



HAL
open science

Influence de paramètres microstructuraux sur les propriétés de corrosion d'un alliage de magnésium biorésorbable hyperdéformé

Corentin Velard

► **To cite this version:**

Corentin Velard. Influence de paramètres microstructuraux sur les propriétés de corrosion d'un alliage de magnésium biorésorbable hyperdéformé. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..]; Université catholique de Louvain (1970-..), 2021. Français. NNT : 2021GRALI037 . tel-03780986

HAL Id: tel-03780986

<https://theses.hal.science/tel-03780986v1>

Submitted on 20 Sep 2022

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CATHOLIQUE DE
LOUVAIN**

**préparée dans le cadre d'une cotutelle *entre la
Communauté Université Grenoble Alpes et
l'Université catholique de Louvain***

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Corentin VELARD

Thèse dirigée par **Aude SIMAR** et **Jean-Jacques BLANDIN**
codirigée par **Virginie ROCHE** et **Emilie FERRIE**

préparée au sein des **Laboratoires SIMaP, LEPMI et iMMC**

dans l'École Doctorale I-MEP2

Influence de paramètres microstructuraux sur les propriétés de corrosion d'un alliage de magnésium biorésorbable hyperdéformé

Thèse soutenue devant le jury composé de :

Monsieur Damien FABRÈGUE

Professeur, INSA Lyon, Rapporteur

Monsieur Philippe REFAIT

Professeur, Université de La Rochelle, Rapporteur

Monsieur Laurent DELANNAY

Professeur, Université Catholique de Louvain, président du jury

Madame Marie-Noëlle AVETTAND FENOEL

Maître de conférence, Université de Lille, examinatrice

Monsieur Thiago MESQUITA

Ingénieur-Docteur, Total Gabon, examinateur

Monsieur Pascal JACQUES

Professeur, Université catholique de Louvain, examinateur



« Nous piétinerons éternellement aux frontières de l'Inconnu, cherchant à comprendre ce
qui restera toujours incompréhensible.

Et c'est précisément cela qui fait de nous des hommes. »

Les cavernes d'acier, Isaac Asimov

Remerciements

A la fin de cette aventure il reste un exercice auquel il faut se soumettre : les remerciements. C'est l'occasion de se remémorer les bons moments de la thèse et les difficultés mais c'est aussi, et surtout, le moment de dire aux gens qui y ont participé que je pense à eux et que je leur suis reconnaissant : dans le feu de l'action, on manque souvent de temps pour le faire ; j'espère par ailleurs que je n'oublierai personne !

Je tiens tout d'abord à remercier le jury, pour leur participation et leur implication dans la fin de ma thèse. En effet, ce sont vraisemblablement les personnes qui auront lu plus attentivement le contenu du manuscrit que les remerciements ! Merci à Laurent Delannay, président du jury, d'avoir réussi à jongler entre les règles belges et françaises, d'avoir su cadrer un jury de 10 personnes sur deux soutenances et pour sa sympathie lors des soutenances pour m'aider à avancer dans mes réflexions.

Je voudrais également remercier les deux rapporteurs de mon manuscrit, c'est toujours des sacrés pavés à décortiquer. Merci à Philippe Refait de m'avoir aidé à améliorer le manuscrit et pour la pertinence de ses questions sur l'aspect corrosion de la thèse. Merci à Damien Fabrègue, fin connaisseur du domaine et du contexte, pour m'avoir poussé à réfléchir de manière plus approfondie sur les débouchées de mon projet mais également sur des points scientifiques très précis, et importants, de mes raisonnements et conclusions.

Je voudrais remercier les autres membres du jury, Marie-Noëlle Avettand-Fenoël, Thiago Mesquita et Pascal Jacques. Ils ont su se rendre disponibles non pas pour une soutenance mais pour deux, collaboration franco-belge oblige. Véritable challenge pour moi, ces deux soutenances ont généré des discussions scientifiques riches et m'ont permis de prendre du recul sur mon travail.

Les contributions de chacune et chacun ont amélioré significativement le travail présenté dans ce manuscrit.

