2+}]$	9,9	78	149
$[\text{Mg}^{2+}]$	6,1	24	7
$[\text{Na}^+]$	9,4	5	11,5
$[\text{K}^+]$	5,7	1	1,4
$[\text{HCO}_3^-]$	65,3	357	420
$[\text{SO}_4^{2-}]$	6,9	10	42
$[\text{Cl}^-]$	8,4	4,5	23
$[\text{NO}_3^-]$	6,3	3,8	5
$[\text{F}^-]$	0,2	0,1	-
Conductivité	190	589	-
pH	7	7,2	7,2
T.H.	5	29	40

TABLE 2.4 – Compositions commerciales des eaux étudiées

du dioxyde de carbone dissout : le Perrier.

2.4.2 Mesures avec un potentiostat

Dans cette étude, il est nécessaire de comprendre le comportement des alliages étudiés lorsqu'ils sont dans l'eau. Pour se faire, il est possible d'utiliser un potentiostat pour réaliser des mesures statiques et dynamiques et caractériser ces alliages dans des configurations particulières (différentes eaux, divers paramètres liés à la loi de Faraday etc...). Les mesures électrochimiques sont basées sur les propriétés électriques d'une solution, elles mêmes basées sur les réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur.

Un potentiostat est un dispositif permettant de faire varier le potentiel appliqué entre une électrode de travail (matériaux d'études) et une électrode de référence en faisant passer un courant I_c dans la cellule par l'intermédiaire d'une contre électrode (en acier inoxydable 316L dans ce projet) et en mesurant le courant par l'intermédiaire de la mesure de la chute ohmique aux bornes de la résistance R_m . Le suivi du potentiel, du courant et du temps dans une cellule électrochimique à trois électrodes permet de caractériser cet ensemble complexe. L'électrode de travail (Working Electrode : WE) et la contre électrode (Counter Electrode : CE) permettent de mesurer le courant traversant le système étudié et l'électrode de référence permet de mesurer le potentiel à l'électrode de travail dans son milieu (figure 2.22).

L'appareil utilisé est un potentiostat modèle VSP de la marque Biologic. C'est un dispositif multi-voies qui permet de faire plusieurs mesures en simultané (jusqu'à 3 mesures). L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) de la marque Radiometer Analytical. Les contre électrodes (en acier inox 316L) et les électrodes de travail (en alliages Mg-Ca) sont

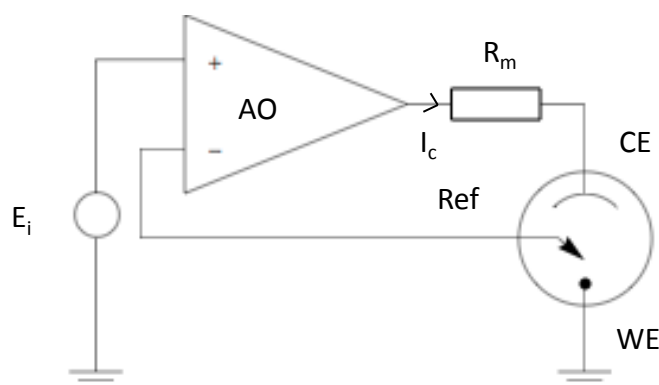


FIGURE 2.22 – Principe de fonctionnement d'un potentiostat

réalisées au laboratoire en créant un contact électrique entre le matériaux d'étude et un câble conducteur (contact qu'il faut isoler de l'eau avec un enrobage isolant).

Plusieurs types d'expériences sont réalisés à l'aide du potentiostat :

- La chronoampérométrie est une technique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est intensifié à partir d'un potentiel initial auquel aucune réaction faradique n'a lieu jusqu'à un potentiel final où il n'y a plus aucune espèce électroactive qui existe. Le courant résultant reflète la variation de gradient de concentration au voisinage de la surface et permet d'obtenir des informations sur les propriétés de diffusion des espèces électrochimiques et sur les cinétiques des réactions transitoires. En appliquant un potentiel fixe entre 0 et 10 V et en mesurant le courant résultant toutes les secondes pendant une durée prédéterminée (jusqu'à plusieurs heures), il est possible d'établir le suivi du courant dans le temps.
- La mesure en "Circuit Ouvert" consiste à suivre l'évolution du potentiel de repos de l'électrode en fonction du temps sans appliquer aucun potentiel ni aucun courant. Cette expérience est souvent utilisée comme étape de stabilisation dans la solution d'étude avant de réaliser d'autres expériences. La mesure du potentiel est effectuée toutes les secondes pendant 4 heures au minimum. A cause de l'instabilité des alliages Mg-Ca dans l'eau, il est préférable que ce pré-conditionnement soit assez long.
- La voltamétrie cyclique est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle permet d'obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques et les propriétés d'oxydoréduction aux interfaces des électrodes. Il s'agit d'imposer un potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant résultant entre les limites de balayage de potentiel. Cela permet de tracer la courbe de tendance du courant $I(A)=f(E(V))$, ou de tracer le $\log(I)=f(E)$. En réalisant un balayage entre -2,5 V/ECS et 1 V/ECS par des incréments de 1 mV/s, le courant est mesuré à chaque incrément de potentiel.

Les résultats restent souvent difficiles à exploiter car ils dépendent très largement des états de surfaces des alliages et des conditions environnementales difficiles à reproduire. De plus, les alliages Mg-Ca étant instables, la reproductibilité de ces mesures reste limitée.

2.4.3 La dissolution anodique d'un métal dans l'eau

Le processus de dissolution anodique est le processus permettant le relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} à partir d'une électrode métallique d'un alliage Mg-Ca dans une solution aqueuse. Il met en jeu des réactions d'oxydoréduction au voisinage de l'électrode de travail et de sa contre électrode.

La dissolution anodique d'un métal revient à appliquer une différence de potentiel entre l'électrode à dissoudre et une contre électrode neutre (contre électrode en inox) immergée dans une solution, ce qui génère le passage d'un courant dans le circuit électrique ainsi formé. Ce courant permet l'apparition de réactions anodiques au voisinage de l'électrode métallique (oxydation de l'alliage Mg-Ca) à dissoudre et de réactions cathodiques au voisinage de la contre électrode (réduction de l'eau et de l'oxygène dissous). En assurant l'homogénéisation de la solution par agitation, il n'y a pas de concentrations excessives d'éléments relargués au voisinage des électrodes et les réactions de dissolution peuvent perdurer durant toute la durée du processus.

Le montage utilisé est décrit sur la figure 2.23. Il comprend un générateur courant-tension CPX400D Dual 420 watt de MB Electronique à double voie, l'électrode à dissoudre et une contre électrode en inox. Les électrodes sont placées face-à-face dans un bécher (2.23 montage (a)) ou dans deux compartiments séparés et reliés par un pont salin ou une membrane poreuse conductrice (2.23 montage (b)) dans la configuration expérimentale choisie (la distance entre les électrodes ou par rapport au pont salin/fritté poreux est fixée). Un barreau aimanté permet d'assurer l'agitation. Après avoir réglé la tension souhaitée sur le générateur (ou le courant), le volume d'eau adéquat est ajouté dans le bécher (température, nature de l'eau) et le générateur est activé. Un micro prélèvement d'eau est réalisé à l'aide d'une pipette automatique (marque Eppendorf) de 0,25 mL et ensuite placé dans une fiole jaugée de 10 mL complétée avec de l'eau permutée. C'est cette solution qui est ensuite analysée en chromatographie ionique. Dans le cas d'une cellule double, la nature, la concentration ionique et la longueur du pont salin est aussi fixée, de la même manière que la nature de la membrane poreuse séparatrice.

Pour que les expériences soient reproductibles, il faut prendre soin de bien placer les électrodes de travail en miroir des contre électrodes à une distance fixée. Le volume d'eau initial est lui aussi important dans la mesure où il détermine la concentration des ions mesurés.

2.4.4 Mesures de la dureté totale par dosage complexométrique

La dureté de l'eau, également appelée titre hydrotimétrique, est due principalement aux ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents dans l'eau. Elle s'exprime en degré français, en sachant qu'un degré français correspond à une concentration ionique de 0,1 mmol/L. Cette concentration de 0,1 mmol/L correspond à 4 mg/L de Ca^{2+} ou 2,4 mg/L de Mg^{2+} (respectivement dû à la masse molaire du calcium égale à 40,1 mol/L et celle du magnésium égale à 24,3 mol/L). La mesure de la dureté permet d'estimer la capacité de l'eau à être douce (ou agressive) si la dureté est

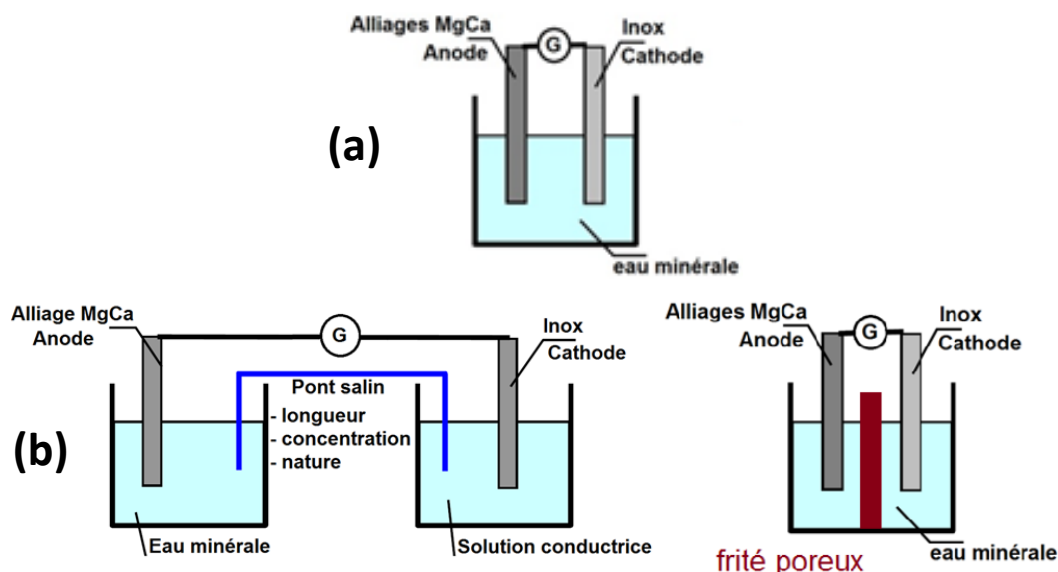


FIGURE 2.23 – Schémas de principe du montage expérimental de dissolution anodique (a) dans une cellule simple et (b) dans une cellule double

inférieure à 20 °F ou dure si la dureté de l'eau est supérieure à 20 °F. La dureté de l'eau est un indicateur de degré de minéralisation. Le dosage complexométrique permet d'estimer cette dureté car il s'agit d'une technique de titrage par changement de couleur d'un indicateur coloré en milieu tamponné (basique) capable de former un complexe avec les cations responsables de la dureté. Ce dosage est rendu possible car les réactions de complexation sont totales et instantanées (ou quasiment). Le signal indiquant la fin de la réaction correspond à la formation d'un autre complexe d'une couleur différente de celle du complexe formé au cours du dosage.

Le dosage complexométrique est un dosage par volumétrie basé sur la complexation d'ions. L'EDTA (acide éthylène tetra-acétique, aussi noté YH₄) va servir d'agent complexant en captant les cations possédant une paire d'électrons non liante (comme c'est le cas de Mg²⁺ et de Ca²⁺). Lorsque tous les ions sont piégés, un indicateur complexométrique change de couleur et permet de visualiser l'équivalence. L'EDTA se combine avec les cations dans un rapport stœchiométrique 1 : 1 car il possède plusieurs sites de fixation possible pour des cations divalents (figure 2.24)

L'anion Y⁴⁻ (ion complexe) forme des composés stables avec les cations ciblés selon les réactions : $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CaY}]^{2-}$ et $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{MgY}]^{2-}$. Le dosage s'effectue dans une solution dont le pH est voisin de 10 (milieu tamponné). Les produits formés étant incolores, il faut utiliser un indicateur coloré : du noir ériochrome T, noté NET, ou de l'indicateur coloré de Patton et Reeder (aussi appelé CALCON). Leurs virages du rose au bleu franc indique l'équivalence. Ils sont bleus à pH = 10. Ils sont notés In³⁻. À pH = 10, dans un mélange composé d'un de ces deux indicateurs colorés, de Ca²⁺ et/ou de Mg²⁺ notés X²⁺, il se forme un complexe [XIn]⁻ rose. L'ajout d'EDTA forme un complexe plus stable et incolore [XY]²⁻ avec X²⁺. À l'équivalence, X²⁺ a disparu, alors l'EDTA détruit le complexe [XIn]⁻ rose peu stable, régénérant In³⁻ qui est

bleu. Le dosage est alors équimolaire et le volume de solution d'EDTA utilisé pour permettre le changement de couleur permet alors de remonter aux concentrations en cations Mg^{2+} et Ca^{2+} par les relations de conservation de la matière à l'équivalence ($n_1 = n_2$ et $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$).

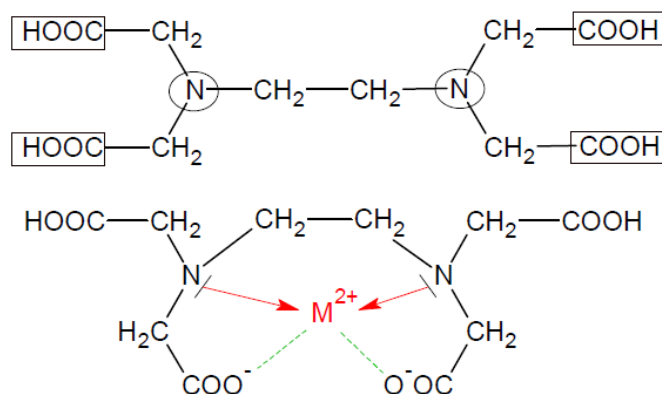


FIGURE 2.24 – Principe de fixation d'un cation divalent sur un agent complexant (EDTA)

Un prélèvement de 50 mL de la solution à doser est réalisé. Il est introduit dans un bécher de 250 mL avec 100 mL de solution tampon ammoniacal à $\text{pH} = 10$ et quelques gouttes d'une solution alcoolique de Noir d'ériochrome T (NET). La solution tampon permet de s'assurer que le pH de la solution reste fixé à la valeur souhaitée, c'est-à-dire la zone de pH permettant le virage de couleur lorsque la réaction sera totale. Une burette graduée de 50 mL est remplie d'EDTA à 0,01 mol/L. La verrerie utilisée doit être propre pour éviter les contaminations. Il est nécessaire de réaliser deux dosages pour chaque mesure : un dosage rapide suivi d'un dosage précis en relevant le volume équivalent pour chaque dosage (figure 2.25).

Cette technique présente néanmoins certaines limites, à commencer par sa difficulté de mise en œuvre. En effet, le volume de prélèvement pour analyse est énorme et ne permet pas de réaliser facilement de suivis de dureté dans un petit volume d'eau au cours de modifications dans le temps. Pour chaque mesure à des paramètres donnés, il faut réaliser à chaque fois une nouvelle expérience ce qui limite la reproductibilité des résultats en rajoutant beaucoup d'incertitudes liées à l'expérimentation et au dosage lui même. Cette technique est également très sensible aux durées d'analyse. En effet, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} ont tendance à se recombinaison en carbonates dans l'eau lorsque celle-ci est à un pH basique. La perte d'information engendrée est difficilement quantifiable dans le temps et semble non négligeable.

2.4.5 Mesures par chromatographie ionique

L'objectif de cette étude étant de contrôler la dissolution d'alliages Mg-Ca, il est donc important de pouvoir mesurer avec précision les quantités d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués en solution. La première technique choisie pour mesurer ces concentrations était le dosage par complexométrie avec de l'EDTA et du noir d'ériochrome T ou du Calcon. Cette technique est parfaitement adaptée aux mesures de dureté de l'eau qui n'ont pas besoin de grande précision. La chromato-

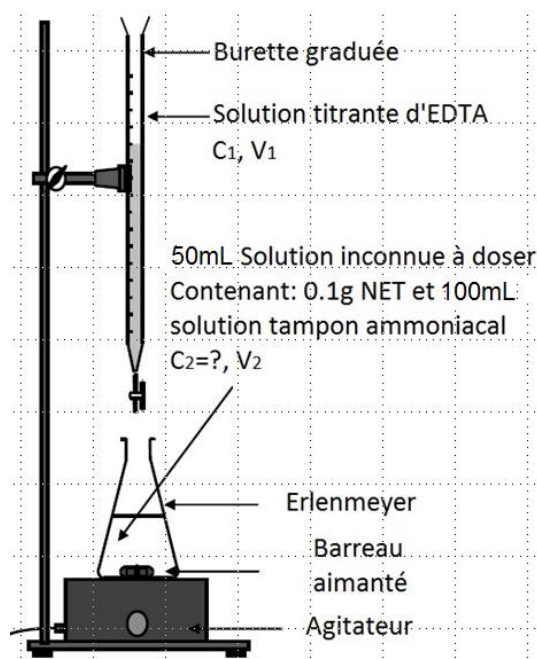


FIGURE 2.25 – Principe du dosage complexométrique

graphie ionique a été choisie car c'est une technique rapide, précise (reproductible) et qu'il est possible d'automatiser les mesures à l'aide d'un passeur d'échantillons.

Pour le dosage des cations, le chromatographe ionique utilisé est de type ICS-1100 commercialisé par Dionex-ThermoFisher, sans passeur, avec injection directe des solutions diluées en façade du dispositif grâce à des seringues stériles. L'appareil étant équipé d'une seule voie et avec une colonne spécifique (cationique ou anionique dans notre cas), il n'est pas possible d'analyser en même temps les cations et les anions. Les analyses porteront uniquement sur les compositions cationiques des eaux étudiées. Elles permettront de mesurer les concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} des échantillons mais aussi en Li^+ , Na^+ , NH_4^+ et K^+

La chromatographie ionique est une technique d'analyse basée sur les différences d'affinités des ions entre une phase stationnaire (résine échangeuse d'ions) et une phase mobile (liquide). Cette technique permet de séparer les différents ions présents dans une solution dépourvue de matière en suspension par élution. Les différences d'affinités des ions (liées à la charge et à la taille de ces ions) sont synonymes de différences entre les vitesses de migration de ces mêmes ions. Ces différences de vitesses de migration permettent de les séparer de telle sorte que plus l'affinité des ions avec la phase stationnaire est faible, plus l'ion "sort" rapidement. Lorsque les cations sont dosés, les anions n'interagissent pas avec la résine et sortent les premiers (pic négatif en début de chaque chromatogramme). L'effet d'entraînement de la phase mobile vient renforcer la séparation en complétant l'effet de ralentissement par la phase stationnaire. Les ions ainsi séparés sont ensuite détectés et quantifiés par reconduction en considérant que la conductivité d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration lorsqu'elle ne contient que des

ions de même nature. Le supprimeur permet de supprimer les ions présents dans l'éluant ayant une trop forte conductivité et qui pourrait masquer le signal et ainsi permet de ne mesurer que les ions appartenant à la solution mesurée (figure 2.26).

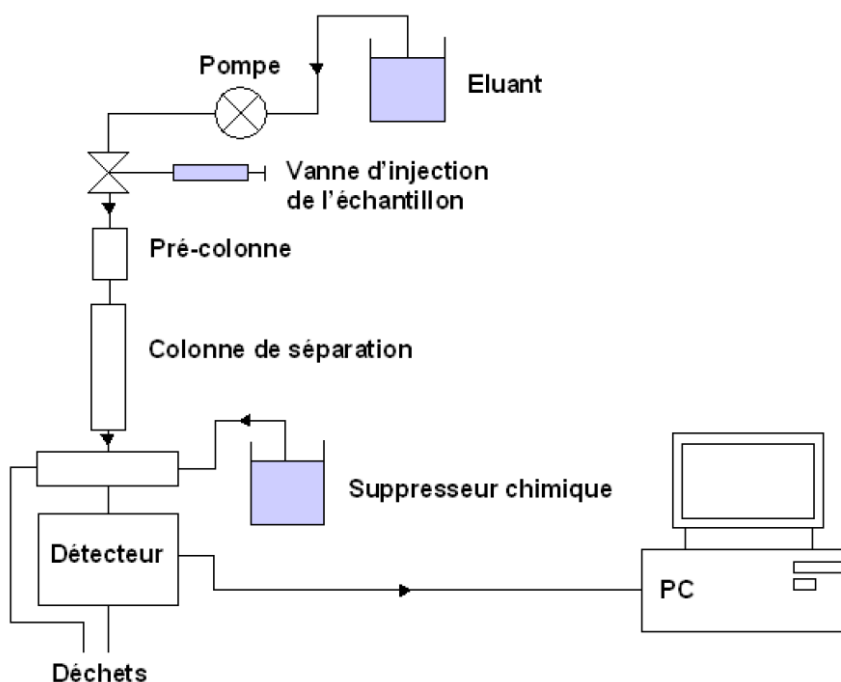


FIGURE 2.26 – Principe de fonctionnement d'un chromatographe ionique

L'échantillon d'eau à analyser est injecté en tête de colonne au moyen d'une vanne d'injection. Cette valve possède une position "chargement" qui permet d'injecter l'échantillon avec une seringue stérile par l'extérieur et une position "injection" qui permet l'injection dans le circuit. La pré-colonne joue le rôle de filtre et permet d'allonger la durée de vie de la colonne. La migration des espèces est assurée par l'éluant (acide méthansulfonique pour le dosage des cations) injecté par la pompe à un débit qui varie en fonction des caractéristiques de la colonne. Lors du passage de l'échantillon dans la colonne contenant une résine échangeuse d'ions, les ions sont séparés selon leurs affinités pour la phase stationnaire. En sortie de colonne, le supprimeur permet d'éliminer les ions constitutifs de l'éluant. Les éléments séparés par la colonne sont ensuite détectés par un conductimètre et les pics de conductivité sont intégrés par l'ordinateur. Au préalable, des échantillons de concentrations connues (étalons) sont injectés dans l'appareil de manière à déterminer le temps de rétention et la courbe de calibration des différents éléments. Cette calibration doit être reproduite régulièrement pour s'assurer que la dégradation de la pré-colonne et de la colonne n'entraînent pas de dérives dans les résultats.

L'analyse des cations a été réalisée avec une pompe et un détecteur conductimétrique Dionex ICS-1100. La colonne échangeuse de cations est une CERS 500 2 mm. L'éluant est constitué

d'acide méthane-sulfonique (MSA : CH_3SO_3) dilué de concentration finale 20 mM. Le débit de l'éluant dans l'appareil a été fixé à 0,25 ml/min. La gamme étalon s'étend de 2 à 100 mg/l pour chacun des cations. La calibration par passage de la gamme étalon est effectuée tous les 100 échantillons. La dilution des échantillons dépassant la gamme étalon est réalisée en modifiant les volumes injectés d'échantillon par une simple dilution. Ensuite le traitement des résultats par le logiciel Chroméléon 7.2 comprend la multiplication des grandeurs mesurées par un facteur de dilution (Facteur de dilution de 40 pour rester dans la gamme d'étalonnage). L'erreur maximale est généralement de l'ordre de 1 mg/L pour les échantillons dans la gamme étalon. Les plus petites concentrations sont plus précisément déterminées que les plus grandes en raison principalement de la multiplication de l'erreur lors de la multiplication par le facteur de dilution (erreur supplémentaire due à la dilution pour que les concentrations soient comprises dans la gamme étalon).

2.5 Bilan

L'élaboration et la caractérisation d'alliages Mg-Ca, qu'ils soient obtenus par die casting ou par compaction de grains métalliques à chaud, passe par la compréhension et la maîtrise des techniques utilisées : microscopie électronique, diffraction des rayons X, tomographie aux rayons X. Les alliages élaborés par die casting présentent des microstructures stables à l'équilibre avec des dendrites primaires composées de Mg ou de Mg_2Ca selon la composition en calcium et d'un eutectique lamellaire composé de Mg et de Mg_2Ca . Le procédé de compaction de grains à chaud doit permettre d'obtenir les même types de microstructures en travaillant à des températures en dessous de la fusion. En ajoutant des éléments porogènes (NaCl) et en contrôlant la pression, la température et la durée de compaction, on peut obtenir des alliages à porosité contrôlée avec des microstructures de la phase solide similaires tout en consommant moins d'énergie. Les techniques de caractérisation électrochimiques et chimiques doivent permettre par la suite de déterminer la capacité de ces alliages à se dissoudre lors du processus de dissolution anodique.

Le chapitre suivant présente les résultats de caractérisations électrochimiques des alliages Mg-Ca ainsi que les résultats de dissolution anodique. Ces résultats vont permettre de comprendre le rôle et l'impact de chaque paramètres sur la dissolution anodique ainsi que le moyen d'optimiser les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les différentes eaux.

Chapitre 3

Dissolution des alliages Mg-Ca

Sommaire

3.1	Caractérisations électrochimiques	71
3.1.1	Évolution des potentiels libres en solution	72
3.1.2	Courbes intensité-potentiel	74
3.1.3	Chronoampérométrie	75
3.1.4	Conclusions intermédiaires	78
3.2	Dissolution anodique dans une cellule simple	79
3.2.1	Dissolution libre en solution	79
3.2.2	Paramètres liés à la loi de Faraday	81
3.2.3	Conclusions intermédiaires	98
3.3	Influence des paramètres cinétiques	99
3.3.1	Volume de solution	99
3.3.2	Température de la solution	100
3.3.3	Dissolution de plusieurs alliages en simultané	101
3.3.4	Dissolution dans une cellule double	105
3.3.5	Dissolution par courants pulsés	108
3.3.6	Conclusions intermédiaires	110
3.4	Optimisation des conditions expérimentales	110
3.4.1	Ajouts de dioxyde de carbone avant dissolution	111
3.4.2	Ajouts d'acide citrique dans l'eau comme inhibiteur de tartre	113
3.4.3	Ajout d'acide citrique en continu comme régulateur de pH	115
3.4.4	Filtration des eaux	117
3.4.5	Conclusions intermédiaires	118
3.5	Bilan	119

3.1 Caractérisations électrochimiques

La norme ISO 8044 définit que la corrosion des métaux est particulièrement déterminée par le milieu dans lequel ils sont immergés, quels que soient leurs états physico-chimiques. La corrosion des alliages Mg-Ca dans une solution aqueuse est donc l'étude des interactions du métal avec son environnement. Cette étude est orientée vers la dissolution assistée d'alliages Mg-Ca par

l'application d'une différence de potentiel élevée entre une électrode constituée de l'alliage et une contre électrode (en acier inox) dans une solution aqueuse (différents types d'eaux).

Plusieurs techniques électrochimiques stationnaires ont été utilisées pour caractériser les alliages en solution et déterminer le comportement au repos des matériaux ainsi que leurs cinétiques électrochimiques. Parmi ces techniques, le suivi du potentiel libre des métaux en immersion, leurs courbes de polarisation autour du potentiel d'équilibre et les courbes chronoampérométriques (suivi du courant lors de l'application d'une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) ont été utilisées.

3.1.1 Évolution des potentiels libres en solution

Les courbes de suivi du potentiel libre sont obtenues en immergeant les matériaux d'étude sans application d'une contrainte électrique et en mesurant la valeur du potentiel d'électrode en fonction du temps. Ces mesures ont été réalisées pour le magnésium pur et les alliages Mg-9Ca, Mg-24Ca et Mg-30Ca dans différents milieux aqueux, à savoir l'eau d'Evian, l'eau de Volvic et l'eau de Perrier (figure 3.1). La tension du métal est mesurée par rapport à une électrode de référence (Électrode au Calomel Saturée : ECS).

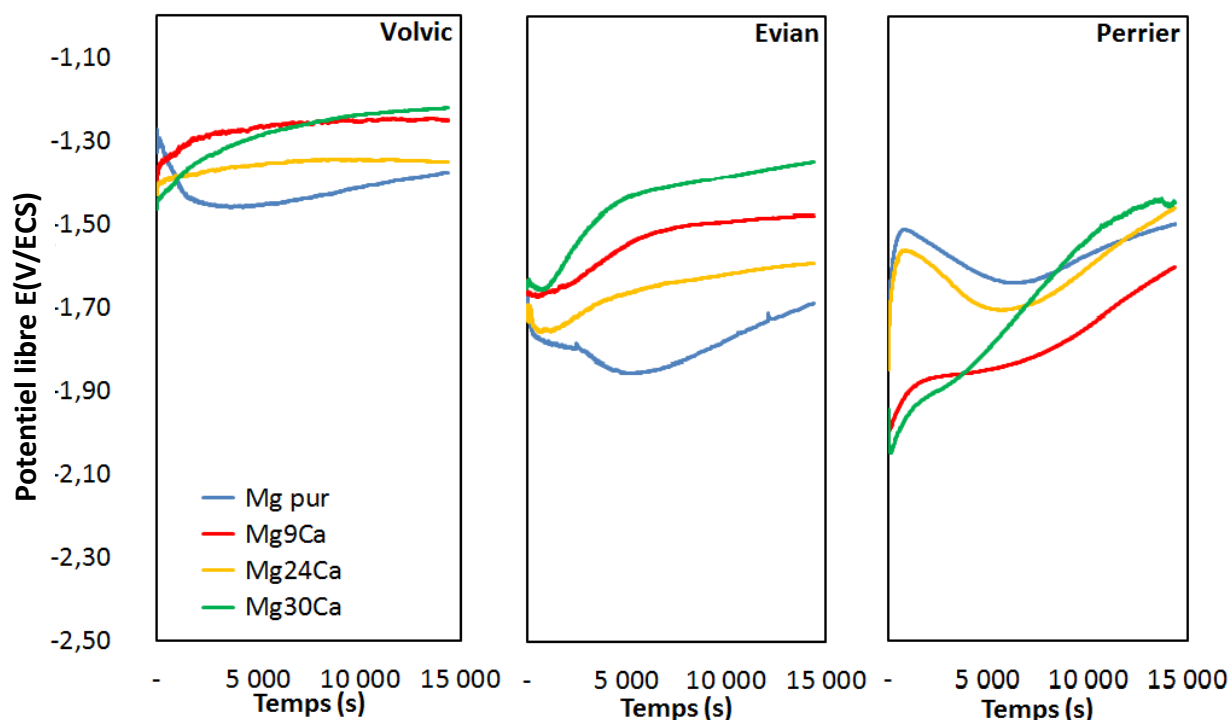


FIGURE 3.1 – Courbes de suivi du potentiel libre dans différentes eaux de référence (Evian, Volvic et Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca

Dans tous les milieux et pour tous les alliages, il existe une zone transitoire, lors de l'immersion des matériaux (aux temps courts). Le potentiel décroît de quelques dizaines voire quelques centaines de millivolts pendant les premières minutes d'immersion pour ré-augmenter par la suite. Lors de l'immersion des alliages dans l'eau, il se forme spontanément une couche de protectrice qui modifie rapidement leurs réactivités respectives et donc la valeur du potentiel libre mesuré. Par la suite, l'augmentation du potentiel libre est relativement linéaire et correspond à la stabilisation du matériau dans son nouvel environnement. Au bout d'un temps suffisamment long, le potentiel mesuré prend la valeur du potentiel galvanique de chaque alliage.

En comparant les différents milieux étudiés, on relève que les potentiels libres (figure 3.2) des alliages Mg-Ca sont globalement plus faibles dans les eaux plus conductrices et minérales que dans les eaux plus agressives et moins minérales : ($E_{moyen-libre-Perrier} < E_{moyen-libre-Evian} < E_{moyen-libre-Volvic}$). En comparant les alliages les uns avec les autres, cela devient plus complexe. Le pourcentage de calcium croissant doit en théorie diminuer la valeur du potentiel libre dans la mesure où le calcium est moins noble que le magnésium. Cela doit accroître les taux de corrosion des alliages Mg-Ca lors de l'augmentation du pourcentage de calcium. Cependant, cette tendance n'apparaît pas clairement dans ces résultats. Lors de la comparaison des données obtenues dans la littérature pour des expériences similaires, les résultats sont très différents et les taux de corrosion estimés peuvent être du simple au triple.

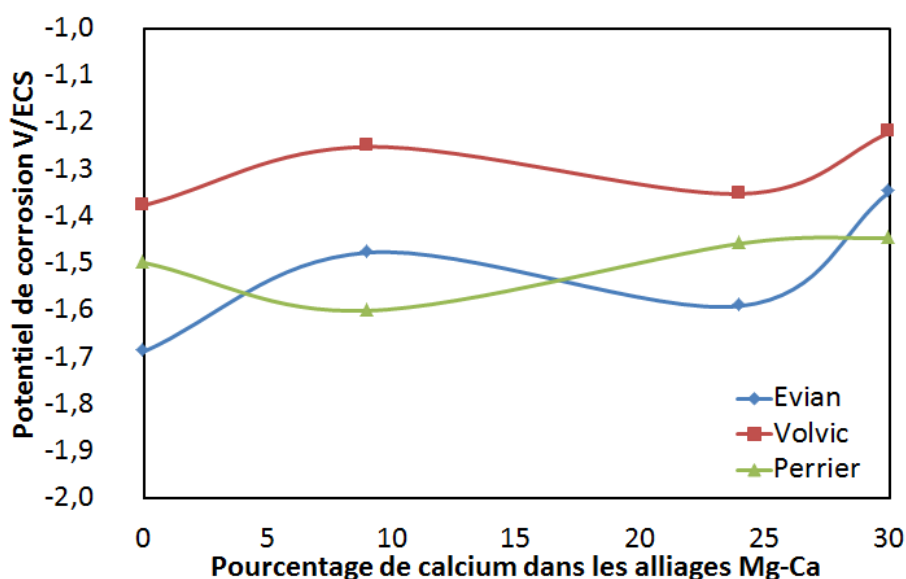


FIGURE 3.2 – Potentiels de corrosion des alliages Mg-Ca en fonction du pourcentage de calcium dans différentes eaux (Evian, Volvic et Perrier)

Les alliages Mg-Ca sont, comme tous les alliages de magnésium, relativement instables en milieux aqueux. Une bonne reproductibilité des mesures est difficile dans la mesure où elles dépendent de nombreux paramètres comme l'état de surface des matériaux (le magnésium s'oxyde instantanément à l'air libre) ou encore la température et le pH de l'environnement au cours du temps. Les résultats présentés sont donc discutables et on se contentera de discuter des tendances

plutôt que des valeurs précises des potentiels libres.

3.1.2 Courbes intensité-potentiel

Les courbes de polarisation, dites courbes intensité-potentiel ou courbes potentiodynamiques, sont obtenues en faisant varier le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (les valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique, en enregistrant pour chaque valeur de potentiel le courant résultant. La vitesse de balayage est suffisamment lente pour permettre la réversibilité des réactions lors du passage du domaine cathodique au domaine anodique. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques en jeu ainsi que les phénomènes de corrosion pour des potentiels donnés (figure 3.3).

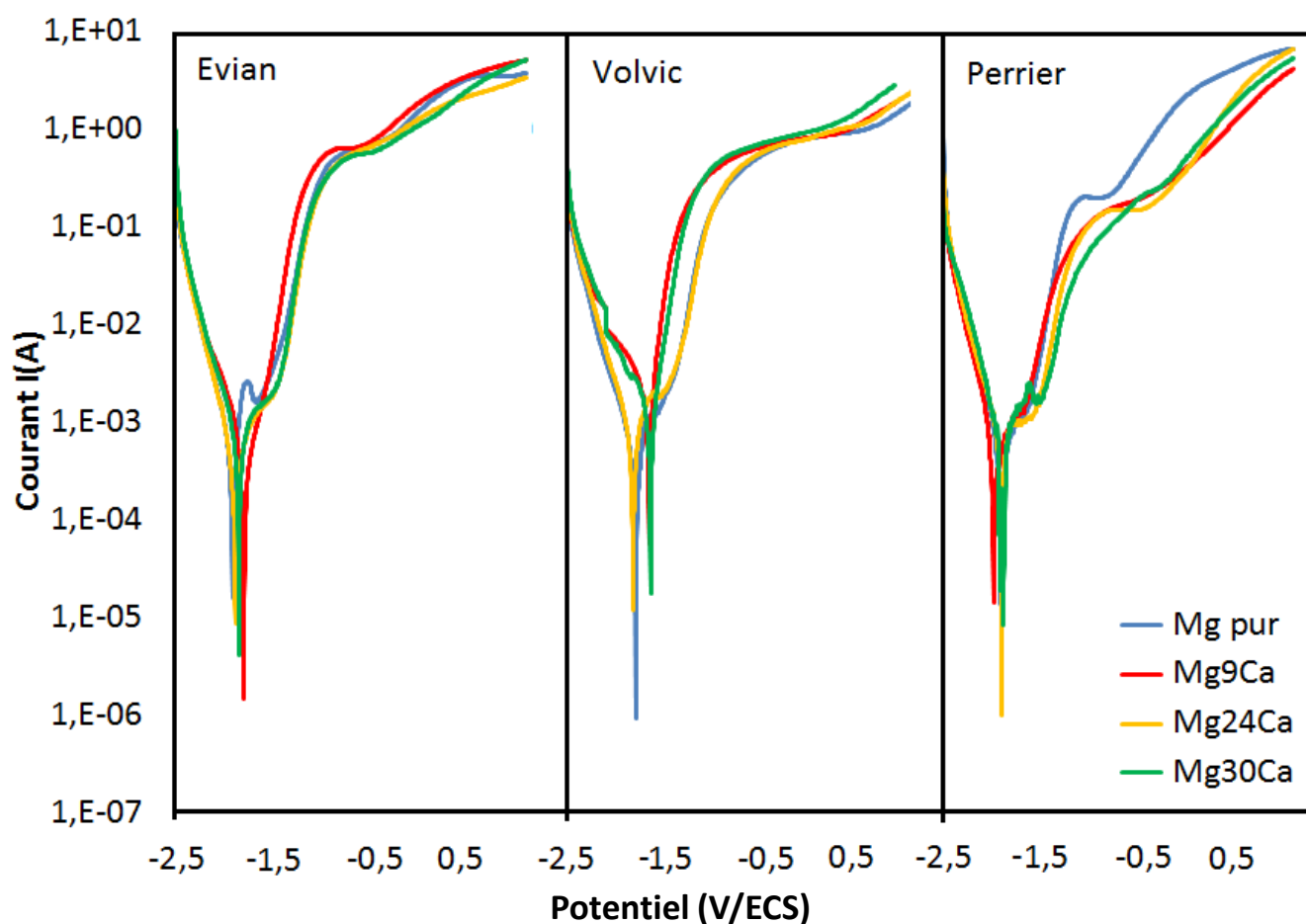


FIGURE 3.3 – Courbes de polarisation dans différentes eaux de référence (Evian, Volvic, Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca, d'une surface $S = 4 \text{ cm}^2$

Quel que soit le milieu d'étude (Evian, Volvic ou Perrier), les courbes intensité-potentiel sont quasiment superposées quelle que soit la teneur en calcium des alliages. Ceci montre que ces

différents alliages ont un comportement électrochimique très proche dans ces différents milieux. En réalité, leurs réactivités électrochimiques symbolisées par la valeur de leur potentiel d'équilibre qui délimite les valeurs de potentiels cathodiques et anodiques, sont légèrement différentes (quelques dizaines de millivolts voire quelques centaines de millivolts de différences). En théorie, le potentiel électrochimique (pic de Tafel) est d'autant plus faible que le pourcentage en calcium est élevé si on observe les potentiels autour du potentiel galvanique. Dans la pratique, l'étude menée dans ce projet est réalisée entre 10 et 40 volts et ne nécessitent pas ce genre de précisions. Les courants de corrosion déterminés graphiquement comme étant le courant à mi hauteur du pic placé au potentiel de corrosion permettent d'estimer le taux de corrosion des alliages. Ce taux de corrosion est quasi identique quel que soit l'alliage Mg-Ca dans un milieu donné ce qui implique que les alliages ont des comportements similaires en corrosion : leurs taux de corrosion seront similaires ainsi que leurs réactivités mais les concentrations des éléments qu'ils vont relarguer en solution seront dépendant des matériaux.

La zone cathodique ($E < E_{corrosion}$) est le siège d'une augmentation du courant très rapide lorsqu'on déplace le potentiel. Dans ce cas, le courant cathodique présente un comportement exponentiel qui illustre que le système est alors contrôlé par la cinétique et limité par les transferts d'électrons. La zone anodique en revanche ($E_{corrosion} < E$) est le siège d'une augmentation de courant brusque puis d'une croissance plus faible du courant (palier) avec l'augmentation du potentiel vers des valeurs positives. Ce palier renseigne le fait que le système est contrôlé principalement par le transport de matière. Les soubresauts observés également du côté anodique sont révélateurs de phénomènes de corrosion spécifiques comme la corrosion uniforme ou par piqûres (comme c'est le cas pour les alliages de magnésium) mais ne permettent pas de différencier un phénomène d'un autre. Ces soubresauts peuvent également être révélateur d'un début de ralentissement cinétique ou de passivation qui peuvent ralentir plus ou moins notablement les vitesses de corrosion des alliages étudiés. La passivation dépend à la fois du domaine des potentiels mais aussi de la valeur du pH qui détermine le domaine de stabilité des oxydes passifs.

3.1.3 Chronoampérométrie

Les courbes chronoampérométriques sont obtenues en appliquant une tension fixée entre une électrode de travail et une contre électrode et en mesurant le courant résultant dans le temps. Cette technique permet d'acquérir des informations sur les cinétiques des réactions électrochimiques (figure 3.4).

Lors de l'application de la différence de potentiel entre une électrode et une contre électrode, le courant généré dépend de nombreux facteurs liés à la seconde loi de Faraday (équation 1.38), entre autre de la conductivité du milieu (eaux) et du matériau (pourcentage de calcium). L'eau de Volvic est une eau agressive, l'eau d'Evian est une eau entartrante et l'eau de Perrier est une eau gazeuse qui peut être agressive puis entartrante selon le taux de CO_2 . L'étude est réalisée pendant 30 minutes. Il est nécessaire de détailler chaque cas, lors de l'application d'une différence de potentiel de 40 volts :

- Dans l'eau d'Evian, dès l'application du potentiel de 40 V, le courant décroît vers une valeur minimale puis augmente au bout d'un certain temps, d'autant plus rapidement que l'alliage est riche en calcium. Lors de l'application de la tension, le courant généré permet

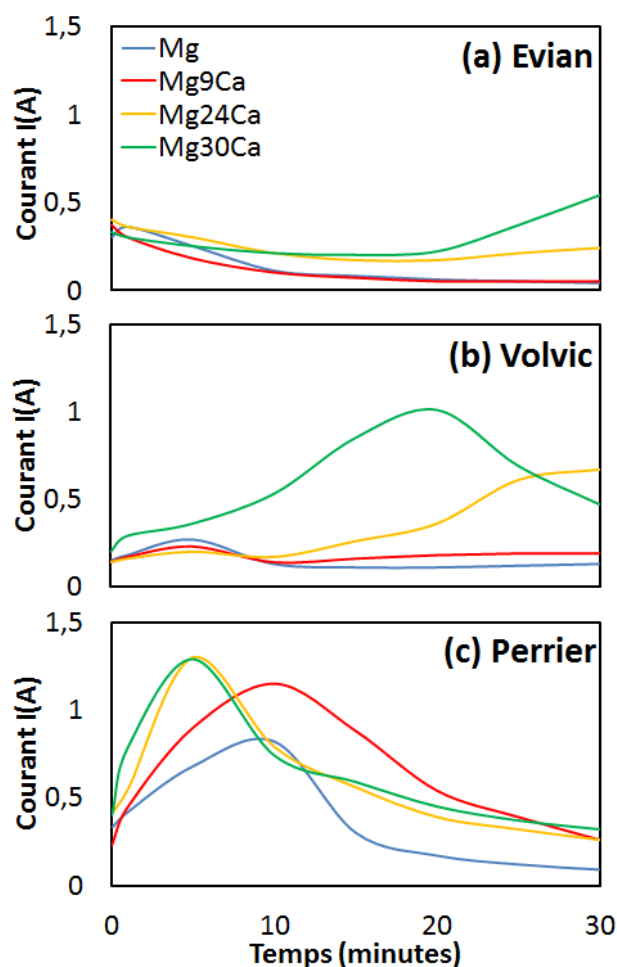


FIGURE 3.4 – Courbes chronoampérométriques dans 150 mL de différentes eaux de référence ((a)Evian, (b) Volvic, (c) Perrier) et pour différents alliages Mg-Ca, avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

la dissolution des alliages et le relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le passage du courant aidant et la température de la solution s'accroissant, du tartre se forme et consomme les ions carbonates et une partie des ions calcium présents. La formation de tartre diminue la conductivité de la solution et fait diminuer le courant. Lorsque la totalité des carbonates est consommée, le relargage continu des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} permet d'accroître la conductivité à nouveau et de diminuer la chute ohmique. Cet effet est visible pour les alliages très riches en calcium (Mg-24Ca et Mg-30Ca) et capables de relarguer suffisamment de calcium pour consommer tous les ions carbonates, contrairement aux alliages pauvres en calcium (Mg et Mg-9Ca).

- Dans l'eau de Volvic, le courant est croissant d'autant plus rapidement que les alliages sont riches en calcium puis décroît après un court palier. La croissance du courant s'explique par l'accroissement de la conductivité lors du relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} lors de la

dissolution et la quasi absence d'ions carbonates susceptibles de former du tartre. Le courant décroît par la suite à cause de la formation d'un film d'oxydes (voire d'hydroxydes) métallique épais en surface de l'électrode de travail qui se comporte comme une barrière au passage du courant et ralentit les cinétiques de dissolution. Cette couche passive tend à croître jusqu'à ce qu'elle se décroche de la surface de l'électrode et que le courant puisse augmenter à nouveau. Dans le cas du magnésium pur, le relargage de Mg^{2+} est la seule contribution à l'augmentation de la conductivité et du courant et comme elle est limitée par la formation de carbonate de calcium en solution (avec les ions initialement présents), le courant reste limité.

- L'eau de Perrier contient du CO_2 qui acidifie l'eau. Lors de l'application de la tension, le courant augmente d'autant plus rapidement que le pourcentage en calcium est important (il augmente moins rapidement et intensément dans le cas du magnésium pur) puis décroît vers une valeur minimale. Le CO_2 dissous acidifie la solution et constitue un retardateur à la formation du tartre car le domaine de pH atteint ne permet pas la formation de tartre. Lors du relargage des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} , le pH se déplace vers un domaine plus alcalin où la formation de tartre est possible. La formation du tartre s'amorce ensuite et le courant décroît à cause de la baisse de conductivité. Pour un temps suffisamment long, le courant doit augmenter à nouveau de la même manière que pour l'eau d'Evian et l'eau de Volvic.

Il est possible de rassembler ces observations pour définir les différentes étapes du processus de dissolution (figure 3.5).

- Lors du démarrage de la dissolution anodique et de l'application de la différence de potentiel, le courant augmente tant que le pH de l'eau reste inférieur au domaine de pH de précipitation du magnésium sous la forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et du calcium sous forme CaCO_3 . La dissolution de l'alliage Mg-Ca est alors pleinement effective, et des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sont relargués. Cette étape est d'autant plus longue que l'eau reste acide malgré les relargages de cations qui alcalinisent l'eau.
- Le pH limite a été dépassé à cause des relargages importants de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} . La formation de précipités de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ progressive et de CaCO_3 est favorisée. Le courant diminue lentement à mesure que la formation de précipités fait diminuer la conductivité de la solution. Cette étape est d'autant plus longue que la teneur en ions carbonates est importante.
- Le courant augmente à nouveau de façon importante, synonyme que la conductivité de la solution augmente à nouveau. La totalité des ions carbonates a réagit pour former du tartre et les cinétiques de relargages des ions Ca^{2+} sont croissantes à nouveau. Les ions Mg^{2+} sont toujours susceptibles de former des hydroxydes.
- Le courant décroît légèrement à cause d'une oxydation progressive de la surface de l'électrode constituée de l'alliage à dissoudre. Cette couche agit comme barrière à la dissolution et aux relargages d'ions. Plus cette barrière croît, plus le courant diminue jusqu'à

ce qu'elle soit trop épaisse et qu'elle se détache partiellement de la surface de l'alliage, synonyme d'une nouvelle croissance du courant et d'une augmentation des relargages.

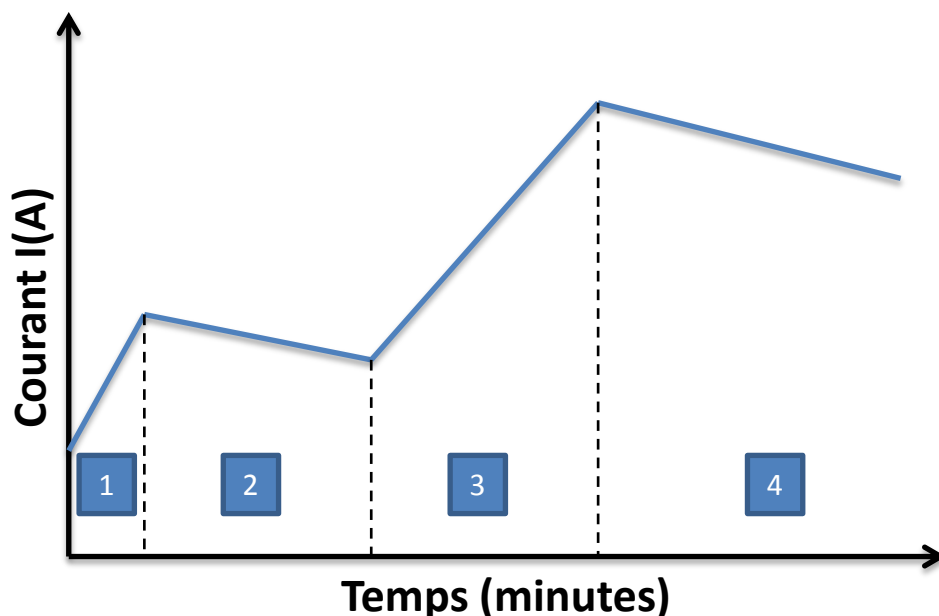


FIGURE 3.5 – Courbe chronoampérométrique : résumé du principe de fonctionnement de la dissolution anodique dans l'eau

Le suivi de l'évolution du courant permet ainsi de comprendre les cinétiques ainsi que leurs limitations dues principalement aux relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , à la formation de tartre ainsi que de couches passives d'oxydes métalliques. Le contrôle de ces cinétiques et des paramètres associés reste complexe et nécessite l'étude séparée de chaque facteur impactant la dissolution.

3.1.4 Conclusions intermédiaires

Les alliages Mg-Ca sont des alliages très réactifs avec un potentiel de corrosion compris entre -1,5 V et -2 V dans les eaux minérales. Leurs potentiels et donc leurs réactivités dépendent à la fois de la nature de l'eau minérale étudiée, de la nature de l'alliage constitutif de l'électrode de travail (pourcentage en calcium) aussi bien que des paramètres expérimentaux (par exemple la tension appliquée). Les courbes de suivi de potentiel libre dans le temps ainsi que les courbes de polarisations sont insuffisantes pour décrire les cinétiques de dissolution et pour interpréter les phénomènes de corrosion. Les courbes chronoampérométriques apportent des informations complémentaires à la compréhension de ces cinétiques dans la mesure où la dissolution anodique est directement reliée à la façon dont le courant interagit avec l'électrode de travail et son environnement.

3.2 Dissolution anodique dans une cellule simple

La dissolution anodique est un procédé permettant de dissoudre les alliages Mg-Ca dans différentes eaux. Le relargage des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} se fait en appliquant une différence de potentiel entre une électrode de travail constituée de l'alliage à dissoudre et une contre électrode d'un métal plus noble (ici en inox).

Le nombre de paramètres impliqués dans la dissolution anodique des métaux est élevé et les informations apportées par les méthodes stationnaires classiques sont insuffisantes pour décrire les cinétiques de dissolution anodique et de relargages des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Plusieurs types de montages expérimentaux sont possibles au sein desquels il est possible de faire varier tous les paramètres influençant la dissolution : les montages à cellules simples où les électrodes se trouvent plongées ensemble en solution et les montages à cellules doubles où les électrodes sont séparées dans deux compartiments différents et reliés par un élément qui permet le passage du courant (membrane poreuse, pont salin).

3.2.1 Dissolution libre en solution

La dissolution libre en solution est réalisée en plongeant un alliage Mg-Ca dans un milieu choisi sans application ni d'une différence de potentiel ni d'un courant. Différents alliages Mg-Ca d'une surface de 4 cm^2 ont été placés dans de l'eau (500 mL) de Volvic (agressive) et de l'eau d'Evian (entartrante) pendant plusieurs jours. La mesure des concentrations ioniques en solution à intervalles réguliers permet de suivre l'évolution de la dissolution et ainsi des relargages de Mg^{2+} et Ca^{2+} . Les figures représentent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} dans le temps (figures 3.6 et 3.7).

Dans l'eau de Volvic, la concentration en ions Mg^{2+} est croissante dans le temps, quel que soit l'alliage Mg-Ca. Néanmoins, cette croissance est relativement faible et similaire dans le cas des alliages Mg-9Ca et Mg-18,4Ca (respectivement un relargage de 18,5 mg/L et 12 mg/L en 22 jours). En comparaison, les alliages plus riches en calcium Mg-24Ca et Mg-30Ca ont relargué une plus grande quantité de magnésium (respectivement 80 mg/L et 79 mg/L). Le Mg-9Ca est l'alliage qui contient le plus de magnésium et le Mg-30Ca celui qui en contient le moins ce qui signifie que les phénomènes de corrosion sont liés à la microstructure. En effet, la corrosion galvanique et micro-galvanique est plus importante dans les alliages plus riches en calcium car ils contiennent des dendrites en Mg_2Ca qui se dissolvent de manière préférentielle par rapport à l'agrégat eutectique globalement moins réactif ($\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca}$ sous forme de lamelles très fines de l'ordre du micron). Les alliages plus pauvres en calcium (moins de 10%), quant à eux, sont constitués de dendrites en Mg et du même agrégat eutectique $\text{Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca}$, dendrites qui sont moins réactives que l'eutectique. Dans ce cas, l'eutectique se dissout préférentiellement mais néanmoins de manière très limitée à cause de la structure très fine et compacte. L'évolution de la concentration en calcium est par contre plus monotone et après une stagnation pendant les premiers jours, elle décroît légèrement (d'environ 20 mg/L à 10 mg/L en 12 jours) pour se stabiliser à nouveau autour de 10 mg/L. Cette décroissance correspond à la formation de tartre en solution puis la stabilisation correspond à la formation d'un film d'oxyde passif en surface.

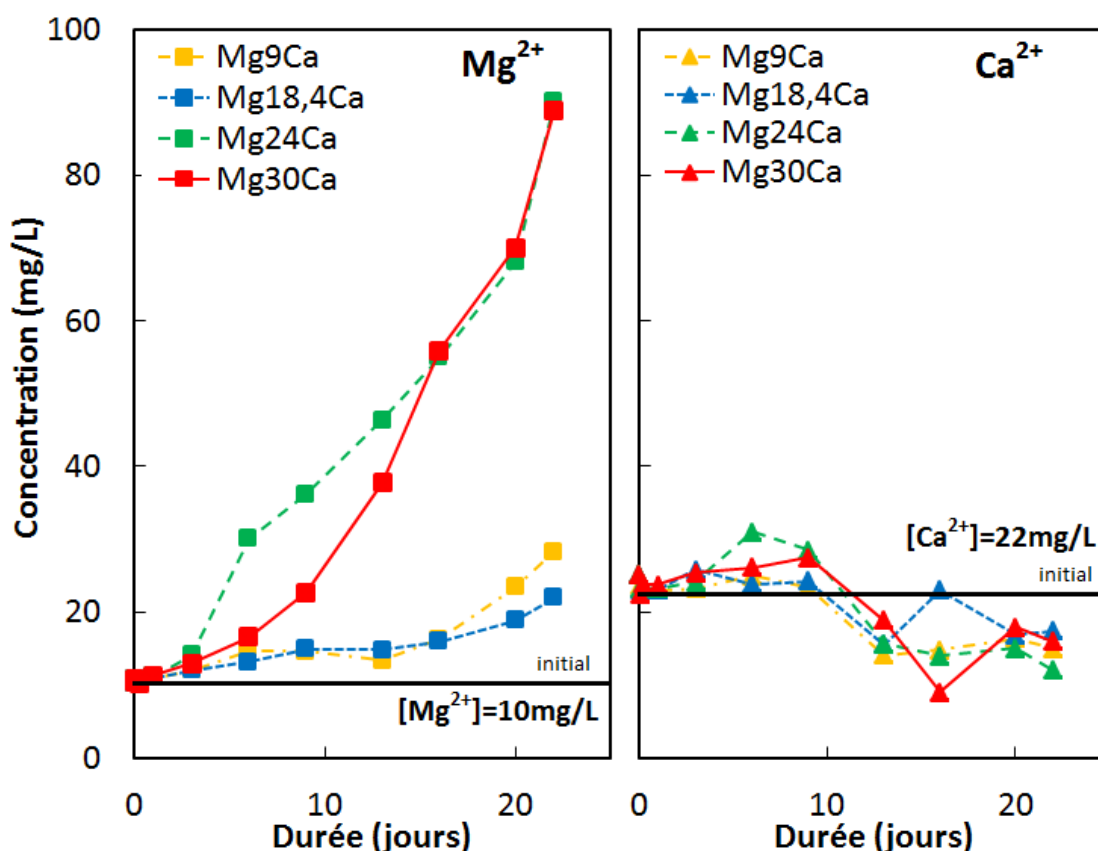


FIGURE 3.6 – Concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} mesurées dans 500 mL d'eau de **Volvic** lors de la dissolution libre d'alliages Mg-Ca

Dans l'eau d'Evian, la concentration en ions Mg^{2+} est croissante, d'autant plus croissante que le pourcentage en calcium dans les alliages est important. Les relargages en Mg^{2+} sont importants dès l'immersion des alliages (le premier jour) puis tendent à augmenter plus lentement. Ce ralentissement est dû à la formation d'une couche passive en surface des alliages. Contrairement à l'eau de Volvic pour laquelle la couche passive se forme mais se dissout aussi plus facilement à cause de l'agressivité de l'eau, la couche passive reste plus présente et ralentit les cinétiques de relargages. Les relargages sont aussi plus importants avec une teneur en calcium plus importante car la corrosion galvanique et micro-galvanique est plus importante dans ce cas. La concentration en ions Ca^{2+} est par contre légèrement croissante dès l'immersion (durant une journée environ) puis décroît largement pour atteindre une valeur minimale (environ 5 mg/L) dès 15 jours d'immersion. Cette décroissance est due au pouvoir entartrant de l'eau. Les ions carbonates réagissent avec le calcium présent dans l'eau et le calcium éventuellement relargué pour former du tartre.