Tout ce manuscrit n'aurait pas existé sans mon équipe encadrante, je voudrais donc les remercier. Puisque cette thèse a été réalisée entre deux pays, dans trois laboratoires, il était logique d'avoir quatre encadrants.

Cette aventure a commencé par une candidature le dernier jour prévu pour les réponses. Cela a donc demandé, pour moi comme pour mes encadrants, une réponse particulièrement rapide, sans trop se connaître, en partant un peu à tâtons sur certains sujets. C'est pourquoi je voudrais les remercier pour leur confiance.

En premier lieu, Virginie Roche, qui m'a récupéré avec des bases en corrosion qui dataient du début d'école d'ingé et après une première année de thèse avec quelques maigres caractérisations électrochimiques hasardeuses. Merci de m'avoir appris comment évoluer dans ce domaine parfois éreintant, souvent « stochastique » mais finalement enrichissant. Tu m'as montré qu'il ne fallait pas lâcher prise, qu'en corrosion les choses arrivent, on sait pas toujours comment ni pourquoi, mais elles arrivent et il faut faire avec. En plus de

REMERCIEMENTS

m'encadrer, tu as dû faire face à trois autres encadrants, évidemment très intéressés par la corrosion de l'alliage Mg-2%Ca mais pas forcément très au fait de ces problématiques ! Merci de m'avoir sauvé la mise sur des questions piègeuses (intentionnellement?!), en particulier lors de mes débuts tâtonnant en corrosion.

Du côté belge, j'ai eu la chance d'être encadré par Aude Simar, ultra impliquée dans ma thèse malgré la distance, motrice dans l'avancement du projet sur les questions scientifiques mais également sur les rencontres un peu plus informelles qui nous ont permis de créer de vrais liens. Aude, merci pour ton soutien pendant la crise sanitaire, merci pour tes encouragements lors de mes coups de mou pendant la rédaction. Tu as toujours été disponible pour moi, au détriment parfois de tes WE ou de tes vacances, je sais que tu t'investis énormément pour tes doctorants, et c'est vraiment très agréable et motivant de se sentir à ce point accompagné. Ta bonne communication, ton organisation et ta gentillesse ont toujours facilité mes séjours en Belgique ; merci beaucoup.

Dans mon « laboratoire quotidien », Jean-Jacques Blandin m'a encadré de manière plutôt hebdomadaire. Tel un capitaine de navire, Jean-Jacques m'a toujours orienté dans la bonne direction, recentrait les discussions afin de déterminer « le message », m'a encouragé sur mes caractérisations car avec une telle carrière (en accomplissements, pas en durée!) il connaissait parfaitement le magnésium. Merci Jean-Jacques pour l'apport de ta bonne humeur et ton humour qui sont toujours très agréables en réunion, tout comme ta rigueur scientifique qui permet d'avancer sereinement, de bien comprendre de quoi on parle et des conclusions que l'on tire. Merci également de ne pas m'avoir soupçonné de saboter l'ECAP ! Même si c'était moins excitant que le FSP, ça aurait été sympa que ça marche un peu mieux !

Enfin, je voudrais remercier Emilie Ferrié qui a eu une place particulière dans mon équipe encadrante. En effet, c'est avec Emilie que j'avais des échanges quotidiens sur le magnésium, mes difficultés, mes avancées, mon organisation. Nous avons passé beaucoup de temps en première année à éplucher ensemble des publis pour comprendre vers où il serait intéressant d'aller. Merci beaucoup Emilie pour ton temps et ton investissement dans ma thèse. Tu m'as beaucoup appris sur le magnésium, tu m'as tiré dans des champs scientifiques que je ne connaissais pas et nous avons réussi à y évoluer sereinement. Tu m'as permis de réaliser des expériences que nous n'aurions pas faites sans toi (je pense au MET) et qui ont apporté des parties de réponses à nos interrogations. Merci d'avoir toujours voulu comprendre plus, d'avoir voulu réaliser plus de choses. Même si nous n'avons pas tout fait, je pense que nous avons abordé un champ de connaissance vaste sur le Mg-2%Ca grâce à toi.

En plus d'un challenge scientifique, cette thèse a été pour nous cinq, un lourd challenge administratif. Réussir à combiner les règles françaises et les règles belges, véritable épreuve dans l'épreuve, a parfois été amusant d'absurdité ou déprimant de bêtise, selon l'humeur. Nous avons réussi, tous les cinq, à dépasser cela pour aller au bout de la thèse !

J'ai eu l'occasion, et la chance, de côtoyer pas mal de monde de l'autre côté de la frontière, à l'IMMC. Tout d'abord je voudrais remercier chaleureusement Catherine, qui a réussi à gérer mon cas particulier de nomade entre deux pays, m'a aidé dans toutes mes démarches administratives et a géré pas mal de choses à la fin de ma thèse, Covid oblige. Je tiens également à remercier Sophie, Laurence, Marc, Alban et Jonathan pour leur aide technique tout au long de mes séjours belges !

D'autres personnes ont été d'une grande aide à l'IMMC. Tout d'abord, Mariia, qui m'a

assez vite proposé du temps de faisceau sur son créneau ESRF, cela m'a permis de découvrir cet environnement si spécifique et ce mode de travail « non-stop ». J'en profite pour remercier Julie Villanova pour son temps lors de ma nuit à l'ESRF et son aide sur les reconstructions capricieuses.

Je remercie la team FSP avec qui j'ai beaucoup travaillé, Taneshan, Matthieu, Nelson. J'ai pu réaliser mes plaques dans des très bonnes conditions grâce à vous, qui avez toujours été arrangeants pendant mes séjours, au taquet sur la machine et intéressés par mes résultats. Merci également à Julie pour son aide sur les micro-duretés et Antoine sur les cartos EBSD!

J'ai une pensée pour les personnes qui m'ont accueillies et m'ont fait me sentir bien en Belgique, à commencer par mes deux co-bureaux VIDA et Margaux. Merci d'avoir supporté mes aller-retours sans cohérence, mes changements de plan au dernier moment. Merci également pour ces discussions riches sur nos pays respectifs! Comment ne pas inclure Laurine et Sarah dans les personnes que j'avais plaisir à croiser à l'IMMC. Vous avez réussi à m'intégrer dans votre petite vie quotidienne les fois où j'étais là, je vous en remercie. Je retiens particulièrement les bières ou les thés que nous avons bu ensemble, les petits moments de stress ou de blues lorsqu'une expérience ne marchait pas, ou lorsque l'on se rend compte du peu de temps qu'il nous restait pour finir. Merci Laurine pour ta positivité communicative. Merci Sarah pour ton dynamisme sans limite, toujours 1000 projets en cours et autant à venir; merci de m'avoir motivé pour Alicante, qui restera un très bon souvenir de ma thèse! Un peu pour les confs mais beaucoup pour tous les à-côtés, où on aura vraiment passé des super moments, de la piscine à la plage!

J'ai également énormément de monde à remercier dans mes deux laboratoires français, mais commençons par l'expertise technique du CMTC. C'est grâce à eux que j'ai pu obtenir des belles images MEB, analyses RX ou images MET. J'ai donc une pensée positive pour Frédéric, Stéphane et Gilles. De plus, lorsque je pense au CMTC, je ne peux pas ne pas mentionner Florence avec qui j'ai passé une grande partie de ma thèse, autour de rayures, d'écrouissage de surface, de particules corrodées et parfois miraculeusement de grains révélés par cartographies EBSD. Le protocole expérimental de polissage a été long à mettre en place mais tu as su faire preuve de patience avec moi et mon magnésium. On a finalement atteint des résultats pas si dégueux au vu des cartos que l'on peut voir dans certaines publis, je pense que l'on peut être fier de ça; je t'en suis donc fortement reconnaissant.