Globalement la dissolution passive reste très faible malgré une immersion libre pendant plusieurs jours, que ce soit dans une eau agressive (Volvic) ou une eau entartrante (Evian). Le relargage d'ions magnésium Mg^{2+} semble plus important dans le cas des alliages plus riches en calcium (à cause de phénomènes de corrosion galvaniques plus marqués) et semble

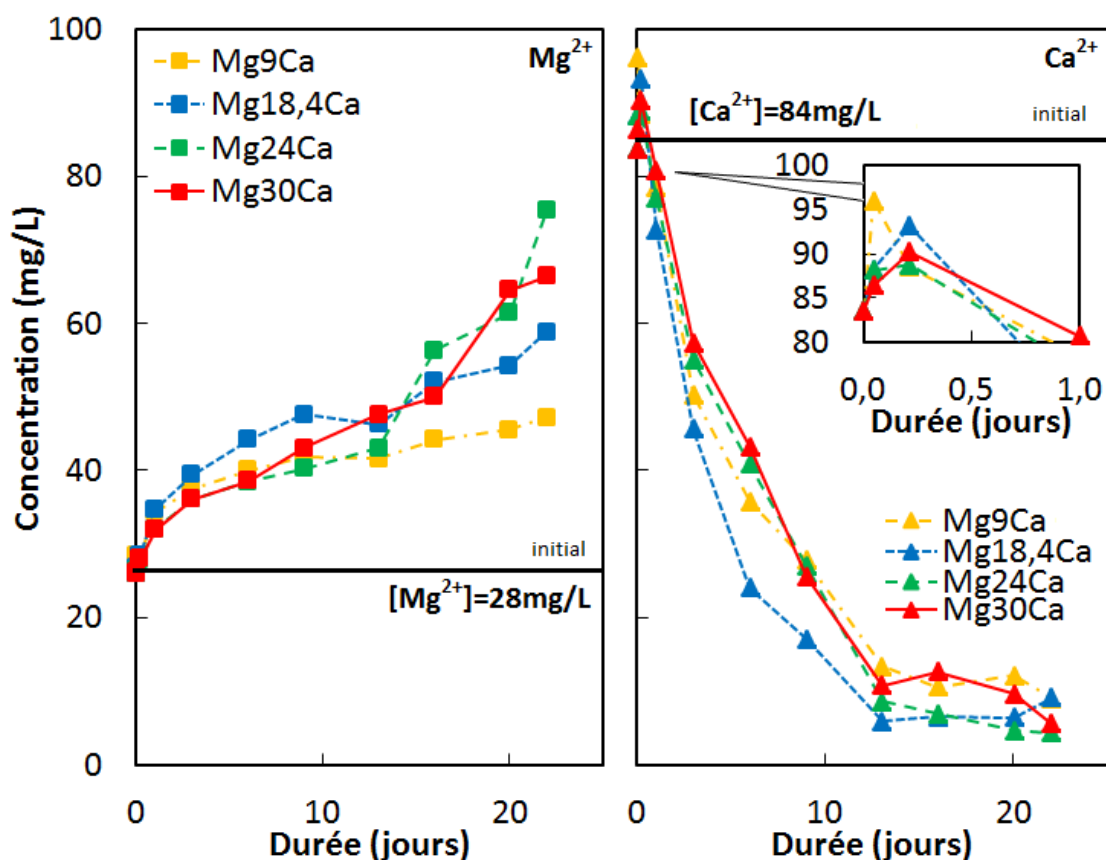


FIGURE 3.7 – Concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} mesurées dans 500 mL d'eau d'Evian lors de la dissolution libre d'alliages Mg-Ca

limité dans le temps probablement à cause de la formation d'une couche passive en surface des alliages (les alliages "noircissent" jusqu'à former une couche de matière pulvérulente composée d'oxydes). La dissolution de calcium sous forme ionique Ca^{2+} par contre est rapidement décroissante, d'autant plus décroissante si le pouvoir entartrant de l'eau est élevé. La formation de tartre à partir des ions carbonates présents en solution et du CO_2 atmosphérique éventuellement dissous limite les relargages d'ions calcium dans le temps. La dissolution des alliages Mg-Ca peut être stimulée par le passage du courant entre une électrode à dissoudre et une contre électrode dans une solution : c'est la dissolution anodique.

3.2.2 Paramètres liés à la loi de Faraday

La dissolution anodique directe est un procédé complexe qui dépend de nombreux paramètres. Les paramètres dont dépendent les cinétiques sont liés entre eux par la loi de Faraday rappelée ici (équation 1.38) :

$$m = \frac{M.U.G.S.t}{n.F.d_{WE.CE}}$$

avec m la masse de produit formée à l'électrode, M la masse molaire, Q la charge électrique ($I.t$), n le nombre d'électrons par mole de produit formé, F la constante de Faraday, U la différence de potentiel entre les deux électrodes, G la conductivité de l'électrolyte, S la surface du matériau, t le temps en secondes et $d_{WE,CE}$ la distance entre les électrodes de travail (paramètres physiques représentés sur la figure 3.8).

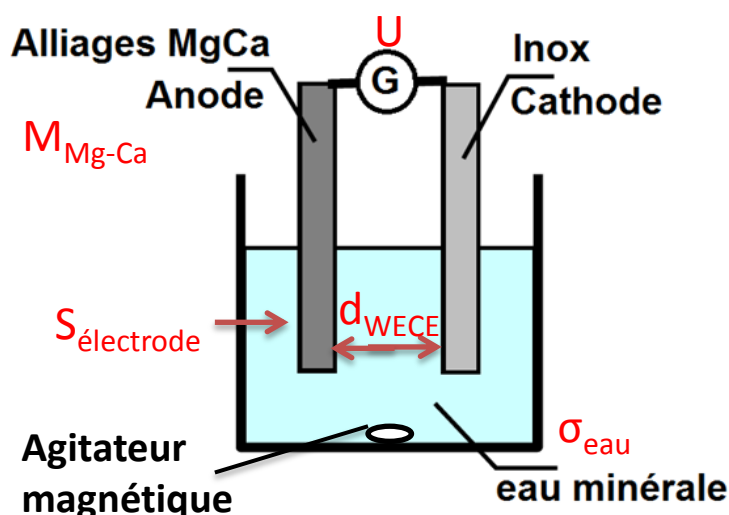


FIGURE 3.8 – Description schématique du montage expérimental utilisé pour réaliser la dissolution anodique dans une cellule simple d'alliages Mg-Ca avec une contre électrode en inox

Chacun de ces paramètres a une influence spécifique qu'il est nécessaire d'étudier en détail pour comprendre comment utiliser le processus de dissolution anodique de Mg-Ca et optimiser les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Au sein de ce montage expérimental, l'électrode de travail et la contre électrode sont de surfaces équivalentes, parfaitement en regard l'une de l'autre pour que la densité de courant soit la même en tout point de l'électrode de travail et que la dissolution de l'alliage soit homogène.

3.2.2.1 Durée de dissolution

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 700 mL d'eau désionisée (résistance très importante de l'ordre de 15 à 18 k Ω) en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figure 3.9).

Les concentrations en ions étant quasiment nulles à l'état initial, les relargages de Mg^{2+} et Ca^{2+} sont uniquement dus à la dissolution anodique de l'alliage Mg-30Ca. La concentration ionique en Mg^{2+} et Ca^{2+} augmente au fur et à mesure que le temps passe. Plus la dissolution anodique sera longue, plus la concentration ionique de Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution sera importante dans la seule mesure où d'autres phénomènes n'entrent pas en compétition avec

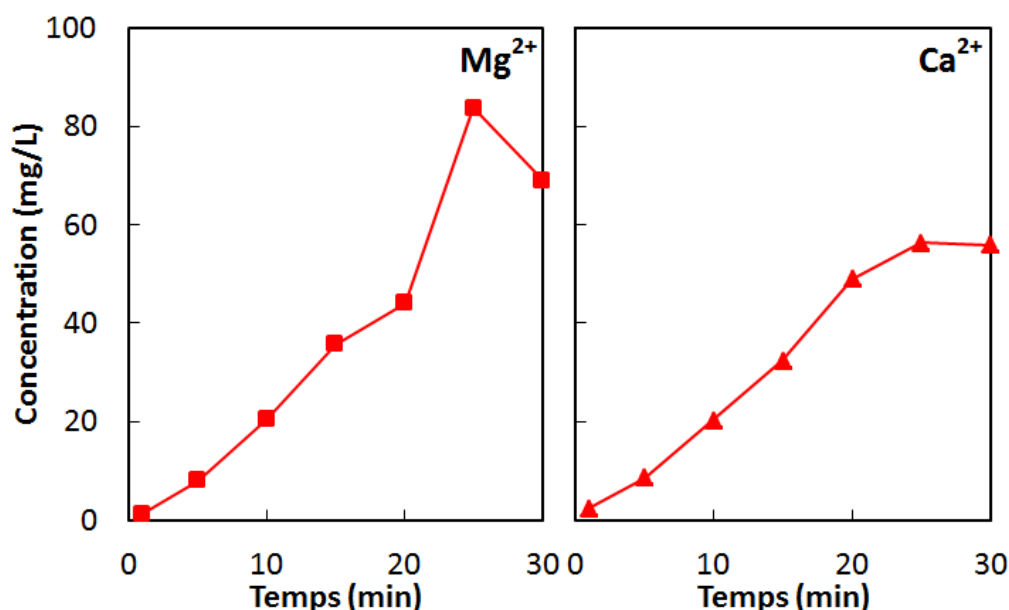


FIGURE 3.9 – Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau permutée avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

le relargage, comme la formation d'un film passif en surface du matériau et le phénomène de formation de tartre.

3.2.2.2 Conductivité de la solution

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic, d'Evian, de Perrier et d'eau permutée en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg²⁺ et Ca²⁺, dans ces conditions, en fonction du temps (figure 3.10).

Les différences entre ces électrolytes sont multiples et expliquent les différents ratios de relargages des ions Mg²⁺ et Ca²⁺. Leurs conductivités, telles que $\sigma_{permutée} < \sigma_{volvic} < \sigma_{evian} < \sigma_{perrier}$ et leurs caractéristiques sont différentes : l'eau permutée ne contient théoriquement aucun ion, l'eau de Volvic est agressive, l'eau d'Evian est entartrante et l'eau de Perrier, contenant du gaz carbonique dissous, est successivement agressive puis entartrante.

Dans l'eau permutée, qui est très peu conductrice car elle ne contient théoriquement aucun ion (en pratique sa résistivité est de l'ordre de 18 k Ω), les relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ sont strictement croissants mais restent relativement faibles. En effet, il a été possible de relarguer environ 80 mg/L d'ions Mg²⁺ et 55 mg/L d'ions Ca²⁺ en 30 minutes. Cette eau ne contient pas d'ions carbonates, est très agressive et ne permet donc pas la formation de tartre. Cependant, la réduction de l'eau et de l'oxygène dissous à la cathode permet la formation d'ions OH⁻. Ils sont susceptibles de former des oxydes et des hydroxydes en

surface de l'électrode de travail au bout d'un temps de dissolution anodique important (environ 25 minutes si on regarde la légère décroissance de la concentration en Mg^{2+} en solution). La très faible conductivité de ce type d'eau limite grandement l'efficacité du processus en générant une chute ohmique très importante entre les électrodes, bien qu'elles soient très proches et que la tension appliquée soit élevée.

Dans l'eau de Volvic, eau agressive contenant peu de carbonates, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont croissants dans le temps. La formation de tartre à partir des ions calcium initialement en solution et ceux relargués avec les ions carbonates initialement présents reste très limitée. Le relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} alcalinise cependant l'eau suffisamment au bout d'un certain temps pour former des hydroxydes de magnésium et de calcium (ainsi que leurs oxydes) et freiner les cinétiques de dissolution. Néanmoins, sur cette échelle de temps, les relargages restent croissants et ne semblent pas limités.

Dans l'eau d'Evian, les relargages d'ions Mg^{2+} sont croissants et ne sont limités que par la formation d'une couche passive à la surface de l'alliage à dissoudre (composée principalement d'oxydes) et la formation d'hydroxyde de magnésium dès que le domaine de pH est favorable (au delà de $\text{pH} = 9,5$ d'après le diagramme de Pourbaix). Les relargages d'ions Ca^{2+} sont retardés par la formation de tartre aux temps courts dès l'immersion de l'alliage. A partir de 10 minutes environ, la concentration d'ions calcium Ca^{2+} devient croissante car les carbonates en solution ont tous réagi avec les ions calcium pour former du tartre.

Dans l'eau de Perrier, la croissance de la concentration en ions Mg^{2+} est très importante aux temps courts car l'eau de Perrier est très conductrice et légèrement acide à cause du gaz carbonique dissous. Ensuite, il apparaît une légère décroissance dans le temps dès 10 minutes environ qui correspond à la formation d'hydroxyde et d'oxyde de magnésium et de calcium en surface de l'électrode. En effet, le relargage massif de magnésium en début de processus a suffisamment alcalinisé la solution pour déplacer le pH vers le domaine de formation d'hydroxydes de magnésium. La surface de l'alliage oxydée ralentit le processus de dissolution anodique en créant une barrière. Le relargage d'ions calcium Ca^{2+} est aussi croissant sur des temps très courts (les 5 premières minutes environ) à cause de l'acidité de l'eau de Perrier (due au dioxyde de carbone dissous) et dès le domaine de pH permettant la formation de tartre (au delà de $\text{pH} = 8,5$ d'après le diagramme de prédominance des espèces carbonatées figure 1.11), les ions carbonates en forte concentration vont réagir avec les ions calcium et former du tartre (la concentration d'ions calcium décroît dès lors).

Les phénomènes décrits dans ces différentes eaux sont représentatifs de ce qu'il peut se passer durant la dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca. L'eau permutée est une eau agressive peu conductrice qui permet une faible dissolution des alliages à cause du peu de courant qui peut traverser la solution. L'eau de Volvic est une eau agressive contenant peu de carbonates qui permet une dissolution efficace dans le temps. L'eau d'Evian est une eau entartrante qui nécessite que la totalité des carbonates réagissent avec les ions calcium Ca^{2+} pour réaliser des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} efficaces dans le temps (même si les relargages d'ions Mg^{2+} sont possibles aussi sur des temps courts). L'eau de Perrier est quant à elle agressive sur les temps courts (à cause du CO_2 dissous) et permet des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et est ensuite limitée par la forte alcalinité atteinte. À des pH élevés,

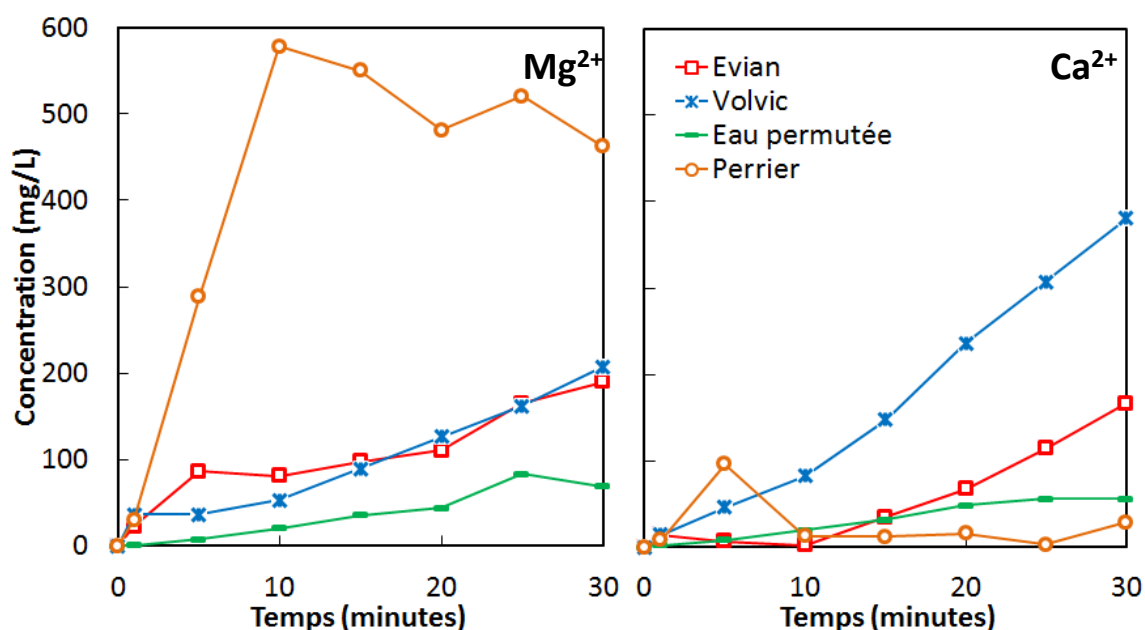


FIGURE 3.10 – Influence de la conductivité et de la nature de la solution aqueuse - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic, d'Evian, de Perrier et d'eau permutée avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

la formation de tartre due à la forte teneur en ions carbonates et la formation d'oxydes et d'hydroxydes de magnésium et de calcium en surface des alliages et en solution sont limitantes. Cette formation de la couche passive est également limitante dans le cas des autres eaux étudiées à partir du moment où le domaine de pH est suffisamment alcalin (ce qui correspond à la formation de ces précipités d'après les diagrammes de Pourbaix et de prédominance des ions carbonates).

3.2.2.3 Distance entre les électrodes

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm, 0,5 cm et 1 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.11 et 3.12).

Dans l'eau d'Evian, le processus de dissolution anodique et les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans le temps sont d'autant plus importants que les électrodes sont proches. Néanmoins, il n'y a pas de proportionnalité entre les ratios d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués et la distance entre les électrodes. Les concentrations en ions Mg^{2+} relevées en solution sont strictement croissantes dans le temps et d'autant plus croissantes que les électrodes sont proches. Les concentrations en Ca^{2+} relevées en solution par contre stagnent sur les temps courts ce qui correspond à la réaction des ions relargués en solution (et ceux initialement présents) avec les ions carbonates sous forme de tartre. Cette stagnation est d'autant plus longue que les électrodes sont éloignées, c'est à dire que les relargages d'ions calcium Ca^{2+}

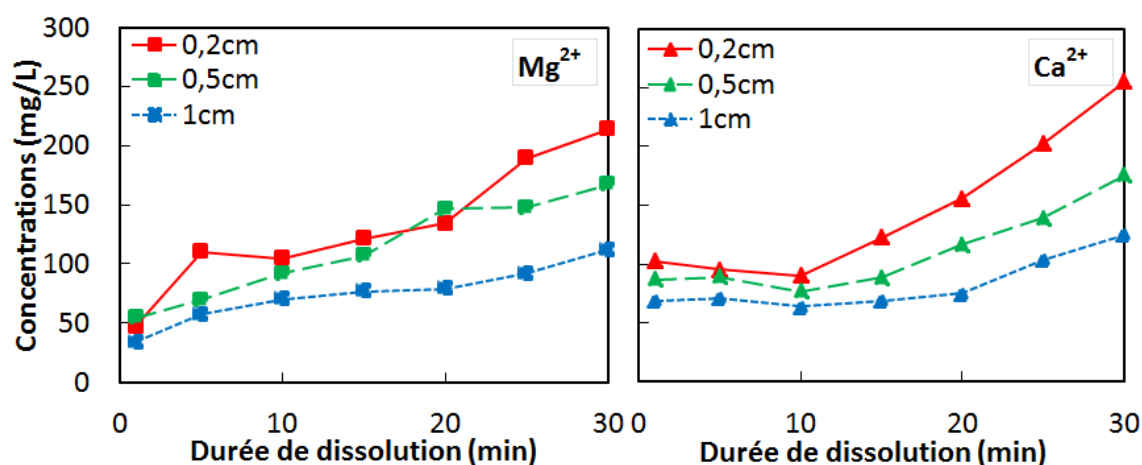


FIGURE 3.11 – Influence de la distance entre les électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm, 0,5 cm et 1 cm

sont moins efficaces et que la réaction avec l'ensemble des carbonates présents avec les ions calcium disponibles est longue. Ensuite, la concentration en ions calcium relargués est croissante en solution (dès que les ions carbonates sont consommés pour former du tartre) à partir de respectivement 10 minutes, 15 minutes et 20 minutes environ dans le cas des électrodes distantes respectivement de 0,2 cm, 0,5 cm et 1 cm. Les relargages d'ions calcium sont alors d'autant plus importants que la distance entre l'électrode de travail et sa contre électrode est faible.

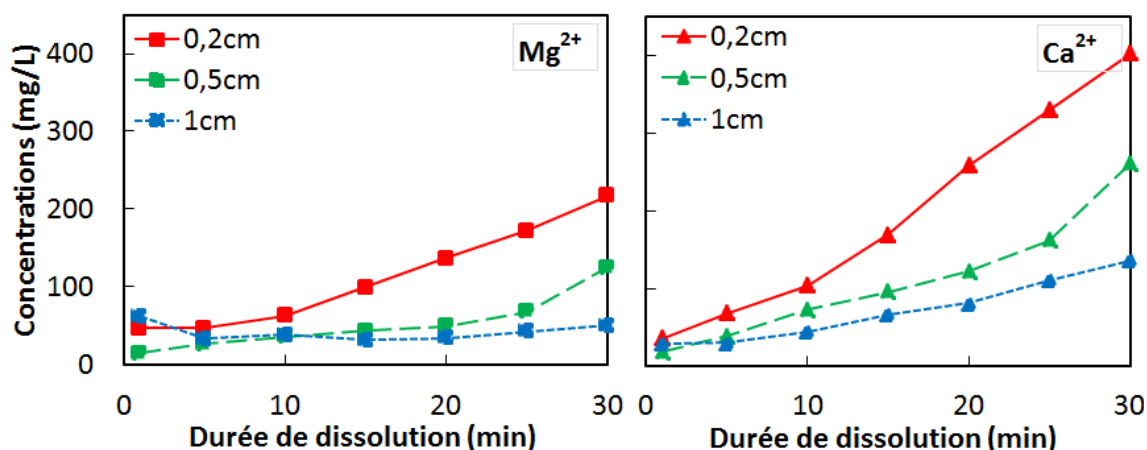


FIGURE 3.12 – Influence de la distance entre les électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm, 0,5 cm et 1 cm

Dans l'eau de Volvic, de la même façon que dans l'eau d'Evian, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans le temps sont plus importants lorsque les électrodes sont au plus

proche, autant dans le cas des relargages d'ions Mg^{2+} que dans le cas des relargages d'ions Ca^{2+} . Il n'y a pas de palier aux temps courts dans le cas présent à cause de la très faible concentration en ions carbonates dans ce type d'eau (agressive). La recombinaison des ions calcium Ca^{2+} produits et initialement présents est en effet limitée par la très faible teneur en ions carbonates initialement présents et les carbonates éventuellement présents suite à la dissolution du CO_2 de l'atmosphère dans l'eau.

Le fait de rapprocher les électrodes permet de diminuer la résistance propre à la solution (selon les eaux), permet le passage d'un courant plus important et permet le relargage d'autant plus d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution autant dans l'eau de Volvic que dans l'eau d'Evian (figure 3.13). En rapprochant les électrodes, la chute ohmique entre ces deux électrodes a diminué et permis d'augmenter la densité de courant à la surface de l'électrode à dissoudre.

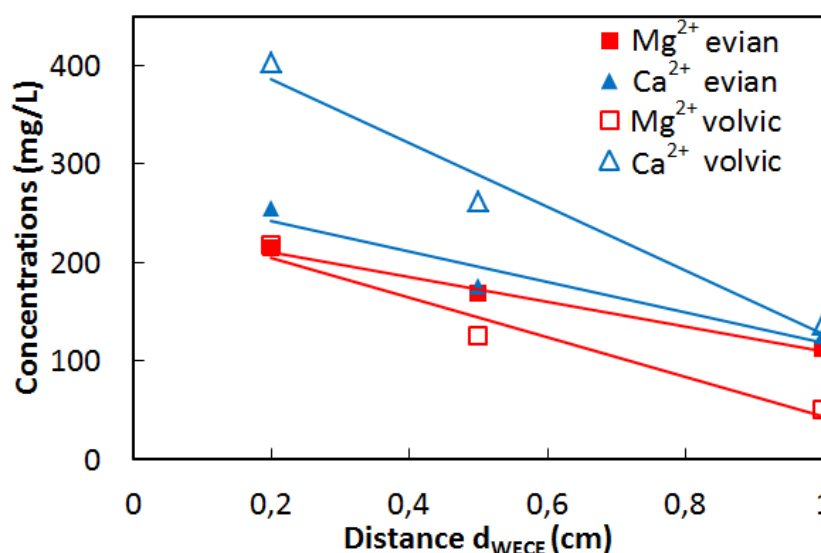


FIGURE 3.13 – Influence de la distance entre les électrodes lors de la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian

3.2.2.4 Tension appliquée

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian en appliquant 40 V, 20 V et 10 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm^2) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.14 et 3.15).

Dans l'eau d'Evian (entartrante), la dissolution des alliages est d'autant plus importante que la tension appliquée entre l'électrode de travail à dissoudre et la contre électrode est importante. C'est grâce à la tension générée que le courant passe au travers du circuit formé par le générateur, les électrodes et la solution. Le courant généré est d'autant plus important

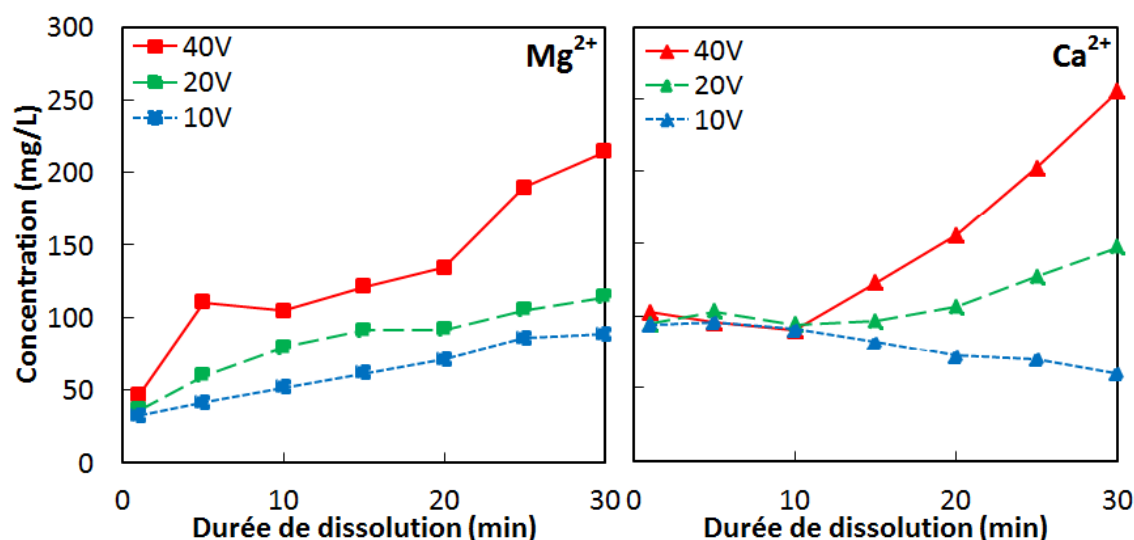


FIGURE 3.14 – Influence de la tension appliquée - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'**Evian** avec les paramètres $U_{app} = 40\text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4\text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2\text{ cm}$

que la tension appliquée est importante. La quantité d'ions relarguée étant dépendante du courant traversant, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} seront plus importants avec une tension plus importante. Il n'y a pas de proportionnalité clairement définie entre la tension appliquée et les quantités d'ions relargués, mais une meilleure efficacité du procédé à plus haute tension. C'est probablement dû à la formation de la couche d'oxyde passive en surface de l'alliage (qui ralentit la dissolution) et à la formation de carbonates de calcium en solution. L'évolution de la concentration en calcium en fonction des différentes tensions appliquées en atteste justement. Entre 0 et 10 minutes, il apparaît un palier (voire une légère décroissance de la concentration en Ca^{2+}) probablement due à la présence des ions carbonates initialement en solution qui réagissent rapidement avec les ions calcium Ca^{2+} déjà présents et ceux relargués pour former du tartre. Dès que tous les carbonates ont réagi, la concentration en calcium devient de nouveau croissante. En effet, il sont d'autant plus vite consommés que le relargage est efficace et c'est donc à plus haute tension appliquée que la croissance de la concentration en Ca^{2+} est la plus rapide et la plus intense. Elle débute par ailleurs après environ 15 minutes avec l'application de 20 V et n'est pas effective avec l'application de 10 V . Cela illustre le manque d'efficacité d'une tension plus faible pour faire réagir tous les carbonates et finalement relarguer des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Dans l'eau de Volvic, plus agressive que l'Evian, le relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} est d'autant plus efficace que la tension est importante. La formation de tartre est limitée par la faible concentration initiale d'ions carbonates. Cependant, la formation d'oxyde en surface des alliages est toujours possible et ralentit la réaction de dissolution. La proportionnalité entre la tension appliquée et les ratios d'ions relargués en solution est difficile à affirmer à cause des phénomènes d'oxydation et de faible formation de tartre qui rentrent en compétition avec la dissolution anodique.

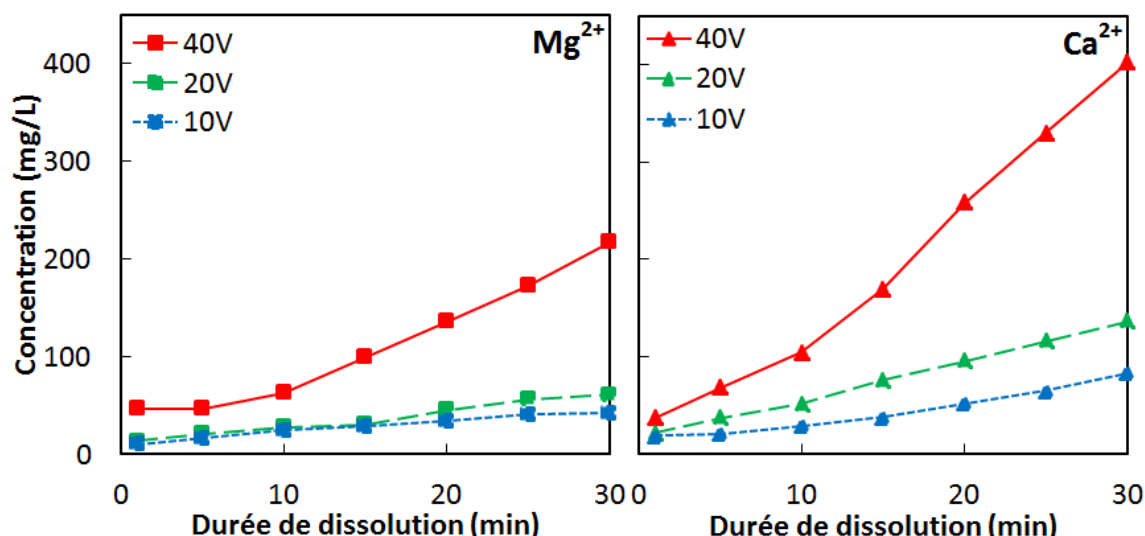


FIGURE 3.15 – Influence de la tension appliquée - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40\text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4\text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2\text{ cm}$

Une tension plus importante permet le passage d'un courant plus important dans le circuit formé par les électrodes et la solution et ainsi de relarguer une plus grande quantité d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} (figure 3.16). Ces relargages sont malgré tout limités par les phénomènes parasites de formation de tartre (en début de dissolution) et d'oxydation de l'alliage (à partir d'un pH suffisamment alcalin).