Puisque je parle ici d'heures derrière un MEB, j'en arrive maintenant à remercier Alberto! On a passé pas mal de temps à essayer de décrypter ce que l'on voyait, la corrosion du magnésium étant têtue on a eu pas mal de surprises. Cependant, tout ce travail n'a pas été vain puisqu'une partie importante de la compréhension des mécanismes s'appuie sur nos observations, et sur la persévérance que nous avons eue, entre les bulles, les aiguilles et les tuiles; merci pour ton aide! Au LEPMI, j'aimerais également remercier Marie, César et Eduardo avec qui j'ai cohabité dans le labo et la salle de manip. On a toujours réussi à faire en sorte de ne pas se marcher sur les pieds et vous m'avez beaucoup aidé sur des expériences que je ne soupçonnais même pas d'exister! Merci beaucoup!

Arrive maintenant le moment de parler du labo où j'ai passé le plus de temps pendant ma thèse: le SIMaP et plus précisément le « groupe » GPM2. Je voudrais tout d'abord remercier les gens qui ont contribué techniquement et scientifiquement à mon travail. Même si l'ECAP n'a pas toujours été concluant, je voudrais remercier Xavier, Charles

REMERCIEMENTS

et Franck pour leur travail sur la machine. Vous avez également eu une importance dans mes caractérisations grâce à vos petites formations sur les machines et à l'assistance que vous avez su donner pendant mes heures en salle chimie. Merci aussi à vous trois pour votre investissement lors des matchs de foot de haute volée du labo ! J'aimerais également remercier Luc et Pierre pour leur expertise sur la Tomo ainsi que Patricia et Edgar pour leurs conseils, avertissements et autres axes de réflexion sur le magnésium et toutes les difficultés qui en découlent ! Merci à Elisabeth pour son aide tout au long de ma thèse. Je voudrais également remercier tous les permanents et non permanents du SIMaP que j'ai côtoyés sur des manips ou sur les temps plus calmes.

Maintenant au tour de celles et ceux qui n'ont pas, ou peu en tout cas, contribué techniquement ou scientifiquement mais sans qui ce travail n'aurait pas pu être mené au bout. Je parle ici bien sûr des doctorants (ou assimilés) du GPM2, collègues de travail et potes de galères.

Lorsque je suis arrivé, j'ai tout d'abord rencontré Tristan, paumé comme moi dans le labo pour son premier jour. On s'est alors installé dans le même bureau, pour assez rapidement devenir partenaire d'activités extra-scolaires (dirons-nous), Tristan étant moteur pour l'organisation de temps de retrouvailles post-labo. Merci pour ton investissement dans la cohésion du groupe ! Groupe formé par un bon paquet de doctorants, qui apportait une énergie folle au labo au quotidien. Je pense en particulier (et par ordre d'année) à Alexis, chef d'entreprise entre deux échanges de tennis ou de squash ; à Alexis, fan de neige # balancetonpore ; à Arthur pour son répertoire inépuisable d'anecdotes sur l'impératrice Eugénie ou le chevalier Bayard ; à Thibault pour son calme en salle bleue et sa maîtrise du magnésium ; à Zoé toujours présente pour déconner entre ses entraînements de shoots et ses shootings ; à Kaoutar fidèle représentante de la salle bleue et son humour parfois piquant telle une claque ; à Elena pour m'avoir supporté sur son bureau une bonne partie de nos thèses et pour nos discussions légères lorsque les cerveaux ne suivaient plus ; à Guillaume pour ses luttes sociales, parfois décalées mais toujours sources de discussions ; à Jess pour l'énergie mise dans l'organisation de petits événements de team building ; à Mathilde pour nos discussions sur le ciné mais aussi pour ta compréhension de mon humour – c'est important ! ; à Elliott, représentant des doctorants malgré lui mais joyeux quelles que soient les circonstances ; à Nico pour ses petites questions complètement perchées, inintéressantes mais indispensables ; à Sarah pour son amour d'Omar S !

La salle bleue étant un vecteur d'amitié, je tiens à saluer particulièrement Pauline, pieds pétés à l'heure où j'écris ces lignes, mais sinon toujours sautillante entre bières et montagne ; et Alizée, partenaire de discussion footballistique, d'échanges politiques, de réflexions sur le futur, de FIFA. C'est avec plaisir que je continuerai à vous voir toutes et tous.

En plus des copains de taff, j'ai également reçu un gros soutien de tous mes copains de l'extérieur. Vassou, Coco, Côme, Dermer, Fanfan, Bart, Greg, Lucie, Redou, tous mes autres potes de l'UTC que je ne peux pas citer mais le cœur y est. Merci pour vos blagues sur les thésards, votre amour parfois trop débordant, votre connaissance de la musique guilty-pleasure, votre disponibilité pour des WE trop cools ! J'en profite pour passer le relais à Loulou, que j'encourage de toutes mes forces ! J'ai une pensée particulière pour Baba et Cass qui ont su rendre joyeux et positif mon quotidien sur les derniers mois de ma thèse et qui m'ont apporté un équilibre nouveau et agréable, entre kebabs et jeux de société, merci pour ça les amis.

Merci également à mes potes d'enfance, Ju, Max, Guigui, Léa, ça fait toujours du bien de

revenir à la maison (même si c'est pas aussi souvent qu'on le souhaite)!

Merci à Tata et Romain d'avoir été de si supers colocs et de continuer à être de super partenaires de soirée et de vie!

Enfin je voudrais remercier ma famille, qui m'a toujours soutenu et encouragé pour aller à fond dans mes projets. J'adresse un grand merci à mes sœurs, Agathe et Juliette, pour leur place dans ma vie, leur importance dans ma construction, et pour la contribution à notre vie de famille riche, dynamique, parfois explosive mais toujours réconfortante. Merci à mes parents, vous n'avez pas vu la thèse comme une fuite du monde du travail ou une opportunité de glande, mais plutôt comme un nouveau projet excitant ; vous m'avez toujours poussé dans mes études et m'avez aidé à en faire, je l'espère, plutôt une réussite ; merci de m'avoir permis de réaliser cela et tant d'autres choses.

Bien évidemment, je ne peux faire des remerciements sans m'adresser à Elé. Tu partages ma vie depuis le début de ma thèse, tu as donc partagé les bons comme les mauvais moments. Tu as su être avec moi quand il le fallait pour m'aider à gravir cette énorme vague dont je ne voyais parfois plus le sommet. Tu as su me partager avec cette entité impalpable mais bien présente dans notre quotidien. Merci d'avoir su être si forte, réconfortante, à l'écoute, d'avoir tout fait chez nous quand j'étais plongé dans mon ordinateur et mes publis, d'avoir continué à positiver et à me sortir des mauvaises passes. Si j'ai achevé des semaines d'expériences, des analyses de données incohérentes, deux soutenances et ce manuscrit, c'est grâce à toi. Nous avons toujours passé de très bons moments ensemble, chose qui aurait pu être difficile pendant cette période délicate de la rédaction combinée à des confinements successifs. J'espère continuer à mener une vie pleine de projets et de bonheur avec toi pendant longtemps. Merci d'être là.

Un grand homme a un jour dit : « Je ne pensais pas aller si loin » (S. Govou pour ne pas le citer). Je vais plutôt dire : « Je n'aurais pas pu aller si loin sans vous ».

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Contexte biomédical	7
1.2 Magnésium et alliages	9
1.2.1 Présentation du magnésium	9
1.2.2 Intérêt du magnésium pour les applications biomédicales	10
1.2.3 Mécanismes de corrosion du magnésium pur	11
1.2.3.1 Limite des données thermodynamiques : Negative Difference Effect	13
1.2.3.2 Produits de corrosion du magnésium	16
1.2.3.3 Rôle des impuretés	17
1.2.4 Influence de la microstructure sur la dégradation du magnésium	19
1.2.5 Effet des éléments d'alliages dans le magnésium	22
1.2.6 Cas particulier des alliages Mg-Ca : seconde phase anodique	27
1.3 Influence des traitements thermomécaniques d'hyper-déformations sur la microstructure des alliages de magnésium	31
1.3.1 Friction Stir Processing	31
1.3.1.1 Principe	32
1.3.1.2 Influence des paramètres procédés	33
1.3.1.3 Zones d'intérêts	35
1.3.1.4 Modification de la microstructure par FSP	37
1.3.2 Equal Channel Angular Pressing	42
1.3.2.1 Principe	42
1.3.2.2 Influence de l'ECAP sur la microstructure	43
Conclusion	46
2 Méthodes expérimentales	47
2.1 Méthodes de caractérisation microstructurale	49
2.1.1 Protocole de préparation	49
2.1.2 Microscopie optique	49
2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage - MEB	50
2.1.4 Electron Back Scattered Diffraction - EBSD	50
2.1.5 Analyse d'image	51
2.1.6 Microscopie Electronique en Transmission - MET	51
2.1.7 Nano-holotomographie - ESRF	52