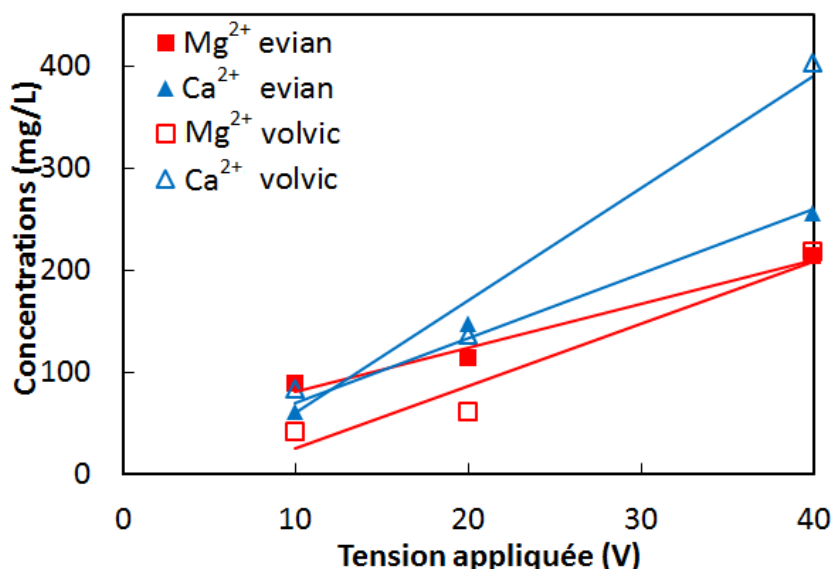


FIGURE 3.16 – Influence de la la tension appliquée entre les électrodes lors de la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de **Volvic** et d'**Evian**

3.2.2.5 Surface des alliages

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm², 2 cm², 1 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg²⁺ et Ca²⁺, dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.17 et 3.18).

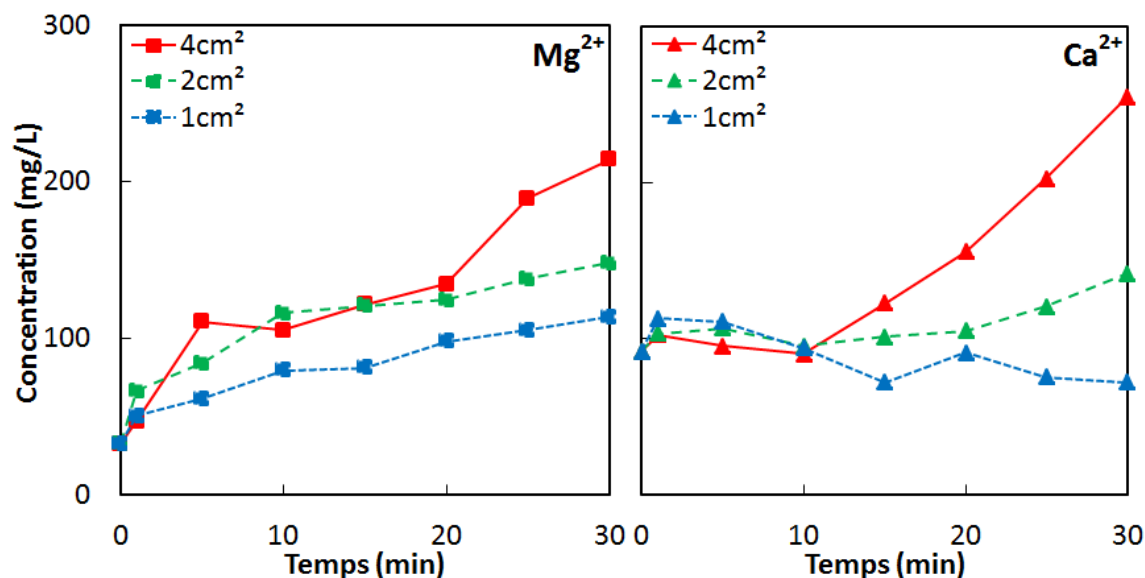


FIGURE 3.17 – Influence de la surface spécifique des électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², 2 cm², 1 cm², $d_{WE,CE} = 0,2$ cm

Dans l'eau d'Evian, les relargages d'ions Mg²⁺ sont d'autant plus importants que la surface des électrodes est importante. Les relargages d'ions magnésium sont proportionnels à la surface spécifique des alliages (à l'incertitude expérimentale et de mesure près). Dans le cas des relargages d'ions Ca²⁺, la concentration en ions calcium est légèrement décroissante sur les temps courts puis redevient croissante au bout d'une durée de dissolution suffisamment longue pour avoir fait réagir l'ensemble des ions carbonates avec les ions Ca²⁺ dissous pour former du tartre. Cette augmentation de la concentration en ions Ca²⁺ est d'autant plus rapide que la surface de l'alliage est importante, synonyme d'un relargage d'ions Ca²⁺ plus important avec une surface d'alliage plus importante et donc d'une possibilité de formation de tartre avec les ions carbonates dissous plus rapide et efficace.

Dans l'eau de Volvic, le raisonnement est le même, c'est à dire que les relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ sont plus importants lorsque la surface de l'alliage est plus importante. Il n'y a pas de problèmes de limitations des relargages d'ions Ca²⁺ ("palier" de concentration sur les temps courts) car ce type d'eau ne contient que très peu d'ions carbonates. La réaction est probablement limitée sur un intervalle de temps plus long par formation d'une couche d'oxyde passif limitante en surface de l'électrode de travail.

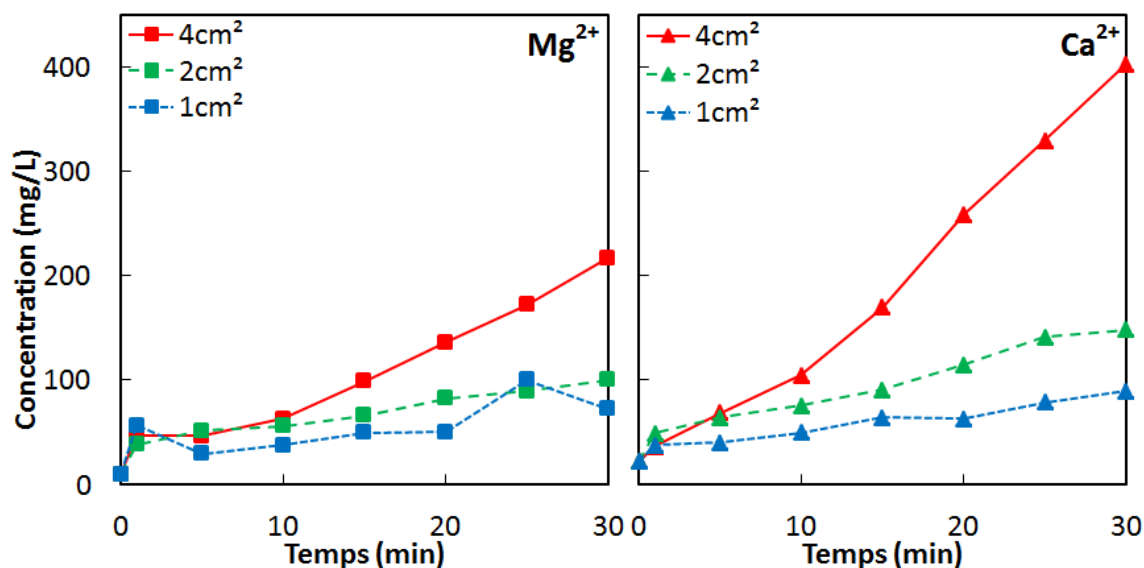


FIGURE 3.18 – Influence de la surface spécifique des électrodes - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², 2 cm², 1 cm², $d_{WE,CE} = 0,2$ cm

Une surface plus importante immergée en solution permet le passage d'un courant plus important dans le circuit formé par les électrodes et la solution et ainsi de relarguer une plus grande quantité d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ (figure 3.19). Ces relargages sont encore une fois limités par les phénomènes parasites de formation de tartre (plus rapides en début de dissolution si la surface est plus importante) et d'oxydation de l'alliage (équivalente à petite et grande surface).

3.2.2.6 Influence du pourcentage de calcium

La dissolution de plusieurs alliages Mg-Ca avec différents pourcentages de calcium (0%, 9%, 18,4%, 24% et 30% en masse) a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg²⁺ et Ca²⁺, dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.20 et 3.21).

La teneur en calcium dans les alliages Mg-Ca module la microstructure de ces alliages ainsi que le ratio entre les parties primaires et secondaires (respectivement dendritique et l'agrégat eutectique). Il est possible de différencier ces alliages selon leurs types de microstructures :

- le magnésium pur
- le Mg-9Ca avec une microstructure très compacte composée de dendrites de Mg et d'un agrégat eutectique Mg + Mg₂Ca

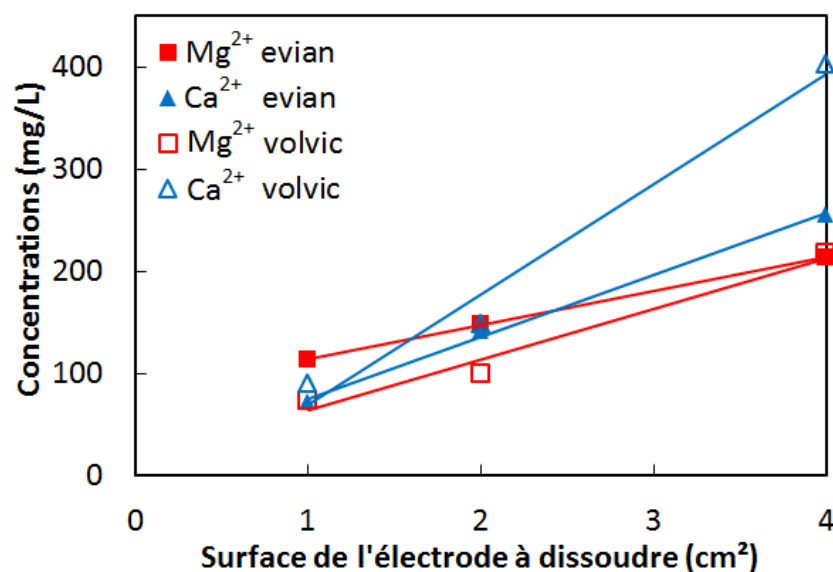


FIGURE 3.19 – Influence de la la surface de l'électrode de travail sur la dissolution de Mg-30Ca au bout de 30 minutes dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian

- le Mg-18,4Ca est un quasi eutectique avec une microstructure composée quasi entièrement d'agrégat eutectique Mg + Mg₂Ca
- les Mg-24Ca et Mg-30Ca composés de dendrites de Mg₂Ca et d'un agrégat eutectique Mg + Mg₂Ca dans des proportions différentes (plus de dendrites dans l'alliage Mg-30Ca que dans le Mg-24Ca et moins d'eutectique)

Dans l'eau d'Evian, les relargages de Mg²⁺ sont très importants dans le cas de l'électrode constituée de magnésium pur et sont encore plus importants dans le cas des alliages très riches en calcium Mg-18,4Ca, Mg-24Ca et Mg-30Ca. Les relargages sont plus limités dans le cas du Mg-9Ca. Quant aux relargages d'ions Ca²⁺ ils sont largement croissants et importants dans le cas des alliages Mg-24Ca et Mg-30Ca (supérieurs dans le cas du Mg-30Ca par rapport à Mg-24Ca), très limités (voire stagnants) dans le cas du Mg-18,4Ca et décroissants dans le cas des alliages Mg-9Ca et Mg pur. Le Mg-18,4Ca possède une microstructure très fine et compacte composées de lamelles enchevêtrées de Mg et de Mg₂Ca qu'il est difficile de dissoudre. L'alliage contenant des dendrites en Mg pur ainsi que de l'agrégat eutectique (Mg-9Ca) est susceptible de dissoudre des ions Mg²⁺ mais insuffisamment des ions Ca²⁺. L'apport des ions Ca²⁺ est uniquement possible dans ce cas par la dissolution de l'eutectique. Seuls les relargages d'ions Mg²⁺ sont efficaces. Il est possible d'en déduire que dans un alliage comprenant une phase plus grossière (les dendrites) et une phase très raffinée (eutectique), c'est la phase grossière dendritique qui va se dissoudre en priorité. Si l'agrégat eutectique est moins noble que les dendrites cela signifie que les dendrites se dissolvent préférentiellement par corrosion micro-galvanique. Les relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ lors de la dissolution des alliages Mg-24Ca et Mg-30Ca sont très importants. Les relargages d'ions Ca²⁺ sont d'ailleurs d'autant plus importants que le pourcentage de calcium est important.

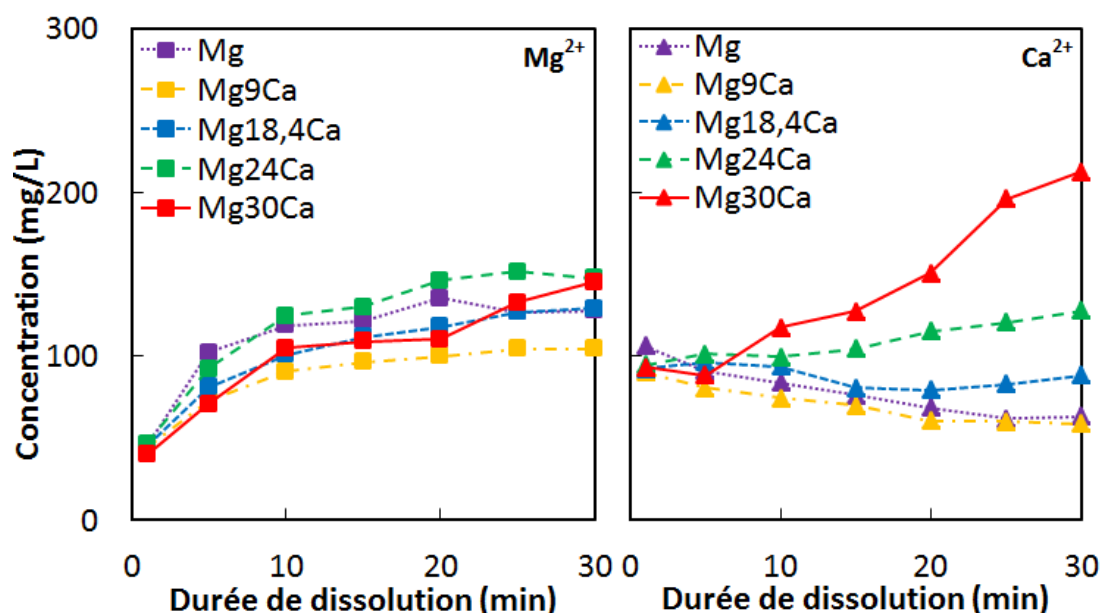


FIGURE 3.20 – Influence du pourcentage de calcium dans l’alliage constitutif de l’électrode - Dissolution anodique d’un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24% et 30% en masse) dans 150 mL d’eau d’Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

C’est synonyme de la dissolution préférentielle des dendrites constituée de Mg_2Ca car la fraction volumique de dendrites en Mg_2Ca est plus importante dans l’alliage Mg-30Ca que dans Mg-24Ca. L’agrégat eutectique peut également se dissoudre, stimulée par corrosion micro-galvanique par la différence de potentiel de corrosion entre les dendrites et l’eutectique, mais dans des vitesses moins importantes que la phase dendritique. Le magnésium pur quant à lui ne relargue pas d’ions Ca^{2+} mais il apparaît tout de même une décroissance de la concentration en calcium en solution, synonyme de formation de tartre par le passage du courant et la réduction de l’eau et de l’oxygène dissous à la cathode. Cette tendance est la même que celle du Mg-9Ca, illustrant bel et bien les lacunes de relargages d’ions Ca^{2+} durant la dissolution du Mg-9Ca.

Dans l’eau de Volvic, le raisonnement est le même à ceci prêt qu’il n’y a pas de formation de tartre (ou très peu) pour faire obstacle aux relargages d’ions Ca^{2+} . Les relargages d’ions Mg^{2+} sont importants lors de la dissolution du Mg pur (et quasiment équivalent aux relargages obtenus lors des dissolutions des alliages Mg-9Ca, Mg18,4Ca et Mg24Ca) mais sont supérieurs dans le cas de la dissolution du Mg-30Ca. La dissolution préférentielle des dendrites constituées de Mg_2Ca est stimulée par la différence de potentiel de corrosion entre les dendrites et l’eutectique et génère de la corrosion micro-galvanique. Les relargages d’ions Ca^{2+} sont supérieurs lorsque les alliages contiennent plus de calcium et possèdent une microstructure comprenant des dendrites en Mg_2Ca . Le Mg-18,4Ca, le Mg-9Ca et le Mg pur relarguent de façon similaire une très faible quantité de calcium. Cela tend à confirmer que les dendrites se dissolvent en priorité par rapport à l’eutectique (relargage de Mg^{2+} et pas de Ca^{2+} dans le cas du Mg-9Ca) et que la dissolution de l’eutectique est très limitée même si les relargages d’ions Mg^{2+} sont possibles par rapport au Ca^{2+} par corrosion

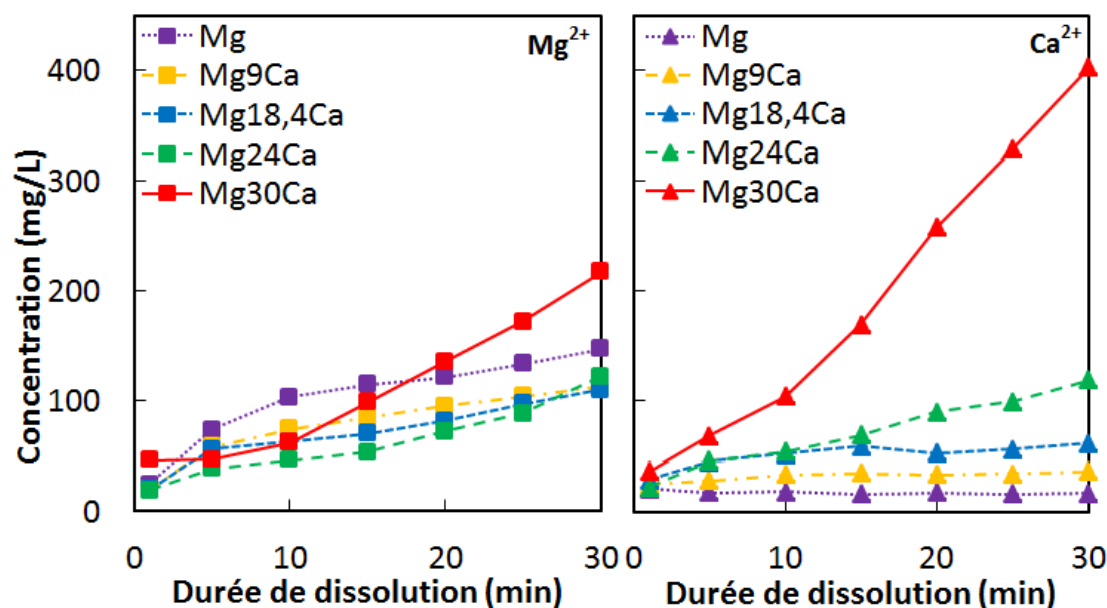


FIGURE 3.21 – Influence du pourcentage de calcium dans l'alliage constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24%, 30% en masse) dans 150 mL d'eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

micro-galvanique des lamelles de Mg par rapport à celles de Mg₂Ca.

La figure 3.22 illustre ces tendances. Les relargages d'ions Mg^{2+} sont légèrement croissants avec l'augmentation de la teneur en calcium. Par contre, les relargages d'ions Ca^{2+} sont très croissants avec l'augmentation du pourcentage de calcium dans l'alliage constitutif de l'électrode, dans les deux types d'eaux. Les relargages sont plus importants dans l'eau de Volvic que dans l'eau d'Evian car cette première permet un passage du courant plus important et de former beaucoup moins de précipités limitant la dissolution.

Le pourcentage de calcium est primordial pour contrôler à la fois les ratios d'ions relargués ainsi que leurs natures au travers du contrôle de la microstructure. Une microstructure fine et compacte étant plus difficile à dissoudre qu'une microstructure plus grossière, le ratio entre les dendrites et l'agrégat eutectique ainsi que leurs compositions vont contrôler les taux d'ions relargués.

3.2.2.7 Influence du pourcentage de zinc

La dissolution de plusieurs alliages Mg-Ca-xZn avec différents pourcentages de calcium (9% et 24% massique) et différents pourcentages de zinc (0%, 1%, 3%, 5% massique) a été réalisée dans 150 mL d'eau de Volvic et d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.23, 3.24, 3.25 et 3.26).

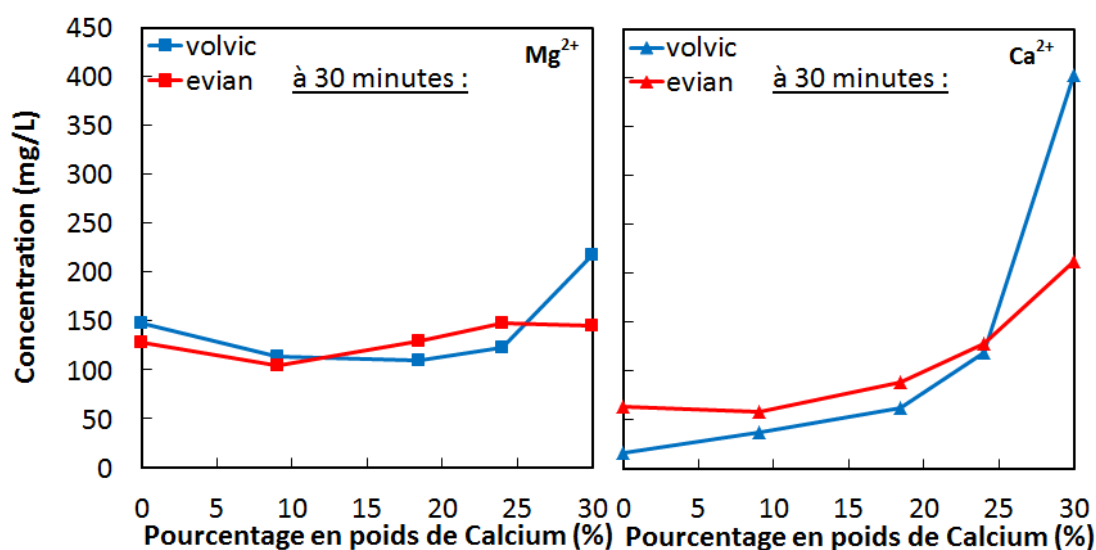


FIGURE 3.22 – Influence du pourcentage de calcium dans l’alliage constitutif de l’électrode sur la concentration en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués au bout de 30 minutes - Dissolution anodique d’un alliage Mg-Ca (0%, 9%, 18,4%, 24%, 30% en masse) dans 150 mL d’eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

Les ajouts de zinc entre 1% et 5% en masse modifient les microstructures des alliages en les complexifiant. Les dendrites sont moins bien définies et l’eutectique est de moins en moins compact et lamellaire, mais tend plutôt à se désorganiser et à s’agrandir au voisinage des dendrites. Lors de l’élaboration de ces alliages, le zinc se dissout dans le magnésium et si le pourcentage est supérieur à la limite de solubilité du zinc dans le magnésium il se forme le composé intermétallique $Mg_6Ca_2Zn_3$ en plus des phases Mg et Mg_2Ca . Dans le cas des alliages Mg-9Ca-xZn, il se forme la phase dendritique primaire constituée de Mg et l’agrégat eutectique constituée de $Mg_6Ca_2Zn_3$, de Mg_2Ca et de Mg. Cet agrégat eutectique se forme autour des dendrites sous forme de lamelles plus grossières si on augmente la teneur en zinc. L’étude bibliographique a permis d’établir que lorsque le ratio atomique Zn/Ca est supérieur à 1,2 l’agrégat eutectique est formé de $Mg + Mg_6Ca_2Zn_3$ alors que si ce ratio est inférieur à 1,2 (c’est le cas des alliages étudiés ici) alors l’agrégat eutectique est formé de $Mg + Mg_2Ca + Mg_6Ca_2Zn_3$. Le potentiel de corrosion du composé $Mg_6Ca_2Zn_3$ est différent de celui du Mg et du Mg_2Ca tel que $E_{Mg} < E_{Mg_2Ca} < E_{Mg_6Ca_2Zn_3}$ c’est à dire que le composé $Mg_6Ca_2Zn_3$ est plus noble que les deux autres composés. Cette nouvelle phase permet de stimuler la dissolution des deux autres phases par couplage galvanique. De plus, les ajouts de zinc raffinent la microstructure en augmentant le pourcentage de l’élément d’addition. Le pourcentage de zinc ajouté dans l’alliage reste faible pour que la teneur d’ions Zn^{2+} éventuellement relarguée au cours du processus de dissolution reste faible et ne change pas la potabilité de l’eau après dissolution.

Lors de la dissolution anodique des alliages Mg-24Ca-xZn dans l’eau d’Evian et de Volvic, les relargages d’ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont augmentés et stimulés par les ajouts de zinc, d’autant plus si le pourcentage de zinc est plus important. Les relargages sont plus impor-

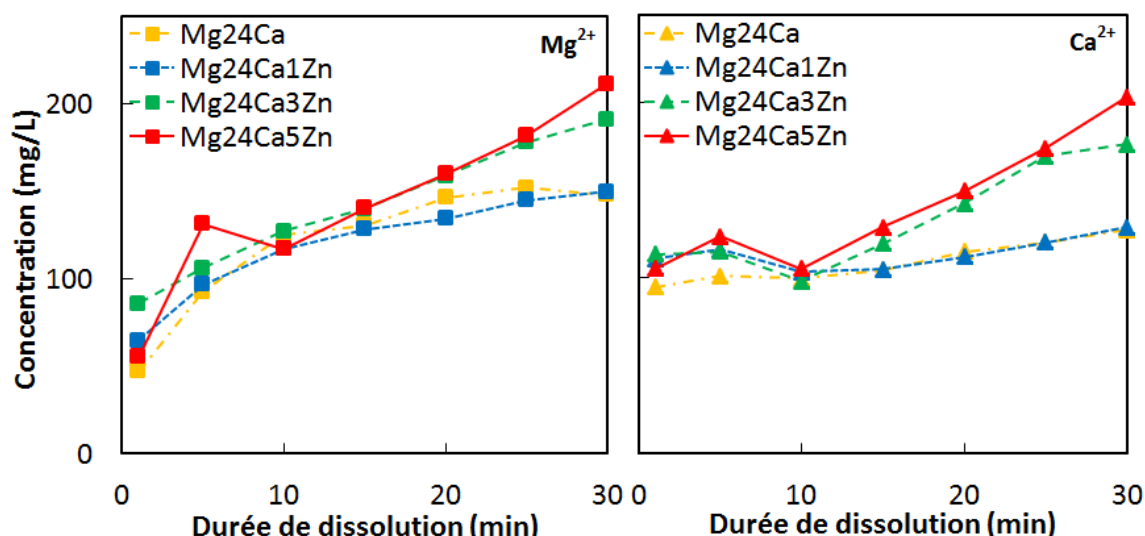


FIGURE 3.23 – Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-24Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

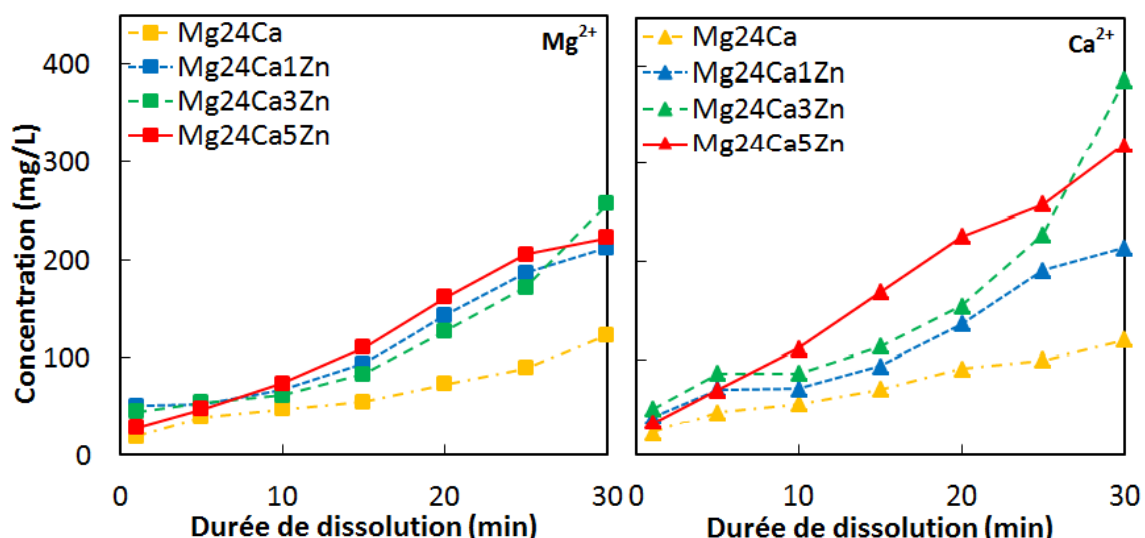


FIGURE 3.24 – Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-24Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

tants dans le cas des alliages Mg-24Ca-5Zn et Mg-24Ca-3Zn que dans le cas du Mg-24Ca et que Mg-24Ca-1Zn. Lorsque le zinc est dissous dans le magnésium, cela affecte peu la microstructure et les relargages ioniques dans l'eau d'Evian. Par contre, la microstructure est d'autant plus affectée que le pourcentage de zinc est élevé. Dans l'eau de Volvic, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont plus importants que ceux de l'alliage Mg-24Ca dès l'ajout de zinc (même pour 1% en masse d'ajout). La présence de zinc qui permet la for-

mation du composé $\text{Mg}_6\text{Ca}_2\text{Zn}_3$ permet de stimuler la corrosion galvanique, d'autant plus si la teneur en zinc est élevée et d'augmenter les relargages d'ions en solution. Également, le relargage d'ions Zn^{2+} permet d'optimiser les relargages d'ions Ca^{2+} en réagissant de manière préférentielle avec les ions carbonates pour former du carbonate de zinc ZnCO_3 à la place du carbonate de calcium CaCO_3 . Il joue le rôle d'inhibiteur de formation de tartre.

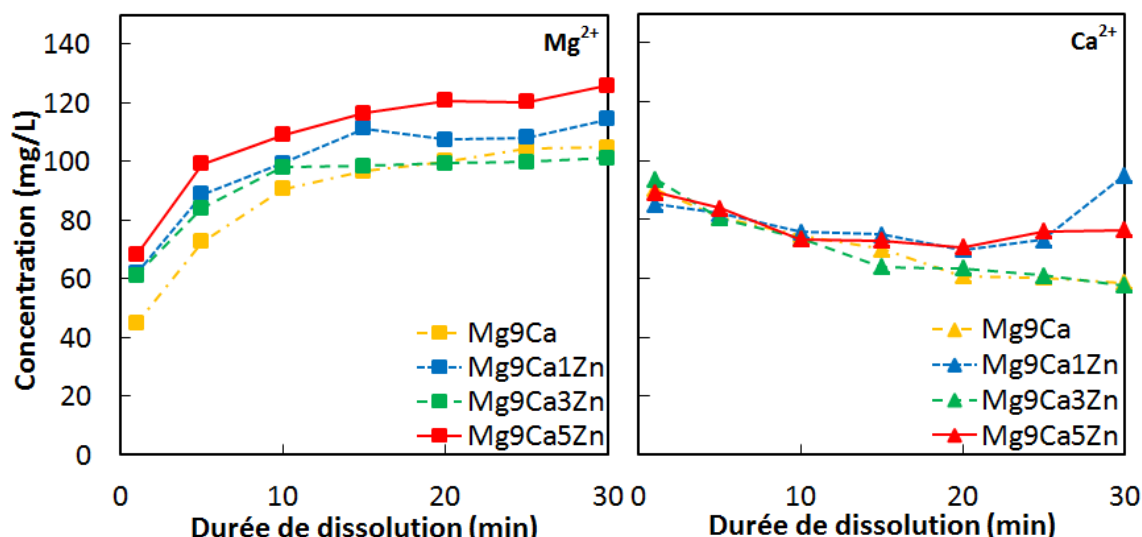


FIGURE 3.25 – Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-9Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$

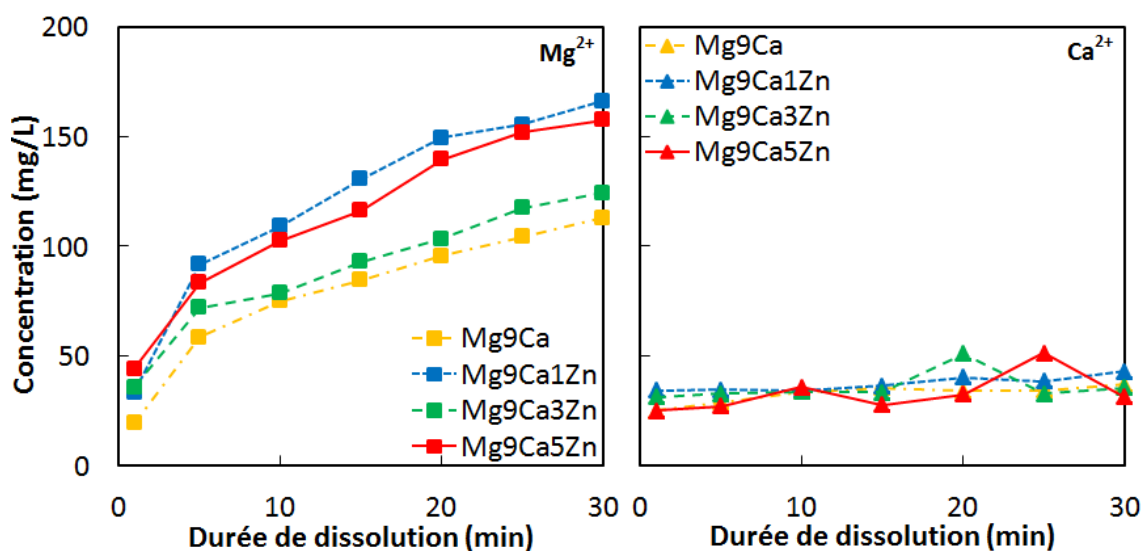


FIGURE 3.26 – Influence du pourcentage de zinc dans l'alliage Mg-9Ca constitutif de l'électrode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca-xZn (0%, 1%, 3%, 5% en masse) dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40 \text{ V}$, $S = 4 \text{ cm}^2$, $d_{WE.CE} = 0,2 \text{ cm}$

Dans le cas de la dissolution d'alliages Mg-9Ca-xZn, les ajouts de zinc stimulent les relargages d'ions Mg^{2+} , d'autant plus que le pourcentage de zinc est élevé (à l'incertitude expérimentale et de mesure prêt), que ce soit dans l'eau de Volvic ou l'eau d'Evian. Les relargages de calcium Ca^{2+} ne semblent pas affectés outre mesure et sont sensiblement les mêmes quel que soit le pourcentage de zinc. L'effet du zinc n'est pas visible ici, probablement à cause du fait que la phase contenant du zinc n'est pas dissoute au cours du processus mais uniquement les dendrites composées de Mg pur.

3.2.3 Conclusions intermédiaires

Lorsque des alliages Mg-Ca sont immergés en solution aqueuse, ils se corrodent et se dissolvent librement. Ils relarguent naturellement des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution et forment progressivement une couche de passivation qui ralentit leur dissolution jusqu'à la stopper. Les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués interagissent avec leur environnement et peuvent former des oxydes et des hydroxydes (qui composent la couche passive) et des carbonates de calcium et de magnésium. Cependant, les cinétiques de relargages sont extrêmement lentes et insuffisantes pour qu'un tel procédé soit viable. Le processus de dissolution anodique de ces mêmes alliages par l'application d'une différence de potentiel entre une électrode composée d'alliage Mg-Ca et une contre électrode d'un métal plus noble (acier inox) permet le passage d'un courant au travers du système et accélère les phénomènes de dissolution.

La dissolution anodique de métaux et les cinétiques associées sont décrites par la seconde loi de Faraday. Cette loi permet d'exprimer l'influence de tous les facteurs impactant la dissolution comme la distance entre les électrodes, la surface des électrodes de travail ou encore la nature des matériaux. L'étude de ces paramètres séparément a permis d'établir comment paramétrer le processus pour optimiser la dissolution anodique des alliages et maximiser les ratios d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués. Plusieurs phénomènes ralentissant les cinétiques de dissolution ont également été identifiés comme la formation d'une couche passive en surface des électrodes de travail qui agit comme un isolant en faisant diminuer l'intensité du courant traversant le circuit. Ce phénomène consomme des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} présents en solution et ralentit le processus jusqu'à l'altération de cette couche. Également, les solutions contenant des ions carbonates sont susceptibles de former du tartre par réaction des ions carbonates avec les ions Ca^{2+} , d'autant plus que lors du relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , le milieu s'alcalinise et favorise cette réaction. La formation de tartre en solution fait également chuter la conductivité de la solution ce qui tend à diminuer les cinétiques de dissolution.

L'étude de l'influence de chacun de ces paramètres a été réalisée au travers d'un montage simple dans lequel l'électrode de travail et la contre électrode se trouvent l'une en face de l'autre, parallèles, directement reliées par la solution dans laquelle a lieu la dissolution. Il est possible de modifier ce montage pour tenter d'optimiser la dissolution et minimiser les réactions limitantes.

3.3 Influence des paramètres cinétiques

Les paramètres liés à la seconde loi de Faraday ne sont pas les seuls à jouer sur les cinétiques de relargages des cations métalliques Mg^{2+} et Ca^{2+} . Il faut également étudier les facteurs jouant un rôle sur la solution étudiée comme l'importance de son volume, sa température ou encore les types de montages ou de signaux électriques qui pourraient modifier ces cinétiques. Ces paramètres influent notamment sur l'équilibre calco-carbonique de l'eau et favorisent ou limitent certaines réactions secondaires non désirées, comme la formation de tartre ou d'oxydes passifs.

3.3.1 Volume de solution

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 50, 100, 150, 250, 500 et 750 mL d'eau d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figure 3.27).

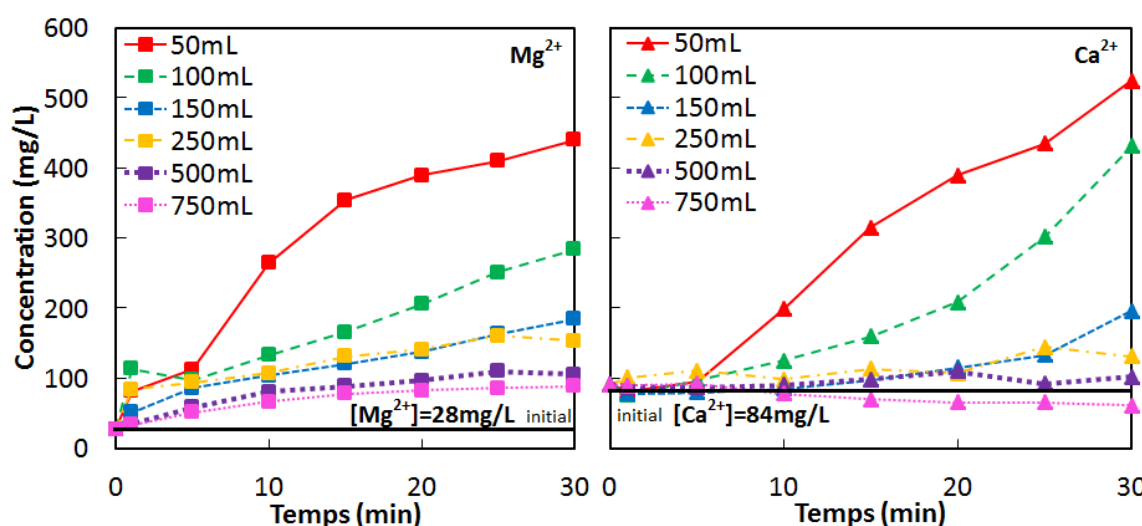


FIGURE 3.27 – Influence du volume de la solution de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-24Ca dans 50, 100, 150, 250, 500 et 750 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

Plus le volume d'eau d'Evian est petit, plus les concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont importantes suite à la dissolution des alliages Mg-24Ca. En effet, la composition et la conductivité de l'eau de départ est identique (eau d'Evian) mais les quantités de certains ions comme les carbonates sont différentes. Lors de la dissolution anodique de l'alliage Mg-24Ca, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont de prime abord les mêmes mais les éléments relargués se retrouvant dans un plus faible volume d'eau sont donc plus concentrés. Les relargages étant plus concentrés, la conductivité de la solution s'accroît de manière plus rapide dans les faibles volumes, accroît le courant et permet de relarguer d'autant plus d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Il existe un effet d'entraînement illustré par le relargage d'autant plus important d'ions en solution lorsque la conductivité de cette même solution s'accroît. Les relargages d'ions Mg^{2+} sont plus efficaces et rapides dans un faible volume d'eau (50 mL dans le cas présent) et plus limités dans un plus gros volume d'eau (750 mL par exemple). Les relargages d'ions Ca^{2+} suivent la même tendance, c'est-à-dire que plus le volume de la solution initiale est faible, plus les relargages seront importants. Cependant, la quantité d'ions carbonates susceptibles de former du tartre étant faible dans un faible volume en comparaison à un plus gros volume, il est possible de former beaucoup moins de tartre dans les faibles volumes. La dissolution dans un faible volume permet de limiter la réaction indésirable de formation de tartre et favorise une meilleure efficacité du processus de dissolution.

3.3.2 Température de la solution

La température de l'eau dans laquelle le processus de dissolution anodique a lieu impacte l'équilibre calco-carbonique de cette eau. La limite entre le domaine agressif et le domaine entartrant d'une eau est déterminé par la valeur du pH_S fonction de la concentration en ions Ca^{2+} . Cette valeur de pH_S est déterminée par le calcul des polynômes donnant les valeurs de pK_S et pK_2 , dépendant de la température, développés par Pierre Mouchet (partie 1.3.2). Ces expressions permettent de déterminer la valeur de pH_S en fonction de la concentration en ions Ca^{2+} pour plusieurs températures (figure 3.28).

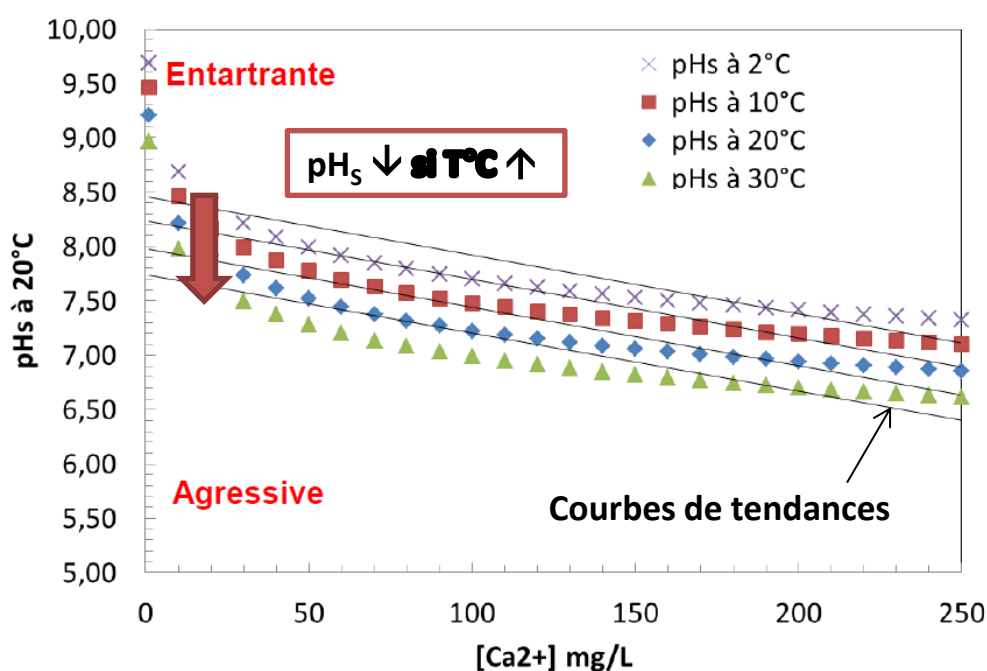


FIGURE 3.28 – Influence de la température de la solution aqueuse sur la valeur du pH_S en fonction de la concentration en ions Ca^{2+} - Variation de la limite entre le domaine entartrant et agressif d'une eau en fonction de la température

Pour une température donnée, la valeur du pH_S décroît lorsqu'on augmente la concentration en ions Ca^{2+} . Pour une concentration en ions Ca^{2+} donnée, si la solution a un pH supérieur à la valeur limite alors cette solution est entartrante et si sa valeur de pH est inférieure à cette limite alors l'eau est agressive. De plus, cette limite pH_S diminue lorsque la température augmente, c'est à dire que pour une même concentration en ions Ca^{2+} , une eau est plus rapidement entartrante à plus haute température et plus agressive à plus basse température.

Durant le processus de dissolution anodique, le passage du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode a tendance à échauffer la solution aqueuse, d'autant plus rapidement et intensément si son volume est faible. L'accroissement de la température rend la solution dans laquelle sont relargués les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} plus entartrante et favorise la réaction des ions Ca^{2+} avec les ions carbonates pour former du tartre. Cette réaction limite le rendement de relargage, d'autant plus si la solution contient une concentration initiale élevée en ions carbonates (comme c'est le cas de l'eau d'Evian).

3.3.3 Dissolution de plusieurs alliages en simultané

La dissolution de plusieurs alliages en simultané Mg, Mg-9Ca, Mg-24Ca et Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian et de Volvic en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm^2) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les courbes figures 3.29, 3.30, 3.31 et 3.32 décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps. Les dissolutions en simultané d'une électrode de Mg pur et de Mg-30Ca ainsi que de Mg-9Ca et de Mg-30Ca ont été réalisées dans les deux types d'eaux. Le but de la dissolution simultanée de plusieurs alliages est d'augmenter les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et d'utiliser notamment une électrode différente pour l'apport de chaque ion. La dissolution de plusieurs alliages peut apporter plus de modularité dans les ratios de relargages.

Dans l'eau d'Evian et dans l'eau de Volvic, la dissolution de Mg pur, d'un alliage Mg-30Ca et des deux matériaux en simultané est réalisée (figures 3.29 et 3.30). Les relargages d'ions Mg^{2+} lors de la dissolution des matériaux seuls sont importants au début de la dissolution et sont moins intenses ensuite. Comme déjà explique, cela correspond à un phénomène de ralentissement cinétique (oxydation voire passivation de la surface de l'électrode de travail au contact de la solution). En revanche, les relargages d'ions Mg^{2+} , lors de la dissolution simultanée des deux matériaux, sont très supérieurs à la somme du relargage des deux alliages pris séparément. Sur les temps courts, les relargages d'ions Mg^{2+} sont égaux à la somme des relargages des deux électrodes seules. Sur les temps longs, les matériaux seuls s'oxydent (ralentissement cinétique observable par un palier aux temps longs) et la dissolution simultanée des deux matériaux permet des relargages d'ions Mg^{2+} toujours croissants (la pente est identique à celle aux temps courts). Ces relargages très importants vont augmenter rapidement la conductivité de la solution et permettre d'autant plus les relargages d'autres cations. Il s'agit de la dissolution sélective préférentielle de l'électrode métallique la moins noble (Mg-30Ca est plus réactive) par rapport à l'électrode métallique la plus noble (électrode constituée de Mg moins réactive qui se dissout plus lentement).

Les relargages d'ions Ca^{2+} sont très faibles sur les temps courts car les ions Ca^{2+} initialement présents en solution et ceux relargués se recombinaient avec les ions carbonates présents pour former du tartre. Dès que l'ensemble des ions carbonates ont réagi, les relargages de Ca^{2+} peuvent de nouveau être efficaces et les ions dissous rester sous leur forme ionique en solution. Le Mg pur seul ne permet pas de relarguer du Ca^{2+} en solution mais les relargages d'ions Mg^{2+} augmentent le pH de la solution et décalent l'équilibre calco-carbonique de la solution vers le domaine de pH entartrant. Le Mg-30Ca permet de relarguer des ions Ca^{2+} dès les ions carbonates disparus (dès le début de la dissolution dans l'eau de Volvic et environ 5 minutes dans l'eau d'Evian dans les conditions décrites précédemment). Cependant, la dissolution simultanée du Mg pur et du Mg-30Ca permet de relarguer plus d'ions Ca^{2+} par effet d'entraînement. En effet, la conductivité ayant augmenté plus rapidement que dans le cas de la dissolution des alliages seuls (relargages de Mg^{2+}), les relargages d'ions Ca^{2+} sont également supérieurs même si cet apport ionique est dû à la même électrode Mg-30Ca. La dissolution plus sélective de l'électrode la moins noble (Mg-30Ca est plus réactive que Mg) par rapport à l'électrode la plus noble (Mg est moins réactif que Mg-30Ca) permet d'augmenter les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

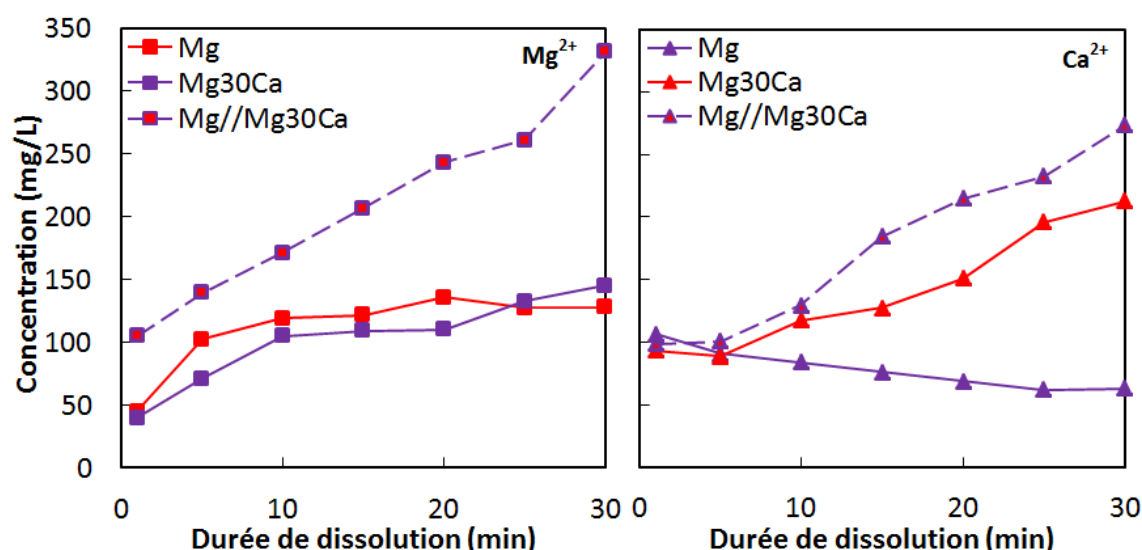


FIGURE 3.29 – Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau entartrante - Dissolution anodique des alliages Mg et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

Le raisonnement est similaire dans le cas de la dissolution d'alliages Mg-9Ca et Mg-30Ca séparément ou en simultané (figures 3.31 et 3.32).

La dissolution d'une électrode contenant des dendrites de Mg_2Ca en parallèle d'une électrode de Mg pur ou d'un alliage contenant des dendrites de Mg permet de stimuler plus largement le phénomène de dissolution anodique (dissolution sélective de l'alliage le plus réactif, qui correspond à l'alliage le plus riche en calcium). Les forts relargages d'ions accroissent plus rapidement la conductivité de la solution (et abaissent la résistance de la

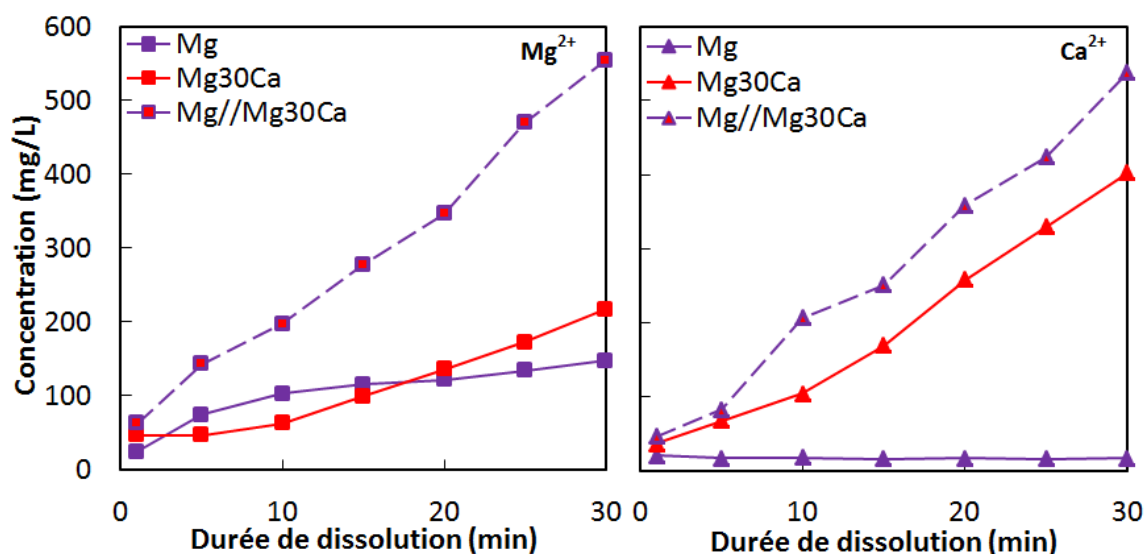


FIGURE 3.30 – Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau agressive - Dissolution anodique des alliages Mg et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

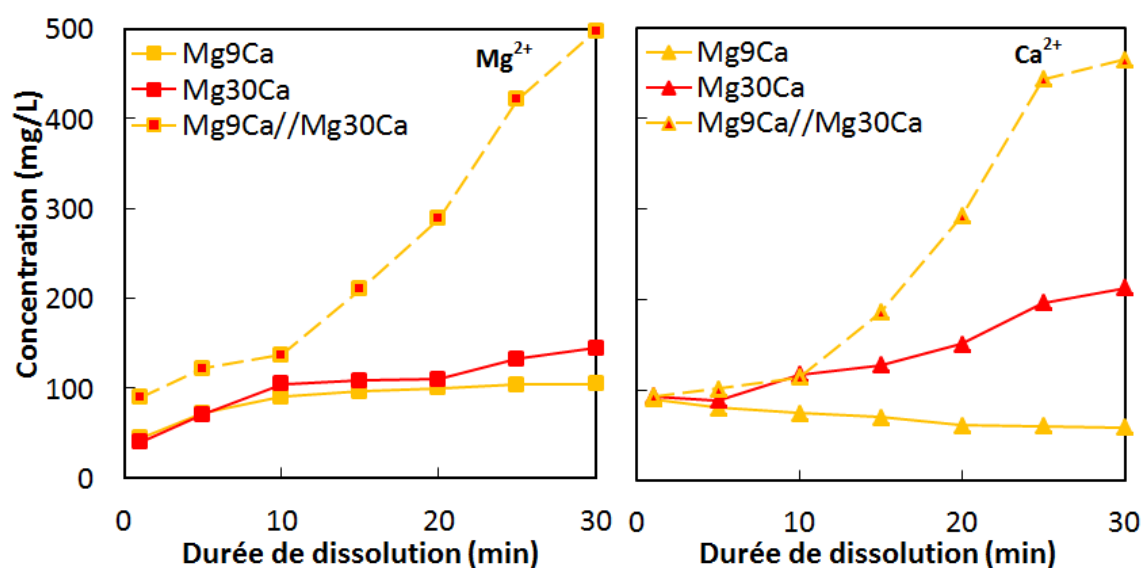


FIGURE 3.31 – Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau entartrante - Dissolution anodique des alliages Mg-9Ca et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

solution), permettent le passage d'un courant plus important et ainsi augmentent les cinétiques de dissolution (effet d'entraînement). De plus, la dissolution simultanée de deux alliages de réactivités différentes permet à l'alliage le moins noble et le plus réactif (le plus riche en calcium) d'être dissous de manière préférentielle par rapport à l'alliage le moins réactif (le plus noble). C'est le principe de la dissolution sélective, où le couplage entre

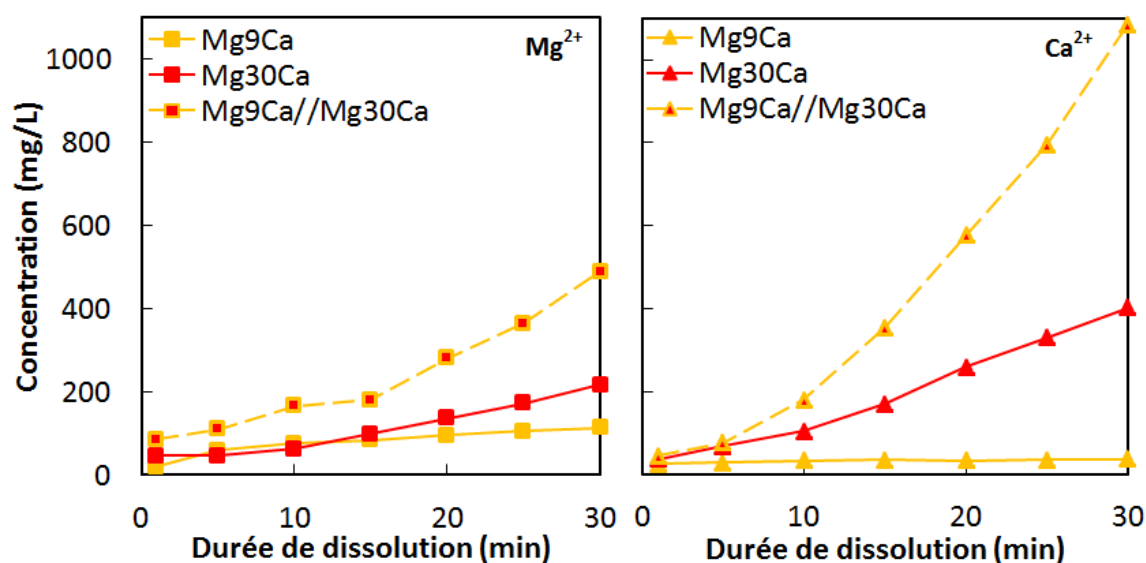


FIGURE 3.32 – Dissolution simultanée de plusieurs alliages Mg-Ca dans une eau agressive - Dissolution anodique des alliages Mg-9Ca et Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE,CE} = 0,2$ cm

deux métaux de potentiels de corrosion différents permet au plus réactif de se dissoudre préférentiellement et au moins réactif d'être moins attaqué. On peut illustrer ces tendances sur la figure 3.33.

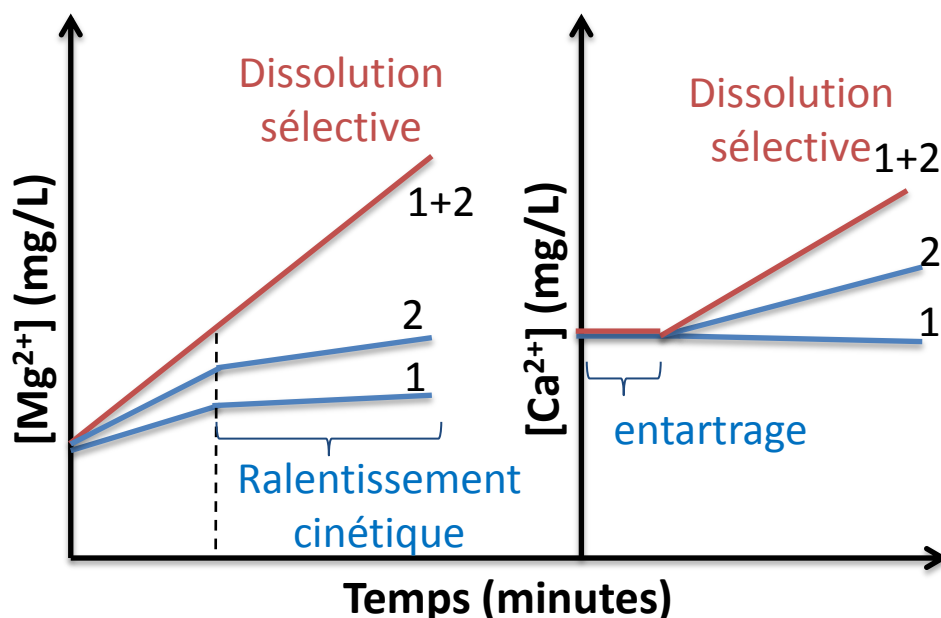


FIGURE 3.33 – Dissolution simultanée de deux électrodes (électrode (1) avec 0 at.% < Ca < 10 at.% et électrode (2) avec 10 at.% < Ca < 33 at.%) - Bilan des phénomènes

3.3.4 Dissolution dans une cellule double

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, séparées dans deux compartiments différents (contenant tous les deux 150 mL d'eau d'Evian) reliés par un matériaux poreux laissant passer le courant. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg²⁺ et Ca²⁺, dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.34 et 3.36).

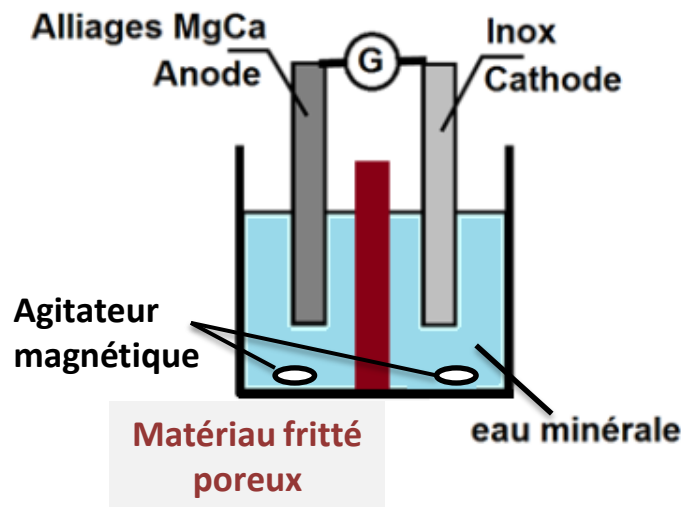
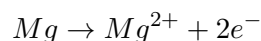


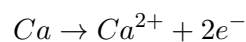
FIGURE 3.34 – Représentation schématique du montage de dissolution anodique dans une cellule double - Compartiments anodique et cathodique séparés par un matériau fritté poreux

Le principe de la séparation physique dans deux compartiments reliés par un matériau poreux de l'électrode de travail et de la contre électrode est de séparer physiquement les réactions ayant lieu à l'anode (électrode à dissoudre) et à la cathode (contre électrode en inox). A l'anode a lieu l'oxydation de l'alliage Mg-Ca et à la cathode ont lieu les réactions de réduction de l'oxygène dissous et de l'eau. Les réactions de réduction à la cathode produisent des ions OH⁻ qui sont susceptibles de réagir avec les cations Mg²⁺ et Ca²⁺ pour produire des hydroxydes de magnésium et de calcium ainsi que des carbonates (tartre). La formation de ces précipités étant limitante pour assurer l'efficacité des relargages de Mg²⁺ et Ca²⁺, la séparation des compartiments anodique et cathodique doit permettre d'améliorer l'efficacité du processus.

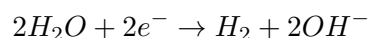
Réactions d'oxydation à l'anode :



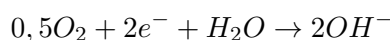
et



Réactions de réduction à la cathode :



et



Cependant la séparation des deux électrodes immergées par un matériau poreux, même fin, accroît la résistance au passage du courant et ainsi la chute ohmique. Cette nouvelle résistance va limiter d'autant plus le phénomène de dissolution anodique. En comparaison avec la dissolution anodique réalisée lorsque les électrodes sont dans le même réservoir, ce type de montage est moins efficace pour la dissolution (figures 3.35 et 3.36).

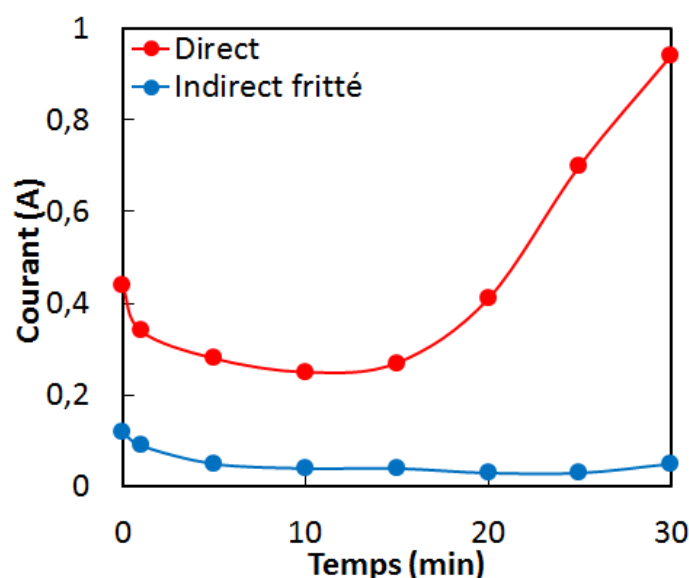


FIGURE 3.35 – Influence de la séparation des compartiments anodique et cathodique pour séparer physiquement les réactions à l'anode et à la cathode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux - Évolution des courants selon le type de montage

Effectivement, la dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans l'eau d'Evian (figure 3.36) est plus efficace lorsque les électrodes sont réunies dans le même réservoir et au plus proche. Comme décrit dans les sections précédentes, la dissolution directe induit un relargage d'ions Mg²⁺ important en début de dissolution puis rapidement moins intense due au phénomène d'oxydation du matériau. La cinétique de dissolution lors de la dissolution indirecte est très limitée et ne permet de relarguer qu'une quantité très faible d'ions Mg²⁺. De la même manière dans le montage direct, les relargages d'ions Ca²⁺ ne sont effectifs qu'après plusieurs minutes (correspondant à la formation du tartre) et sont ensuite croissants dans le temps (dès que tous les ions carbonates ont réagi). Le relargage d'ions Ca²⁺ à l'aide du montage indirect n'est quant à lui pas efficace (les relargages restent quasiment

nuls). Ces très faibles relargages sont dus à la très forte résistance induite par la séparation des compartiments anodique et cathodique (chute ohmique très importante due à la membrane poreuse). Le faible courant capable de traverser le circuit n'est pas suffisant pour effectuer une dissolution efficace.

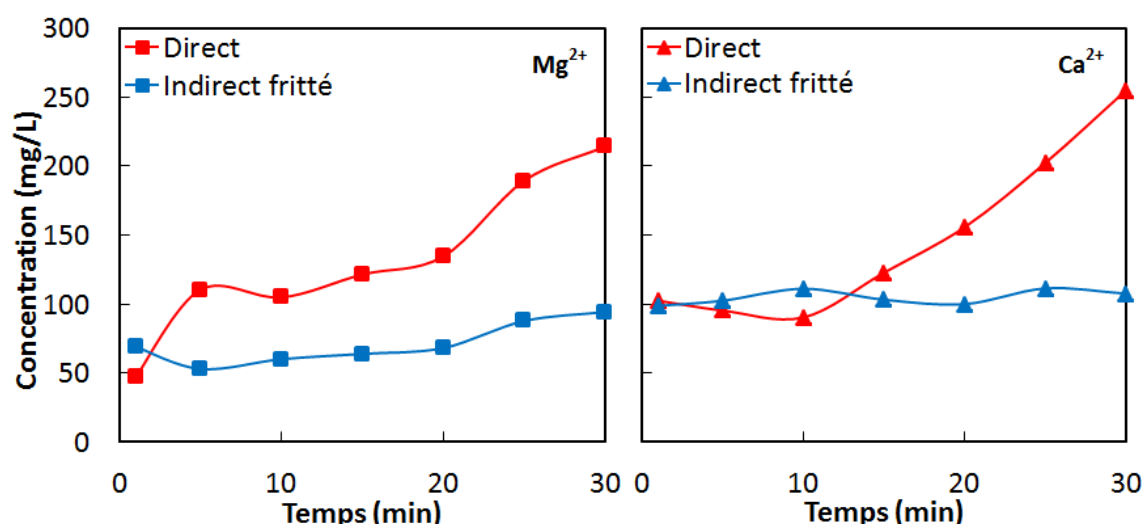


FIGURE 3.36 – Influence de la séparation des compartiments anodiques et cathodiques pour séparer physiquement les réactions à l'anode et à la cathode - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'**Evian** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux

L'analyse des réactions ayant eu lieu dans chacun des compartiments permet d'expliquer les observations visuelles de l'influence des réactions anodiques et cathodiques au cours de la dissolution (figure 3.37). Dans le compartiment anodique, des particules blanchâtres en suspension apparaissent qui correspondent à du tartre formé grâce aux ions carbonates présents en solution et aux ions Ca^{2+} . Les dépôts gris en fond de cuve prouvent également que l'oxydation de l'alliage Mg-30Ca a bien eu lieu et que des phénomènes de passivation ont pour effet de limiter la dissolution (l'oxyde a tendance à se décrocher de la surface de l'électrode et tombe au fond de la solution). Dans le compartiment cathodique, il apparaît un dépôt blanchâtre en fond de cuve qui correspond à du tartre également. Les réactions anodiques et cathodiques ont donc bien été isolées et séparées mais l'efficacité d'un tel montage n'est pas suffisante pour justifier la séparation physique des électrodes.

La dissolution anodique dans une cellule double est bien moins efficace dans la mesure où le courant traversant le montage est bien inférieur à celui traversant le montage avec une cellule unique. La forte chute ohmique générée par la présence du fritté conducteur entre les deux compartiments est responsable du faible courant disponible et donc des faibles relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution dans le compartiment anodique.

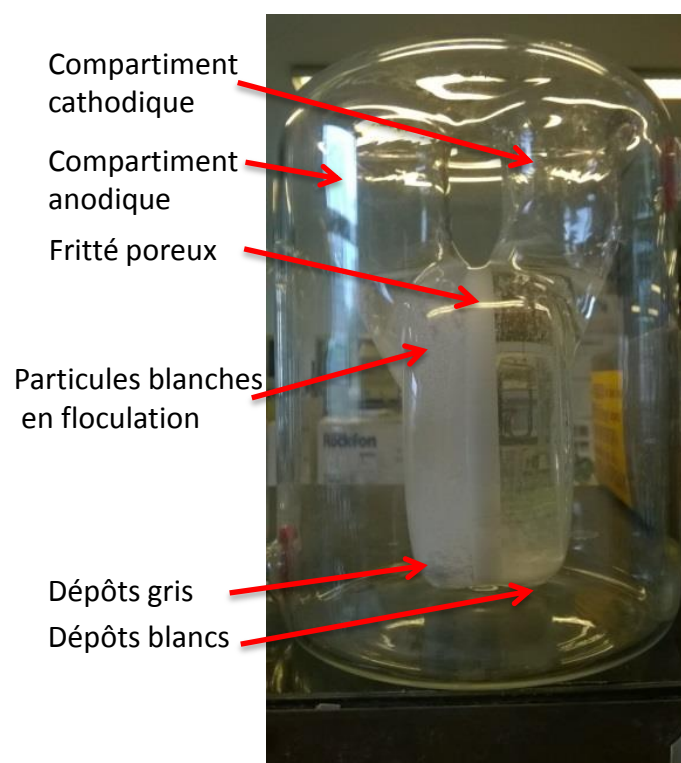


FIGURE 3.37 – Photographie de la cellule de dissolution anodique indirecte comprenant les deux compartiments anodique et cathodique - Observations de la dissolution d'un alliage Mg-30Ca et des phénomènes de précipitation dans chaque compartiment, dans 150 mL d'eau d'**Evian** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², électrodes séparées dans 2 compartiments par un matériau fritté poreux

3.3.5 Dissolution par courants pulsés

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian et de Volvic en appliquant 40 V en courant continu et en courant pulsé (fréquence de 500 ms avec inversion du potentiel à chaque pulse) entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les figures 3.38 et 3.39 décrivent l'évolution des concentrations en Mg²⁺ et Ca²⁺, respectivement dans l'eau d'Evian et de Volvic, dans ces conditions, en fonction du temps. Les courants pulsés ont été obtenus en ajoutant en sortie du générateur de courant/tension un relai temporisé modulaire 24-240 V DC/AC 10 A de la marque Finder qui permet de temporiser le signal électrique entre 0,05 s et 10 s.

L'ajout en série d'un relai temporisé permet de couper le passage du courant puis de le ramener à la valeur fixée par le générateur de tension à une fréquence choisie (entre 0,05 et 10 secondes). Les résultats de relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ avec l'ajout du relai temporisé sont très similaires à ceux obtenus lors d'une dissolution avec un courant continu. L'inversion de potentiel n'a pas été efficace pour réguler visiblement les phénomènes d'oxydation et de formation de tartre. L'explication pourrait être que la fréquence des

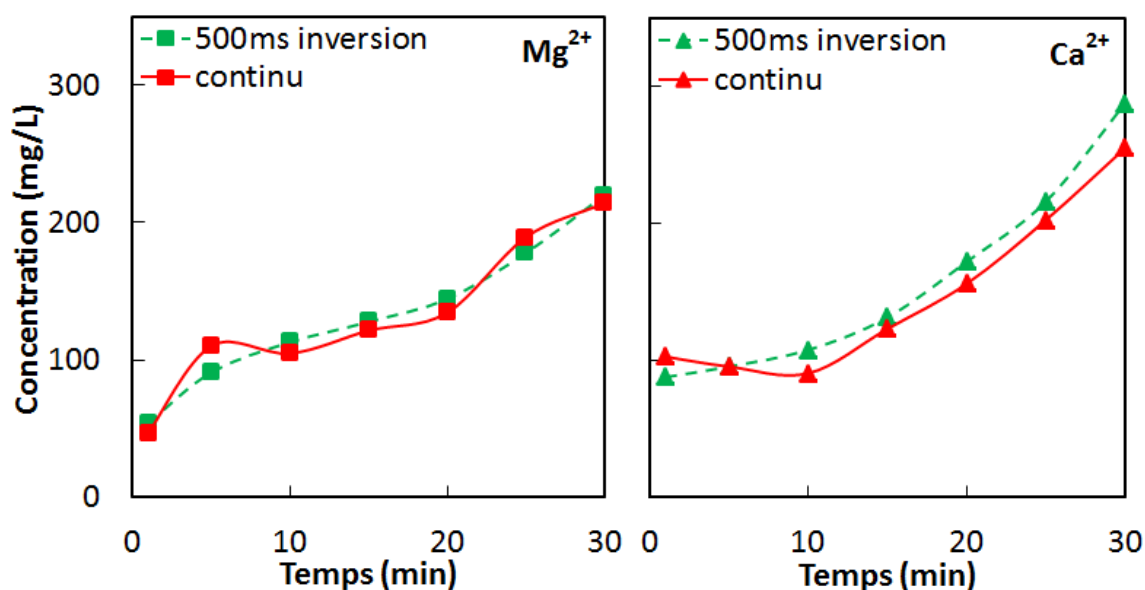


FIGURE 3.38 – Influence du type de courant (continu ou pulsé 0,5 s) sur l'efficacité de la dissolution anodique - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

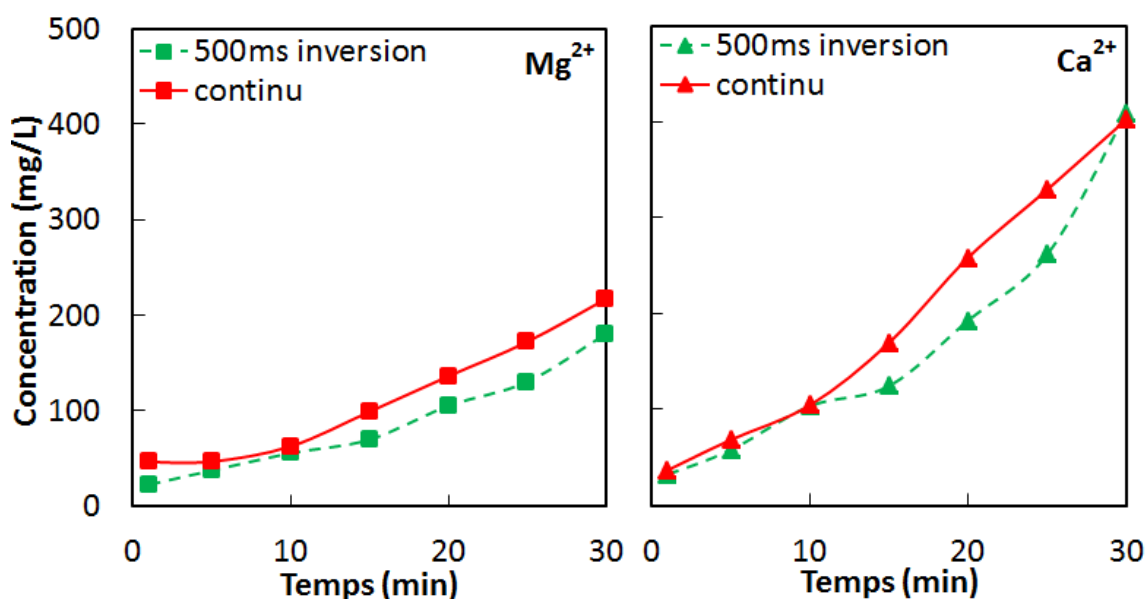


FIGURE 3.39 – Influence du type de courant (continu ou pulsé 0,5 s) sur l'efficacité de la dissolution anodique - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

courants pulsés n'est pas assez importante. Dans la littérature [122], il a été indiqué que les phénomènes d'électrolyse peuvent être grandement améliorés par transfert d'électrons lorsque les pulsations sont très courtes (de l'ordre de quelques centaines de nano secondes).

Dans le cas de l'électrolyse classique, ce sont les phénomènes de diffusion qui contrôlent le processus. Dans le cas présent, la fréquence de 500 ms n'est que très peu différente d'un courant continu et n'est pas assez efficace pour observer des différences de relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Les dispositifs nécessaires à l'obtention de ce type de courant sont encombrants et difficiles à intégrer dans des dispositifs commerciaux destinés au grand public, alors que le relai utilisé dans cette étude aurait pu facilement être intégré dans ce type de dispositif.

3.3.6 Conclusions intermédiaires

Les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution sont fortement dépendant des paramètres expérimentaux liés notamment à la seconde loi de Faraday mais aussi aux paramètres cinétiques qui influent sur l'équilibre calco-carbonique ainsi que sur l'intensité du courant traversant les montages. Ainsi, un faible volume de solution et une température basse sont préférables pour concentrer les ions en solution et limiter les phénomènes d'oxydation et d'entartrage.

La dissolution d'alliages en simultané a permis de montrer l'intérêt de dissoudre un alliage faiblement allié en calcium (Mg pur ou Mg-Ca contenant des dendrites de Mg) en même temps qu'un alliage riche en calcium (Mg-Ca contenant des dendrites de Mg_2Ca). Les réactivités des deux types d'alliages étant différentes, l'alliage plus riche en calcium (plus réactif et moins noble) se dissout de manière préférentielle et l'alliage moins riche en calcium (moins réactif et plus noble) se dissout plus lentement. C'est le principe de la dissolution sélective selon la réactivité des alliages dissous. Ceci induit un relargage beaucoup plus efficace que la somme des deux électrodes quand elles sont utilisées séparément. Également, les relargages très importants accroissent plus rapidement la conductivité de la solution. Cela entraîne un accroissement plus important du courant de dissolution et des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} plus importants.

L'utilisation de courants pulsés n'a pas d'influence claire sur les cinétiques de dissolution et n'impacte pas les relargages. En revanche, la séparation des électrodes au cours de la dissolution a mis en évidence qu'une trop grande résistance entre les électrodes nuit à l'efficacité du processus. Cette séparation a permis néanmoins d'isoler dans chaque compartiment les réactions anodiques et les réactions cathodiques et de contenir partiellement les phénomènes d'oxydation et d'entartrage dans un seul compartiment.

Les paramètres de dissolution étant connus, il est nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales pour favoriser encore plus les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et limiter les réactions d'oxydation et d'entartrage. Ces réactions sont fortement dépendantes de l'évolution du pH au cours de la dissolution.

3.4 Optimisation des conditions expérimentales

Le strict contrôle des paramètres expérimentaux n'est pas suffisant pour assurer une dissolution anodique efficace des alliages Mg-Ca. Malgré des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+}

considérables, certains phénomènes de précipitation (oxydation des surfaces et formation de tartre) viennent limiter ces relargages. Il a été possible d'optimiser le processus et les conditions expérimentales en régulant l'équilibre calco-carbonique des eaux par le contrôle du pH.

Plusieurs propositions d'optimisation du processus sont présentées dans les sections suivantes.

3.4.1 Ajouts de dioxyde de carbone avant dissolution

Lors de la dissolution d'un alliage Mg-30Ca dans l'eau de Perrier (figure 3.40), contenant une très forte concentration en ions bicarbonates ($[\text{HCO}_3^-] = 420 \text{ mg/L}$), les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont efficaces en début de dissolution. En effet, les relargages d'ions Mg^{2+} sont plus efficaces si on augmente la tension appliquée au dispositif jusqu'à atteindre un palier (ralentissement cinétique au bout de 10 minutes à 40 V, début de ralentissement cinétique au bout de 15-20 minutes à 20 V) où la surface de l'électrode s'oxyde et les cinétiques de dissolution stagnent. Ce palier est atteint d'autant plus rapidement que la tension appliquée est importante. Quant aux relargages d'ions Ca^{2+} , ils semblent légèrement croissants sur un faible laps de temps (gain de 100 mg/L en 5 minutes à 40 V, de 80 mg/L en 10 minutes à 20 V et de 70 mg/L en 20 minutes à 10 V), d'autant plus intenses et sur une courte durée que la tension appliquée est importante. La possibilité de relarguer des ions calcium en début de dissolution et sur un court laps de temps indique que les conditions nécessaires au maintien des ions Ca^{2+} sous leur forme ionique sont réunies. Le dioxyde de carbone dissout dans l'eau permet de conserver plus longtemps un pH évitant la formation de tartre. Avec les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , le pH de la solution augmente progressivement (l'eau devient plus alcaline) jusqu'à dépasser les valeurs de pH où les ions CO_3^{2-} (une des formes du CO_2 dissous) sont prédominants et pourront réagir avec Ca^{2+} . Le gaz carbonique dissous permet de retarder le décalage du pH vers des valeurs plus alcalines et de retarder la formation de tartre. Cependant, une fois le pH limite dépassé ($\text{pH} > 8,5$ à 9 d'après le figure 1.11), les ions carbonates en forte concentration réagissent avec les ions Ca^{2+} présents et limitent fortement leurs relargages. Pour palier à cette limitation, il est intéressant d'étudier l'influence du CO_2 dissous dans des eaux moins entartrantes voire agressives comme l'eau d'Evian et de Volvic.

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian et de Volvic en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm^2) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm, avec plusieurs teneurs en gaz carbonique dissous. Les courbes décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps (figures 3.41 et 3.42). Les différentes teneurs en CO_2 sont obtenues par la gazéification des eaux à l'aide d'un appareil de type "Sodastream". Une bouteille est remplie d'eau potable et la gazéification est réalisée en appuyant fermement pendant une seconde (3 fois au maximum) sur un bouton libérant le gaz dans l'eau. A chaque appui correspond un niveau de gazéification : 1 appui correspond à une eau légèrement pétillante, 2 appuis correspondent à une eau pétillante et 3 appuis correspondent à une eau fortement pétillante. Pour retirer la bouteille d'eau gazeuse du dispositif, il faut ensuite appuyer sur le bouton de décompression.

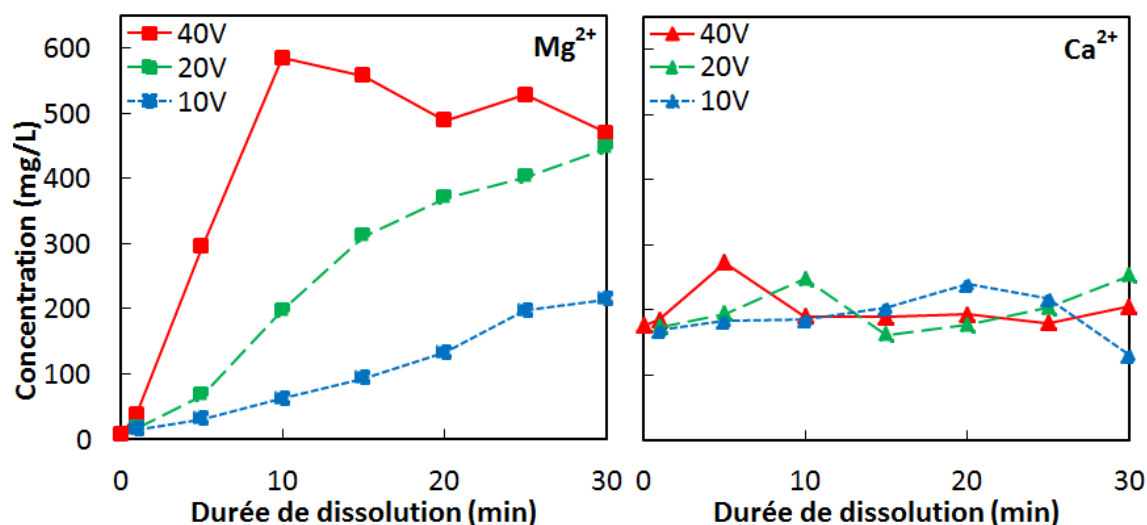


FIGURE 3.40 – Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Perrier avec les paramètres $U_{app} = 40\text{ V}$, 20 V et 10 V , $S = 4\text{ cm}^2$, $d_{WE,CE} = 0,2\text{ cm}$

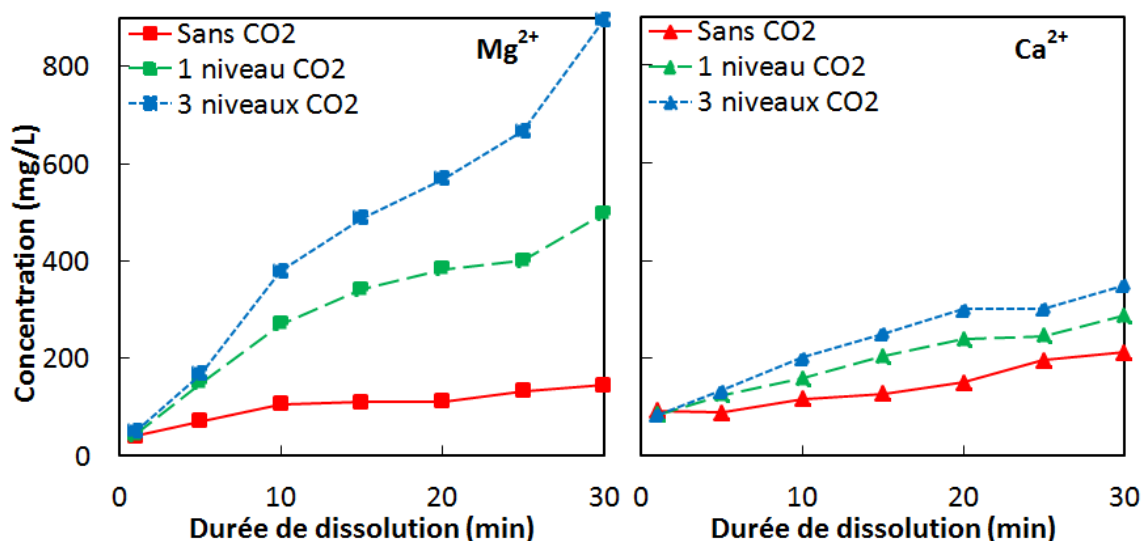


FIGURE 3.41 – Influence de l'ajout de CO₂ dans une eau entartrante avant le processus de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40\text{ V}$, $S = 4\text{ cm}^2$, $d_{WE,CE} = 0,2\text{ cm}$

Dans l'eau d'Evian, les ajouts de CO₂ dissous en faisant buller du CO₂ sous forme gazeuse permettent de stimuler le processus de dissolution et d'augmenter les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le CO₂ dissout permet d'acidifier l'eau de manière plus durable, d'autant plus durable avec les forts relargages de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} que l'ajout de CO₂ dissout est important. De plus, le pH augmentant, le CO₂ change de forme et passe progressivement sous la forme HCO_3^- puis CO_3^{2-} , ce qui permet d'augmenter la conductivité de la solution et donc les relargages. Les cinétiques de relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} ralentissent au

bout d'un temps suffisamment long au bout duquel le pH des solutions devient trop alcalin et commence à limiter la dissolution à cause des ions carbonates présents initialement dans l'eau d'Evian et ceux formés à partir du gaz carbonique dissous.

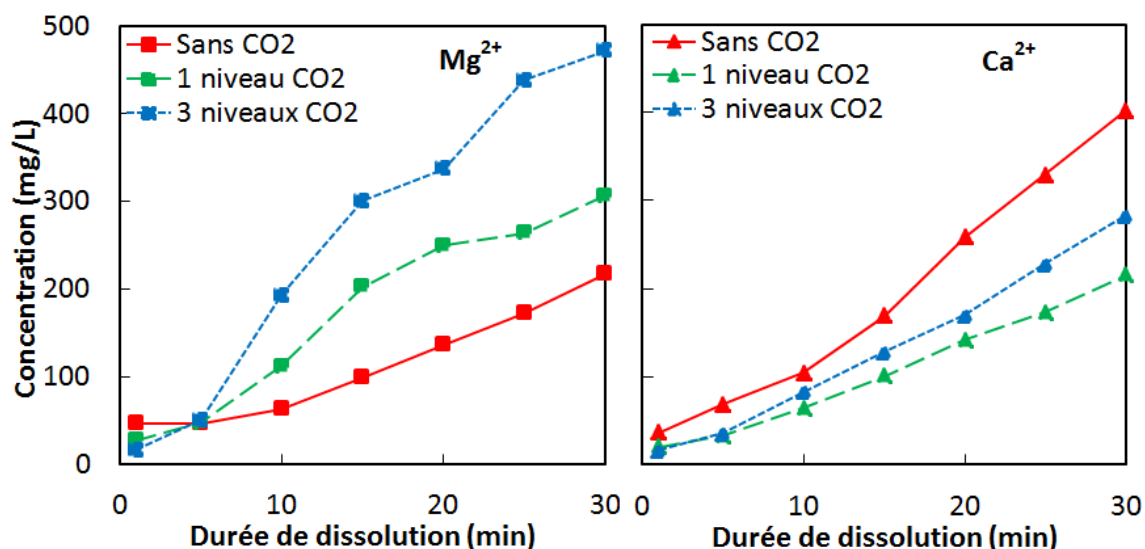


FIGURE 3.42 – Influence de l'ajout de CO_2 dans une eau agressive avant le processus de dissolution - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

Dans l'eau de Volvic, les ajouts de CO_2 dissous permettent de la même façon d'augmenter les relargages d'ions Mg^{2+} mais limitent les relargages d'ions Ca^{2+} . En effet la minéralisation de l'eau par les relargages associés au CO_2 dissout stimulent la dissolution. Cependant, le CO_2 dissous se recombinaut avec l'augmentation du pH sous la forme HCO_3^- puis CO_3^{2-} , les ions Ca^{2+} réagissent pour former du tartre. Sans l'ajout de CO_2 dissous, cela n'aurait pas été possible, ou de manière très limitée liée au CO_2 de l'atmosphère se dissolvant de manière limitée en solution.

Les ajouts de gaz carbonique dissous permettent de stimuler la dissolution et les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution en acidifiant l'eau, ce qui permet d'inhiber les réactions d'oxydation et de formation de tartre (par acidification). Cet effet se limite à l'alcalinisation de l'eau en Mg^{2+} et Ca^{2+} suffisante pour décaler le pH de la solution vers un domaine de prédominance d'espèces susceptibles de réagir avec les cations relargués : les ions hydroxydes et les ions carbonates. Le maintien de l'acidité de la solution est donc un enjeu important qui permettrait de maximiser les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et de minimiser voire supprimer les formations de précipités.

3.4.2 Ajouts d'acide citrique dans l'eau comme inhibiteur de tartre

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian et de Volvic (contenant différentes teneurs en acide citrique : 0, 30, 120, 240, 480 ppm) en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox,

avec les électrodes distantes de 0,2 cm. Les figures 3.43 et 3.44 décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps.

L'acide citrique est un tri-acide faible ($\text{pK}_{a1} = 3,13$, $\text{pK}_{a2} = 4,76$ et $\text{pK}_{a3} = 6,40$) biodégradable et non toxique pour l'homme et l'environnement de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Il est fréquemment utilisé comme additif alimentaire et régulateur de pH (dénomination E330). D'autres acides peuvent jouer le rôle de régulateur de pH comme l'acide phosphorique (tri-acide fort) ou l'acide acétique (acide faible) mais ne sont tolérés par le corps humain et l'environnement qu'en plus faibles quantités.

Dans la littérature, plusieurs articles [123][124][125] décrivent les effets de l'acide citrique sur la cristallisation du CaCO_3 dans l'eau. Le nombre de fonctions acide carboxylique jouerait un rôle important vis-à-vis des propriétés d'inhibition par adsorption des groupes carboxylates sur les cristaux de CaCO_3 . Les interactions des groupes carboxylates avec les ions calcium Ca^{2+} libres en solution et avec les particules de CaCO_3 déjà formées diminuent la vitesse de croissance des cristaux. L'acide citrique est d'autant plus efficace que c'est un tri-acide qui comprend trois groupes acide carboxyliques. Il a été mis en évidence [124] que les faibles ajouts d'acide citrique comme inhibiteur de tartre présentent un effet d'inhibition modéré. Cet effet est visible lorsque l'acide est concentré à plus de 10 mg/L mais n'est pas possible lorsque sa concentration est comprise entre 0,01 et 0,1 mg/L. Cet effet d'inhibition est dû à la structure linéaire de l'acide citrique qui lui permet de se détacher moins facilement des particules de CaCO_3 qu'un autre inhibiteur.

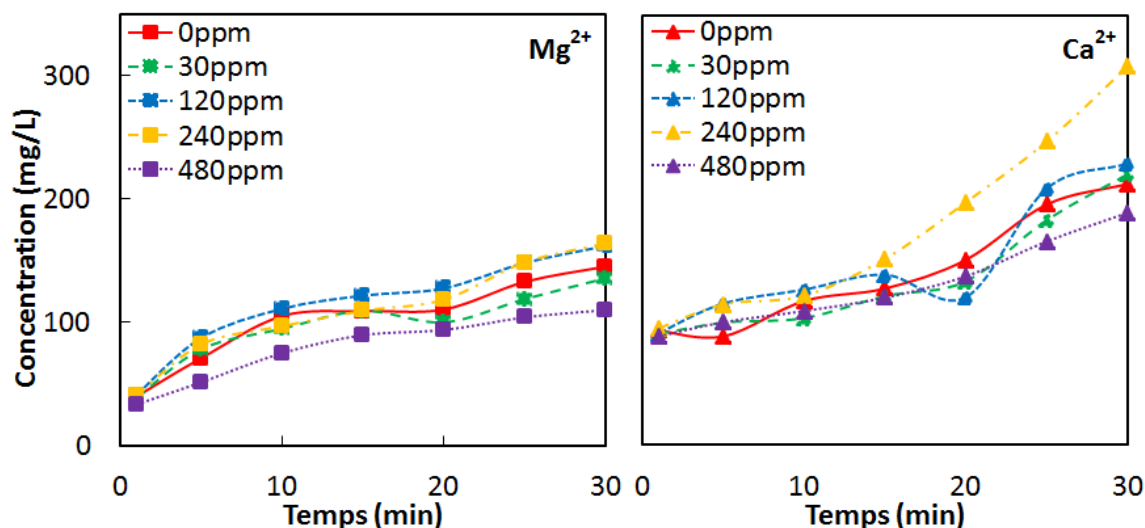


FIGURE 3.43 – Influence de l'ajout d'acide citrique comme inhibiteur de tartre dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE,CE} = 0,2$ cm

Les dissolutions de Mg-30Ca dans l'eau d'Evian et de Volvic avec différents ajouts d'acide citrique ne semblent pas efficaces. En effet, les études montrant les effets des faibles ajouts d'acide citrique comme inhibiteurs ne prennent pas en compte les forts relargages d'ions

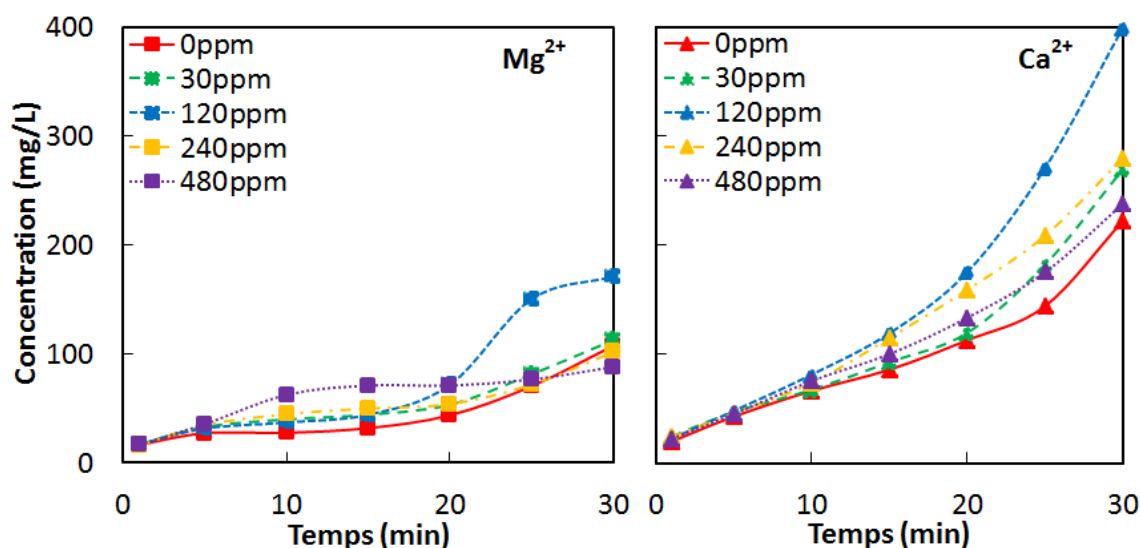


FIGURE 3.44 – Influence de l'ajout en d'acide citrique comme inhibiteur de tartre dans une eau agressive - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de **Volvic** avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

Mg^{2+} et Ca^{2+} au cours du processus de dissolution anodique. Ces relargages alcalinisent fortement les solutions d'étude et déplacent l'équilibre calco-carbonique de l'eau. Les ajouts d'acide citrique ne semblent pas suffisant pour observer un effet d'inhibition et acidifier suffisamment la solution pour ne pas déplacer les équilibres.

Cette solution ne semble pas viable pour augmenter les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et optimiser le processus de dissolution anodique. Des ajouts d'acides citrique plus importants comme régulateur de pH sont nécessaires.

3.4.3 Ajout d'acide citrique en continu comme régulateur de pH

La dissolution d'un alliage Mg-30Ca a été réalisée dans 150 mL d'eau d'Evian et de Volvic en appliquant 40 V entre l'électrode de travail (d'une surface de 4 cm²) et la contre électrode en inox, avec les électrodes distantes de 0,2 cm, en ajoutant 0,25 mL/min d'acide citrique concentré à 450 mg/L comme régulateur de pH. Les figures 3.45 et 3.46 décrivent l'évolution des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} , dans ces conditions, en fonction du temps.

Dans l'eau d'Evian comme dans l'eau de Volvic acidifiées en continu par l'acide citrique concentré, les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont fortement supérieurs aux relargages réalisés sans ajouts continus d'acide. L'ajout d'acide citrique en continu permet de contre-balancer l'alcalinisation importante de l'eau par le relargage très important d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . La solution reste à un pH neutre voire légèrement acide et prévient la formation d'ions CO_3^{2-} . En effet dans cette gamme de pH, d'après le diagramme de prédominance des formes de CO_2 dissous (figure 1.11), les seules formes possibles sont le H_2CO_3 et le HCO_3^- . Il n'est pas possible de former du tartre. Il n'est pas non plus possible de former des oxydes et des hydroxydes avec les ions OH^- présents en solution car le pH restant

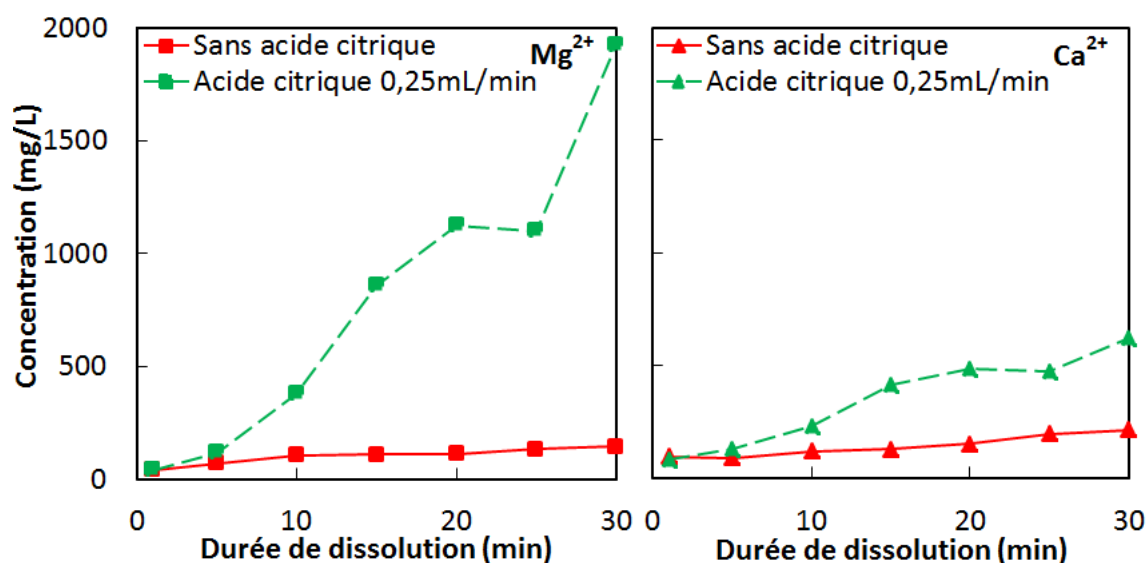


FIGURE 3.45 – Influence de l'ajout en continu d'acide citrique concentré 450 mg/L à un débit de 0,25 mL/min comme régulateur de pH dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau d'Evian avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

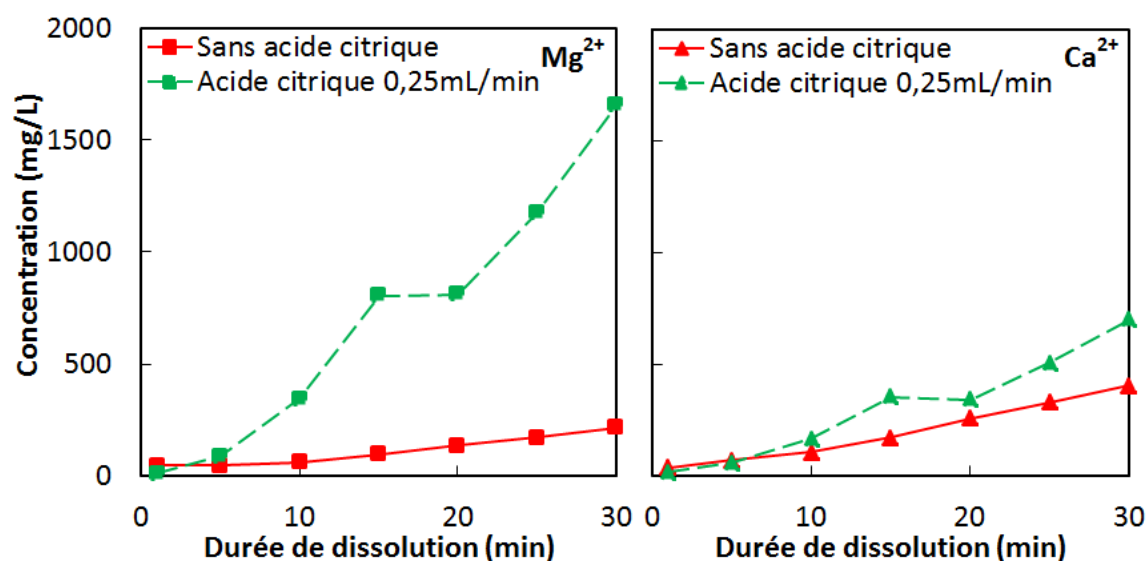


FIGURE 3.46 – Influence de l'ajout en continu d'acide citrique concentré 450 mg/L à un débit de 0,25 mL/min comme régulateur de pH dans une eau entartrante - Dissolution anodique d'un alliage Mg-30Ca dans 150 mL d'eau de Volvic avec les paramètres $U_{app} = 40$ V, $S = 4$ cm², $d_{WE.CE} = 0,2$ cm

neutre, le magnésium et le calcium restent dans le domaine de corrosion (et non de passivation, d'après le diagramme de Pourbaix, figure 1.8). De plus, les ratios relatifs d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} relargués correspondent à la composition atomique des alliages dissous. Dans le

cas présent, environ 2000 mg/L de Mg^{2+} et 500 mg/L de Ca^{2+} qui correspond à Mg-30Ca (pourcentage en poids) ou Mg-20Ca (pourcentage atomique).

Les relargages dans l'eau d'Evian sont supérieurs à ceux réalisés dans l'eau de Volvic car l'eau d'Evian est bien plus conductrice et permet un meilleur passage du courant dans des conditions expérimentales identiques.

3.4.4 Filtration des eaux

La dissolution anodique d'alliages Mg-Ca peut produire des particules d'oxydes de magnésium et de calcium ainsi que des particules de tartre. Ces particules grisâtres (oxydes) et blanchâtres (tartre) polluent la solution et la rendent impropre à son utilisation (figure 3.47). Une filtration est nécessaire pour pouvoir l'utiliser avec un filtre en tissu (type filtre à café). Ce phénomène est d'autant plus important que les relargages et donc l'alcalinisation de l'eau sont importants. Après filtration, l'eau redevient claire et transparente et semble de nouveau propre à être utilisée (figure 3.48).

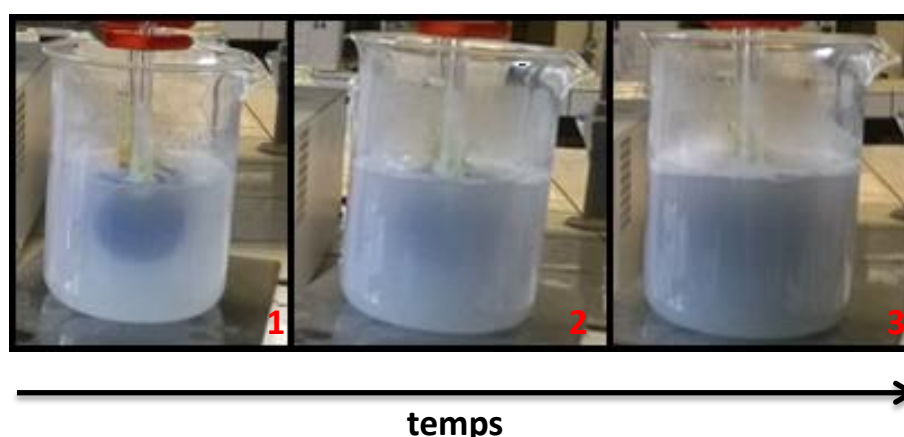


FIGURE 3.47 – Constat de la pollution des eaux dans lesquelles les alliages Mg-Ca sont dissous

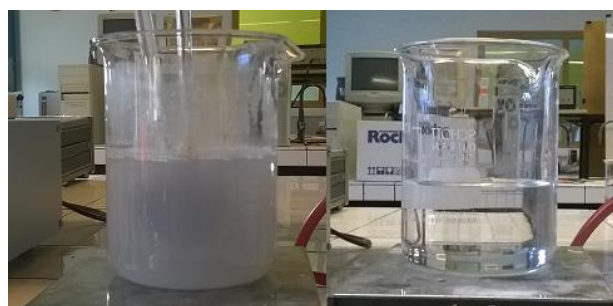


FIGURE 3.48 – Constat de la pollution des eaux dans lesquelles les alliages Mg-Ca sont dissous, avant et après la filtration

La filtration n'est pas nécessaire si le pH reste suffisamment acide au cours du processus de dissolution. En effet, si le pH reste neutre ou légèrement acide, il est impossible de former des précipités du type MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou encore du tartre d'après le diagramme de Pourbaix (figure 1.8) ou celui définissant les domaines de prédominance des espèces carbonatées (figure 1.11). L'eau reste alors claire et non polluée.



FIGURE 3.49 – Solution non polluée au cours du processus de dissolution si le pH reste suffisamment acide (pas de précipitations)

3.4.5 Conclusions intermédiaires

L'optimisation des conditions expérimentales a permis de mettre en évidence l'importance de la régulation du pH dans la formation de précipités de magnésium et de calcium. Cette régulation permet, malgré les relargages d'ions, de maintenir le pH de la solution dans un domaine de valeurs du pH qui ne permet pas la précipitation des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Ces valeurs du pH doivent être neutres ou légèrement acides pour prévenir la formation de précipités tels que les oxydes, hydroxydes et carbonates de magnésium et de calcium et ainsi optimiser le processus de dissolution.

Il est possible de réguler ce pH par plusieurs techniques. L'ajout de gaz carbonique dissout permet d'acidifier temporairement la solution et de prévenir les précipitations jusqu'à ce que les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} alcalinisent suffisamment la solution pour permettre la précipitation à nouveau. L'ajout de CO_2 en continu pourrait prévenir totalement les précipitations. La régulation du pH en continu peut être également réalisée par ajout d'une solution concentrée d'acide citrique qui permet de conserver en temps réel un pH suffisamment acide pour empêcher les précipitations limitantes.

Le contrôle du pH est un excellent moyen d'optimiser le processus de dissolution anodique et les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le choix de la technique d'optimisation est important car il fixera le type de design et de montage expérimental retenu pour réaliser le dispositif de dissolution anodique.

3.5 Bilan

Le processus de dissolution anodique d'un alliage Mg-Ca est un procédé complexe qui dépend de nombreux paramètres. Les caractérisations électrochimiques ont permis de montrer que les alliages Mg-Ca, contenant moins de 33 % atomique de calcium, sont très réactifs lorsque plongés dans de l'eau minérale, d'autant plus réactifs que le pourcentage de calcium est élevé. Cette réactivité dépend de l'eau dans laquelle les alliages sont placés. Néanmoins, les études potentiostatiques ne permettent pas de décrire les cinétiques de dissolution de ces alliages et d'interpréter le rôle de chaque paramètre de dissolution.

La dissolution anodique peut s'effectuer de manière libre en plaçant les alliages à dissoudre simplement en solution. Ils relarguent naturellement des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution mais dans des quantités très faibles et sur une période assez longue (plusieurs jours). La dissolution libre n'étant pas assez efficace, la dissolution anodique assistée par un courant électrique permet d'accélérer les cinétiques de dissolution. Ce processus implique de nombreux facteurs expérimentaux décrits par la seconde loi de Faraday et d'autres paramètres cinétiques permettant de contrôler l'environnement de la dissolution et notamment l'équilibre calco-carbonique des eaux (volume, température, ponts salins). La maîtrise de ces paramètres permet de contrôler le processus de dissolution anodique et de maximiser les ratios des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Lors du relargage Mg^{2+} et Ca^{2+} , le pH des eaux augmente au point de favoriser des réactions secondaires non désirées : la formation d'une couche d'oxyde passif sur l'électrode constituée de l'alliage à dissoudre ainsi que la formation de tartre à partir du Ca^{2+} et des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- . Ces réactions peuvent exister dès que le pH de la solution devient suffisamment alcalin (Dès un pH d'environ 8,5 à 9 d'après les figures 1.9 et 1.11). La connaissance de ces phénomènes permet de comprendre leurs limites et d'optimiser le processus.

Le contrôle du pH au cours de ce processus d'alcalinisation de l'eau est un enjeu important. Il permet de limiter les réactions de précipitation non désirées et d'optimiser les relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Plusieurs solutions ont été envisagées, chacune avec des avantages, des inconvénients et une efficacité propre. Le choix de la technique d'optimisation conditionne le choix du design de l'appareil final ainsi que des éventuels consommables. Finalement, les eaux enrichies et régulées en pH en continu au cours du processus sont propres et prêtes à être utilisées. Si la régulation du pH n'a pas été efficace, ces eaux doivent être filtrées.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était premièrement de développer des nouveaux alliages Mg-Ca riches en calcium et stables en solution puis de les dissoudre de manière contrôlée dans une eau minérale. Ceci rentre dans le cadre du processus d'innovation du Groupe SEB afin de développer de nouveaux appareils domestiques de traitements de reminéralisation de l'eau. La dissolution d'un alliage Mg-Ca dans une eau minérale par l'application d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail constituée de l'alliage à dissoudre et la contre électrode doit permettre le relargage d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Pour ce faire, un appareil doit permettre une minéralisation rapide et fiable de l'eau de départ sans en altérer le gout ni l'aspect pour obtenir des eaux minérales aux compositions spécifiques (tableau 1). La solution envisagée, à savoir dissoudre un alliage Mg-Ca, a été inspirée par la recherche médicale sur les prothèses bio-résorbables. En faisant circuler un courant électrique entre l'électrode à dissoudre et une contre électrode immergées, il est possible d'accélérer la réaction d'oxydation qui contrôle la dissolution. Cette dissolution est contrôlée par de nombreux autres paramètres comme la surface de l'électrode ou bien sa composition qu'il a été nécessaire d'étudier pour optimiser la vitesse de la réaction.

Notre premier enjeu principal a été d'élaborer des alliages Mg-Ca susceptibles de se dissoudre dans l'eau. Les techniques utilisées pour élaborer les alliages Mg-Ca passent par la voie liquide (c'est à dire que le mélange métallique initial passe par la voie liquide en fusion) ou la voie semi-solide (ou semi-liquide). Les techniques d'élaboration des métaux par voie liquide telles que le die casting sont à la fois rapides, performantes, fiables et permettent une grande variété de formes en choisissant le design du moule d'injection. En revanche, les techniques par voie semi-solide (comme le thixoforming ou la compaction de grains métalliques à chaud développée ici) sont plus délicates à contrôler car elles nécessitent une connaissance plus poussée des métaux à mettre en forme (choix des températures d'élaboration, des pressions). Les techniques étudiées au cours de cette étude ont été le die casting et la compaction à chaud (un dérivé du frittage par application d'une pression à haute température). En comparaison, le die casting est une technique d'élaboration plus pertinente car elle est adaptée à une production à grande échelle et permet d'élaborer des pièces simples ou complexes avec un faible coût de travail. L'inconvénient dans les deux cas reste le coût de l'équipement et l'obligation de travailler dans une atmosphère neutre à cause de la forte réactivité des alliages.

Le second enjeu a été de caractériser le processus de dissolution anodique des alliages Mg-Ca au travers de l'étude des facteurs influençant leurs dissolution et des paramètres

entrant en jeu dans l'équilibre ionique et calco-carbonique des eaux. Les techniques de caractérisation potentiostatiques ont permis de mettre en évidence la très forte réactivité de ce type d'alliages. Néanmoins, cette caractérisation n'a pas permis de décrire avec précision les cinétiques de dissolution. La dissolution libre en solution sans l'application d'un courant n'a pas été assez efficace également pour permettre des relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} suffisants dans un court laps de temps. La dissolution a donc été assistée par l'application d'une tension (qui a permis de générer un courant dans le circuit électrique formé par l'électrode à dissoudre, la solution dans laquelle a lieu le processus et la contre électrode en inox). La dissolution anodique assistée par l'application d'une tension et les ratios de relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dépendent de nombreux paramètres : la durée de dissolution, la distance entre les électrodes, la conductivité de l'eau de départ, la tension appliquée, la surface et la composition des électrodes de travail. L'ensemble de ces paramètres a été étudié et leurs influences ont été quantifiées afin de caractériser le processus de relargages des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . A ces paramètres viennent s'ajouter des facteurs influençant l'équilibre de l'eau et les réactions secondaires impactant notamment la précipitation d'oxydes en surface de l'électrode de travail et la formation de tartre en solution. L'étude de ces paramètres a permis de déterminer que l'efficacité de la dissolution est optimale lorsque la chute ohmique entre les électrodes est minimale (distance minimale entre les électrodes, eaux très conductrices) et que leur réactivité est maximale (longue durée, grande surface, tension maximale, haute teneur en calcium). Ces paramètres et leurs influences sont représentés sur la figure de synthèse 3.50. Les forts relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} et les différents teneurs en ions carbonates alcalinisent (augmentent le pH) fortement les eaux produites et favorisent la formation de tartre et d'oxydes de surface. Ces phénomènes de précipitation limitent les relargages et abaissent l'efficacité du processus.

Enfin, l'optimisation du processus est passée par la régulation du pH qui stimule les relargages et prévient les précipitations secondaires. Plusieurs voies sont possibles pour conserver un pH neutre ou légèrement acide et conserver une eau équilibrée et utilisable. Les ajouts de CO_2 dissous et les ajouts d'acide citrique ont permis de mettre en évidence le rôle du pH sur la précipitation et sur l'augmentation de l'efficacité du processus de dissolution. Le choix de la technique d'optimisation est conditionné par la conception du futur dispositif de traitement de l'eau ainsi que par son utilisation (choix des consommables notamment et de l'efficacité). La figure 3.50 résume l'influence des paramètres impactant la dissolution.

Perspectives

Sur la base de ces travaux, plusieurs perspectives se dessinent. Premièrement, bien que ces résultats aient été déterminés en étudiant de nombreux alliages Mg-Ca, l'étude d'autres alliages permettrait de confirmer ces résultats. De la même manière, l'étude d'autres eaux de référence (agressives et entartrantes) permettrait de conforter les résultats obtenus au cours de ce projet. Ensuite, les eaux minérales visées ne prennent en compte que des augmentations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} mais pas celle des autres ions. L'augmentation de la concentration d'autres ions en solution pourrait être envisageable si on ajoute d'autres éléments à la composition de départ des alliages. Le potassium ou encore le sodium pourrait

être des candidats intéressants si l'augmentation de la concentration de ce type d'ions se montre bénéfique.

Malgré la possibilité de couler le métal fondu dans un moule de forme complexe lors du processus d'élaboration, la mise en forme des alliages Mg-Ca s'avère complexe. En effet, celle-ci dépend à la fois de la teneur en calcium de zinc mais aussi des conditions de formage (vitesse, température, pression). La mise en forme des alliages Mg-Ca-Zn à faible teneur en calcium est déjà largement décrite dans la littérature (jusqu'à 10% atomique en calcium généralement) mais est très peu décrite pour des nuances à hautes teneurs en calcium (jusqu'à environ 30% atomique). L'étude de la mise en forme de ces alliages à haute température (forgeage) est importante pour apprendre à développer des matériaux présentant à la fois une grande surface spécifique (pour améliorer les propriétés biomédicales par exemple) et une bonne tenue mécanique.

En parallèle de ce projet a été également développé des capteurs sensibles aux cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sur le principe de d'électrode électrochimique sélective. Ces capteurs nouvelles génération doivent permettre le contrôle en direct du processus de dissolution élaboré dans ce projet de thèse. La comparaison des concentrations ioniques mesurées par ces nouveaux capteurs et les mesures effectuées par chromatographie ionique peuvent apporter des informations à la fois sur la précision des capteurs lors de leur utilisation en direct dans une solution dont les concentrations en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} évoluent également rapidement.

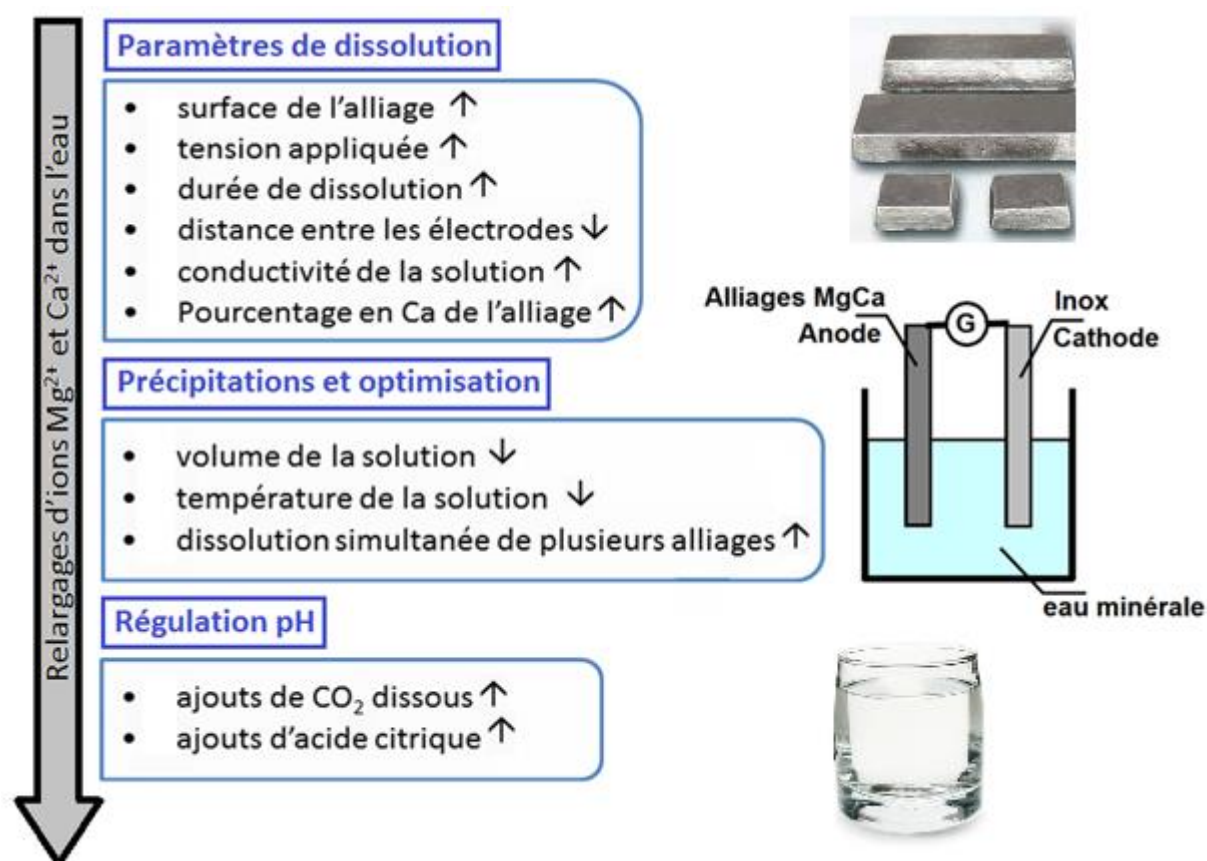


FIGURE 3.50 – Bilan des paramètres de dissolution et de leurs influences sur le relargages d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} dans l'eau

Références bibliographiques

- [1] A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, and J. Hillis, "Corrosion of magnesium and magnesium alloys," *Metals Handbook*, vol. 13, pp. 740–754, 1987.
- [2] I. Polmear, "Light alloys, metallurgy of the light metals," 2nd ed., *Edward Arnold, Sevenoaks, UK*, 1989.
- [3] L. L. Shreir, "Metal/environment reactions," *Corrosion*, vol. 1, pp. 86–100, 1965.
- [4] J. Nie and B. Muddle, "Characterisation of strengthening precipitate phases in a magnesium alloy," *Scripta Mater.* 48, pp. 1691–1703, 2000.
- [5] I. Polmear, "Light alloys - metallurgy of the light metals," 1995.
- [6] I. Polmear, M. Avedesian, and H. Baker, "Magnesium and magnesium alloys : Introduction : History, production, applications and markets," *ASM International*, pp. 3–6, 1999.
- [7] K. Kainer, *Magnesium - Alloys and Technology*. 2003.
- [8] B. Mordike and T. Ebert, "Magnesium : Properties applications potential," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 302, pp. 37–45, 2001.
- [9] W. Polmear, "The story of magnesium (series for self-education)," *American Society for Metals*, p. 17, 1949.
- [10] H. Friedrich and B. Mordike, "Magnesium technology," *Springer-Verlag*, 2006.
- [11] Y. Mukhina, V. Lebedev, K. Kim, and H. Kim, "Investigation of the microstructure and properties of castable neodymium-bearing and yttrium-bearing magnesium alloys at elevated temperatures," *Metal Sci. Heat Treat.*, vol. 39 Nos. 5-6, pp. 202–206, 1997.
- [12] B. Mordike, "Creep-resistant magnesium alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 324, pp. 103–112, 2002.
- [13] Z. Zhang, Q. Le, and H. Cui *Rare Metal Mater. Eng.*, vol. 37, pp. 436–439, 2008.
- [14] J. Nie and B. Muddle, "Precipitation in magnesium alloy we54 during isothermal ageing at 250 c," *Scripta Mater.* 40, vol. 10, pp. 1089–1094, 1999.
- [15] B. Mordike, "Development of highly creep resistant magnesium alloys," *J. Mater. Proc. Tech.*, vol. 117, pp. 391–394, 2001.
- [16] Q. Chen and G. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Materials Science and Engineering*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [17] V. Biehl, T. Wack, S. Winter, U. Seyfert, and J. Breme, "Evaluation of the hemocompatibility of titanium based biomaterials," *Biomol. Eng.*, vol. 19, pp. 97–101, 2002.

- [18] B. Zberg, P. Uggowitzer, and J. Loeffler, "Mgznca glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants," *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 887–891, 2009.
- [19] R. Petrie, A. Hanssen, D. Osmond, and D. Ilstrup, "Metal backed patellar component failure in total knee arthroplasty : a possible risk for late infection," *Am. J. Orthop.*, vol. 27, pp. 172–176, 1998.
- [20] M. Salahshoor and Y. Guo, "Biodegradable orthopedic magnesium-calcium (mgca) alloys, processing, and corrosion performance," *Mater. Des.*, vol. 5, pp. 135–155, 2012.
- [21] D. Yin, E. Zhang, and S. Zeng *China Foundry*, vol. 6, pp. 43–47, 2009.
- [22] A. Drynda, T. Hassel, R. Hoehn, A. Perz, F.-W. Bach, and M. Peuster, "Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications," *J. Biomed. Mater. Res. part A*, vol. 93A, pp. 763–775, 2010.
- [23] Z. Trojanova, P. Lukac, P. PalVal, and L. PalVal, "Characterisation of mgca alloys by mechanical spectroscopy," *Proceedings of 5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications, Netherlands Soc Materials Science*, vol. EU-ROMAT 97, vol. 1, pp. 265–268, 1997.
- [24] J. Nie and B. Muddle, "Precipitation hardening of mg-ca(-zn) alloys," *Scr. Mater.*, vol. 37, pp. 1475–1481, 1997.
- [25] T. Hassel, F. Bach, and C. Krause, "Influence of alloy composition on the mechanical and electrochemical properties of binary mgca alloys and its corrosion behavior in solutions at different chloride concentrations," *Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications*, pp. 789–795, 2007.
- [26] A. Pleshchitsker, "Biological role of magnesium," *Clin. Chem.*, vol. 4, pp. 429–450, 1958.
- [27] I. Torshin and O. Gromova, "The biological roles of magnesium," *Magnesium and Pyridoxine : Fundamental Studies and Clinical Practice*, pp. 1–17, 2009.
- [28] R. Stahlmann, "Magnesium-related skeletal toxicity of quinolones," *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 47, pp. 11–12, 2001.
- [29] R. Williams, "Calcium : The developing role of its chemistry in biological evolution," *Oxford University Press*, pp. 3–27, 1999.
- [30] H. Laborit, R. Favre, R. Guittard, G. Laborit, and F. Buchard, "Biological and therapeutic role of calcium salts in anesthesiology, artificial hibernation and surgical therapeutics," *Anesth. Anal.*, vol. 12, p. 593, 1955.
- [31] L. Ambard and F. Schmid, "On the biological role of the salts of calcium," *C. R. Seances Soc. Biol. Fil.*, vol. 98, pp. 1220–1222, 1928.
- [32] A. Abdelmageed and F. Oehme, "A review of the biochemical roles, toxicity and interactions of zinc, copper and iron : I. zinc," *Vet. Hum. Toxicol.*, vol. 32, pp. 34–39, 1990.
- [33] M. Yaszemski, *Biomaterials In Orthopedics*. Hardcover, 2004.
- [34] R. Taylor and L. Joskowicz, *Standard Handbook of Biomedical Engineering and Design*. McGraw-Hill, 2002.

-
- [35] A. Nayeab-Hashemi and J. Clark, "The ca - mg (calcium-magnesium) system," *Bulletin of Alloy Phase diagrams*, vol. 8, pp. 58–65, 1987.
- [36] S. Rarahany, H. Bakhsheshi-Rad, M. Idris, M. Kadir, A. Lotfabadi, and A. Ourdjini, "In-situ thermal analysis and macroscopical characterization of mg-xca and mg-0.5ca-xzn alloy systems," *Thermochimica Acta*, vol. 527, pp. 180–189, 2012.
- [37] D. Emadi, L. Whiting, S. Nafisi, and R. Ghomashchi, "Application of thermal analysis in quality control of solidification process," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 81, pp. 235–242, 2005.
- [38] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, and J. Talbot, "Métallurgie générale," *Masson ed*, 2ème édition, 1984.
- [39] J. Bailon and J. Dorlot, "Des matériaux," *Presse Internationales Polytechniques, Montréal*, 3ème éd., 2000.
- [40] M. Ashby and D. Jones, "Matériaux, 2. microstructure et mise en oeuvre," *Dunod éd.*, 1991.
- [41] J. David, "Tool materials," *Materials Park : ASM International Conference Aluminium alloys : New process technologies*, vol. ISBN 978-0-87170-545-7, 1995.
- [42] E. Degarmo, J. Black, and R. Kohser, "Materials and processes in manufacturing, 9th edition," *Wiley*, vol. ISBN 0-471-65653-4, 2003.
- [43] B. Andresen, "Die casting engineering," *New York : Marcel Dekker*, vol. ISBN 978-0-8247-5935-3, 2005.
- [44] J. Collot and O. Hervieu, "Semi-solid pressure die casting for automotive parts, application to magnesium alloys," *Materials for lean weight vehicles*, pp. 175–184, 1995.
- [45] J. Collot, J. Shen, C. Levailant, Bisson, and G. Yiasemides, "Semi-solid processing of magnesium alloys," *Proc. of the 2nd internat. conf. on semi-solid processing of alloys and composites*, pp. 11–21, 1992.
- [46] J. Collot, "Survey of the technologies of preparation and shaping of semi-solid alloys. application to magnesium alloys," *International Conference Aluminium alloys : New process technologies*, pp. 13–30, 1993.
- [47] J. Collot, "Les différentes techniques de préparation et de mise en forme à l'état semi-solide des alliages métalliques - application aux alliages de magnésium," *Fonderie - Fondateurs d'aujourd'hui*, vol. 129, pp. 35–46, 1993.
- [48] F. Witte, V. Kease, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. Wirth, and H. Windhagen, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 3557–3563, 2005.
- [49] H. Zreiqat, C. Howlett, A. Zannettino, P. Evans, G. Schulze-Tanzil, C. Knabe, and M. Shakibaei, "Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopedic implants," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 62, pp. 175–182, 2002.
- [50] G. Makar, J. Kruger, and A. Joshi, "Advances in magnesium alloys and composites," *International Magnesium Association and the Non-Ferrous Metals Committee, TMS*, pp. 105–121, 1998.
- [51] R. Murray and J. Hillis, "Magnesium finishing : Chemical treatment and coating practices," *SAE Technical Paper Series 900 791*, 1990.

- [52] A. Gallaccio and I. Cornet, "Marine atmosphere exposure of galvanic couples involving magnesium," *American Society for Testing Materials (ASTM)*, p. 225, 1960.
- [53] G. Makar and J. Kruger, "Corrosion of magnesium. international materials reviews," *Int. Mater. Rev.*, vol. 38(3), p. 138, 1993.
- [54] D. S. Tawil, "Protection of magnesium components in military applications," *Paper No. 90445, NACE'90 Conference*, 1990.
- [55] O. Lunder, J. E. Lein, T. K. Aune, and K. Nisancioglu, "The role of mg17al12 phase in the corrosion of mg alloy az91," *Corrosion*, vol. 45(9), pp. 741–748, 1989.
- [56] K. Nisancioglu, O. Lunder, and T. K. Aune, "Corrosion mechanism of az91 magnesium alloy," *Proc. of 47th World Magnesium Association*, pp. 43–50, 1990.
- [57] J. E. Hillis, "The effects of heavy metal contamination on magnesium corrosion performance," *SAE Technical Paper 830 523*, 1983.
- [58] K. N. Reichel, K. J. Clark, and J. E. Hillis, "Controlling the salt water corrosion performance of magnesium az91 alloy," *SAE Technical Paper Series 850 417*, 1985.
- [59] J. F. King, *Advanced Materials Technology International*. Sterling Publications, 1990.
- [60] R. Tunold, H. Holtan, M.-B. H. Berge, A. Lasson, and R. Steen-Hansen, "The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions," *Corrosion Science*, vol. 17, pp. 353–365, 1977.
- [61] G. L. Makar and K. Kruger, "Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137 (2), pp. 414–421, 1990.
- [62] E. F. Emley, "Principles of magnesium technology, ch.20," *Pergamon Press*, 1966.
- [63] W. S. Loose, "Corrosion and protection of magnesium," *Metals Handbook*, vol. ASM Int., Materials Park, pp. 173–260, 1946.
- [64] G. M. Hoch, "Int. corr. conf. ser. vol. 3," *National Association of Corrosion Engineers*, p. 134, 1974.
- [65] H. Helsing and H. L. Logan *Corr. Rev. Control*, vol. 2, p. 53, 1955.
- [66] H. L. Logan and H. Helsing, "Stress corrosion of wrought magnesium base alloys," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 44, pp. 233–243, 1950.
- [67] H. L. Logan, "Mechanism of stress-corrosion cracking in the az31b magnesium alloy," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 61, p. 503, 1958.
- [68] M. O. Speidel, M. J. Blackburn, T. R. Beck, and J. A. Feeney, *Corrosion Fatigue : Chemistry, Mechanics, and Microstructure*. National Association of Corrosion Engineers, 1986.
- [69] H. H. Uhlig and R. W. Revie, "Corrosion and corrosion control," *Ch. 20, Wiley*, 1985.
- [70] O. Lunder, K. Nisancioglu, and R. S. Hansen, "Corrosion of die cast magnesiumaluminum alloys," *SAE Technical Paper Series 930 755*, 1993.
- [71] G. Song, A. Atrens, X. Wu, Z. Bo, and B. Zhang, "Corrosion behaviour of az21, az501 and az91 in sodium chloride," *Corr. Sci.*, vol. 40, pp. 1769–1791, 1998.
- [72] G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast az91d," *Corr. Sci.*, vol. 41, pp. 249–273, 1998.

-
- [73] J. L. Robinson and P. F. King, "Electrochemical behavior of the magnesium anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, pp. 36–41, 1961.
- [74] K. Huber, "Anodic formation of coatings on magnesium, zinc and cadmium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, pp. 376–382, 1953.
- [75] B. Kassner *Tonind. Ztg.*, vol. 82, p. 290, 1958.
- [76] G. R. Hoey and M. Cohen, "Discussion of corrosion of anodically and cathodically polarized magnesium in aqueous media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, pp. 245–250, 1958.
- [77] G. G. Perrault, "The potential-ph diagram of the magnesium-water system," *Electroanal. Chem. Interface Electrochem.*, vol. 51, pp. 107–119, 1974.
- [78] G. Song, A. Atrens, D. S. John, X. Wu, and J. Nairn, "The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions," *Corrosion Science*, vol. 39, pp. 1981–2004, 1997.
- [79] J. D. Hanawalt, C. E. Nelson, and J. A. Peloubet, "Corrosion studies of magnesium and its alloys," *Trans. AIME*, vol. 147, p. 273, 1942.
- [80] H. Jones, S. Joshi, R. G. Rowe, and F. H. Froes, "The current status of rapid solidification of magnesium base and titanium base alloys," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 23, pp. 13–24, 1987.
- [81] O. Fruhwirth, G. W. Herzog, I. Hollerer, and A. Rachetti, "Dissolution and hydration kinetics of mgo," *Surf. Technol.*, vol. 24, pp. 301–317, 1985.
- [82] R. W. Murray and K. E. Hillis, "Powder coatings on high purity die casting magnesium for appearance and protection," *Driving Die Casting into the 21st Century, Congress and Exposition*, 1991.
- [83] J. E. Hillis and R. W. Murray, "Finishing alternatives for high purity magnesium alloys," *SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition*, vol. Paper No. G-T87-003, 1987.
- [84] A. L. Olsen, "Corrosion characteristics of new magnesium alloys," *Translation of Paper presented at the Bauteil'91*, pp. 1–21, 1991.
- [85] W. E. Mercer and J. E. Hillis, "The critical contaminant limits and salt water corrosion performance of magnesium ae42 alloy," *SAE Technical Paper Series 920 073*, 1992.
- [86] C. Bushrod, "Corrosion of magnesium alloys," *J. Inst. Met.*, vol. 73, p. 567, 1947.
- [87] D. Frey and L. L. Albright, "Development of a magnesium alloy structural truck component," *Proc. of the 41st world magnesium conference*, 1984.
- [88] T. K. Aune, "Minimizing base metal corrosion on magnesium products. the effect of element distribution (structure) on corrosion behavior," *Proc. of the 40th world magnesium conference*, 1983.
- [89] C. E. Nelson *Trans. AIME*, vol. 159, p. 392, 1944.
- [90] O. Lunder, T. K. Aune, and K. Nisancioglu, "Effect of mn additions on the corrosion behavior of mould-cast magnesium astm az91," *Corrosion Fatigue : Chemistry, Mechanics, and Microstructure (Ed : O. Devereux)*, vol. 43(5), pp. 291–295, 1987.
- [91] W.-C. Kim and J. K. et al., "Influence of calcium on the corrosion properties of magnesium for biomaterials," *Materials Letters*, vol. 62(25), pp. 4146–4148, 2008.

- [92] Y. Wan and G. X. et al., "Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy," *Materials and design*, vol. 29(10), pp. 2034–2037, 2008.
- [93] N. Pebere, C. Riera, and F. Dabosi, "Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium-sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 35(2), pp. 555–561, 1990.
- [94] S. K. Das and L. A. Davis, "High performance aerospace alloys via rapid solidification processing," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 98, p. 1, 1988.
- [95] D. L. Hawke, "Galvanic corrosion of magnesium," *SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition*, vol. paper No. G-T87-004, 1987.
- [96] D. L. Albright, "Advances in magnesium alloys and composites (eds : H. g. paris, w. h. hunt)," *International Magnesium Association and the Non-Ferrous Metals Committee, TMS*, pp. 57–75, 1988.
- [97] S. Krishnamurthy, E. Robertson, and F. H. Froes, "in advances in magnesium alloys and composites (eds : H. g. paris and w. h. hunt)," *International Magnesium Association and the Non-Ferrous Metals Committee, TMS*, pp. 77–89, 1988.
- [98] F. Hehmann, H. Jones, F. Sommer, and R. G. J. Edyvean, "Corrosion inhibition in magnesium-aluminium-based alloys induced by rapid solidification processing," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, pp. 2369–2379, 1989.
- [99] D. S. Tawil, "Corrosion and surface protection developments," *Proc. Conf. Magnesium Technol., Institute of Metals*, pp. 66–74, 1987.
- [100] M. R. Bothwell, *The Corrosion of Light Metals*. 1967.
- [101] L. Whitby, "The atmospheric corrosion of magnesium," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 29, p. 844, 1933.
- [102] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12)*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [103] J. Hissel, "Eau naturelle et équilibres chimiques," *Tribune de l'eau*, vol. 51 n593, 1998.
- [104] N. Harkabus, "étude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminution du potentiel de dissolution du plomb et étude d'une décarbonation pour la ville de dijon," *Centre de production AEP - Lyonnaise des Eaux CR Dijon*, 2006.
- [105] J. Boeglin, "Contrôle des eaux douces et de consommation humaine," *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, vol. P 42109, pp. 1–39, 2000.
- [106] D. Cassard, "Traitement des eaux de consommation - paramètres de la qualité des eaux naturelles ou de consommation," *Conférence ENGEES*, 2005.
- [107] H. Godart, "Eaux de distribution, traitement spécifiques," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. C5 2012, pp. 1–6, 2000.
- [108] L. Legrand and G. Poirier, "Chimie des eaux naturelles," 1976.
- [109] B. Hamrouni and M. Dhahbi, "Calco-carbonic equilibrium calculation," *Desalination*, vol. 152, pp. 167–174, 2002.
- [110] P. Leroy, "Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium," *Tribune de l'eau*, vol. 47 567/1, pp. 37–42, 1994.
- [111] L. Legrand, Poirier, and P. Leroy, "Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles," 1983.

-
- [112] L. Moniteur, "Eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles," *L. Moniteur*, vol. 47, pp. 336–347, 2002.
- [113] G. Bousquet, "Pratique du calcul de l'équilibre de l'équilibre calco-carbonique et des traitements correctifs des eaux naturelles," *La Tribune du CEBEDEAU*, vol. 410, pp. 11–26, 1978.
- [114] P. Baptiste and F. Nakache-Dangelot, "Traitement des eaux tome 1 : chapitres i et v," 2003.
- [115] J. Hallopeau, "La technique sanitaire," vol. 1, p. 1, 1949.
- [116] J. Hallopeau, "Les équilibres carboniques dans les eaux," *Terres et Eaux*, vol. 13, p. 2, 1961.
- [117] A. D. Sudholz, N. T. Kirkland, R. G. Buchheit, and N. Birbilisa, "Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14(2), pp. C5–C7, 2011.
- [118] S. Baig and P. Mouchet, "Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - principe généraux," *Techniques de l'ingénieur*, vol. W2700, 2008.
- [119] R. Gene, "Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights," *Journal of Chemical Education*, vol. 31, pp. 226–232, 1954.
- [120] Degremont, *Chapitre 7, Action de l'eau sur les matériaux*, vol. Dixième édition Tome 1. 2005.
- [121] W. Mueller, M. Nascimento, and M. L. de Mele, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of mg and mg alloys for biomaterial applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 5, pp. 1749–1755, 2010.
- [122] N. Shimizu, S. Hotta, T. Sekiya, and O. Oda, "A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, pp. 419–423, 2006.
- [123] N. Wada, K. Kanamura, and T. Umegaki, "Effect of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 233, pp. 65–72, 2001.
- [124] M. M. Reddy and A. R. Hoch, "Calcite cristal growth rate inhibition by polycarboxylic acids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 235, pp. 365–370, 2001.
- [125] M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pecoul, H. Perrot, J. Ledion, H. Cheap-Charpentier, and O. Horner, "State of art orf natural inhibitors of calcium carbonate scaling, a review article," *Desalination*, vol. 356, pp. 47–55, 2015.

NOM : Salero

DATE de SOUTENANCE : le 19 mai 2015

Prénoms : Paul

TITRE : Élaboration et caractérisation d'alliages Mg-Ca pour un procédé de minéralisation de l'eau par attaque électrochimique

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2034-ISAL-XXXX

École doctorale : ED Matériaux

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et bis CLASSE :

RÉSUMÉ : Les alliages Mg-Ca sont des alliages biocompatibles et biodégradables largement utilisés pour des applications biomédicales comme prothèses bio-résorbables. Ils sont très utilisés car leurs taux de corrosion et de dégradation dans l'organisme peuvent être contrôlés par le taux de calcium et par l'influence du milieu d'implantation. Ces solutions ont inspirées le Groupe SEB qui cherche à mettre au point un procédé fiable de minéralisation d'une eau par dissolution d'alliages Mg-Ca. L'objectif de ce travail de thèse est double, à savoir, la conception des alliages Mg-Ca pour ce procédé, en choisissant les techniques de production adaptées et les paramètres d'élaborations optimisés, puis, la mise en œuvre d'un processus de dissolution assisté par un courant et la maîtrise des paramètres de dissolution.

Le magnésium et le calcium étant des métaux très réactifs au contact de l'atmosphère, l'élaboration d'alliages Mg-Ca se fait sous atmosphère neutre. Il est possible d'obtenir une microstructure stable avec des teneurs en calcium comprises entre 0% et 33% atomique, lorsque le calcium et le magnésium forment l'intermétallique Mg₂Ca. Lors du refroidissement du mélange métallique à fusion, il se forme une microstructure d'équilibre constituée de dendrites (de Mg si 0 at.% < Ca < 10 at.% et de Mg₂Ca si 10 at.% < Ca < 33 at.%) et d'un agrégat eutectique lamellaire composé de Mg et de Mg₂Ca. La bonne tenue des alliages est due à l'absence de calcium métallique, qui se dégrade trop rapidement au contact de l'air et à la bonne cohérence du réseau cristallin de l'intermétallique Mg₂Ca avec le Mg. La technique d'élaboration la plus appropriée est le "die casting" car elle est adaptée à la production en chaîne de pièces complexes en coulant ou injectant le métal fondu dans des moules complexes.

La dissolution anodique d'alliages Mg-Ca s'effectue par l'application d'une différence de potentiel entre une électrode constituée de l'alliage à dissoudre et une contre électrode constituée d'un métal plus noble. Il a été mis en évidence que les relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺ en solution peuvent être augmentés en diminuant la chute ohmique entre les électrodes (distance minimale, tension appliquée maximale) et en augmentant la réactivité du processus (alliages riches en calcium, conductivité et minéralité de la solution, durée de dissolution et surfaces exposées importantes). Cependant, les forts relargages d'ions Mg²⁺ et Ca²⁺, qui alcalinisent fortement la solution, favorisent la formation de précipités limitant la dissolution tels que le tartre, les oxydes et hydroxydes de magnésium et de calcium. Plusieurs solutions pour réguler le pH de la solution et optimiser les relargages de cations Mg²⁺ et Ca²⁺ ont été envisagées : les ajouts de CO₂ dissous et d'acide citrique.

MOTS-CLÉS: Mg, Ca, Mg₂Ca, minéralisation, die casting, dissolution anodique, précipitation, pH.

Laboratoire(s) de recherche :

MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon
25 avenue Jean Capelle
69621 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

15 av des Alpes
ZAE Rumilly Est BP 89
74156 RUMILLY CEDEX (FRANCE)

Directeur(s) de thèse : Eric MAIRE (Directeur de recherche CNRS) et Bernard NORMAND (Professeur des universités)

Président du jury : Philippe REFAIT (Professeur des universités)

Composition du jury : Otavio GIL (Professeur des universités, Rapporteur)
Jean-Jacques BLANDIN (Professeur des universités, Rapporteur)
Damien FABREGUE (Maître de Conférence HDR, Examineur)
Jean-Pierre MILLET (Professeur Emérite, Invité)
Stéphane TUFFE (Docteur, Invité)