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Caractérisation de la micro-dureté	53
2.3	Méthodes de caractérisation électrochimique	53
2.3.1	Solution utilisée : Simulated Body Fluid	53
2.3.2	Essais électrochimiques : montage expérimental et séquence d'essais	55
2.3.2.1	Potentiel en circuit ouvert (OCP)	56
2.3.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	57
2.3.2.3	Voltampérométrie linéaire	58
2.3.3	Essais de perte de masse	59
2.3.4	Analyse de la couche de corrosion au MEB	60
2.4	Matériau étudié : Mg-2%Ca	61
3	Élaboration de microstructures par traitements thermomécaniques	63
3.1	Élaboration par Friction Stir Processing	65
3.1.1	Méthodes expérimentales	65
3.1.1.1	Outillage et paramétrage du système	65
3.1.1.2	Matériaux utilisés	68
3.1.1.3	Dispositif de mesure des efforts	68
3.1.1.4	Dispositif de mesure de températures	69
3.1.2	Résultats et discussion	71
3.1.2.1	Définition de la fenêtre de paramètres	71
3.1.2.2	Mesure des couples et des efforts	77
3.1.2.3	Mesures de températures	80
3.2	Élaboration par Extrusion Coudée à Aires Égales	87
3.2.1	Contexte expérimental	87
3.2.2	Présentation du dispositif	87
3.2.3	Protocole expérimental	88
3.2.4	Développement d'échantillons et zone étudiée	90
3.2.5	Étude des forces nécessaires à l'extrusion	91
3.3	Comparaison entre le FSP et l'ECAP	93
	Conclusion	97
4	Évolutions microstructurales	99
4.1	Développement de microstructures par Friction Stir Processing	101
4.1.1	Définition des zones d'intérêt et positions des caractérisations . . .	101
4.1.2	Influence des paramètres procédés sur la taille des zones développées	103
4.1.3	Homogénéité de la microstructure dans la longueur d'une plaque . .	106
4.2	Définition des zones d'intérêt pour les microstructures développées par Equal Channel Angular Pressing	108
4.3	Caractérisations des microstructures	109
4.3.1	Rappel de la microstructure initiale : alliage Mg-2%Ca homogénéisé	109
4.3.2	Phase Mg ₂ Ca	110
4.3.2.1	FSP-500	110
4.3.2.2	FSP-2000	111
4.3.2.3	FSP-1300	113
4.3.2.4	ECAP	116
4.3.2.5	Conclusion	116
4.3.3	Taille de grains	117

4.3.3.1	FSP-500	118
4.3.3.2	FSP-2000	120
4.3.3.3	FSP-1300	122
4.3.3.4	ECAP	125
4.3.3.5	Conclusion	125
4.3.3.6	Étude de la densité de dislocations	126
4.3.4	Évolution de la texture	128
4.3.4.1	FSP-500	128
4.3.4.2	FSP-2000	129
4.3.4.3	FSP-1300	130
4.3.4.4	ECAP	131
4.3.4.5	Conclusion	132
4.4	Modification de la microstructure par traitements thermomécaniques	133
4.4.1	Recristallisation de l'alliage Mg-2%Ca	133
4.4.1.1	Recristallisation des microstructures FSP	135
4.4.1.2	Recristallisation de la microstructure ECAP	145
4.4.2	Texture cristallographique après FSP	146
4.4.3	Texture cristallographique après ECAP	155
Conclusion	157
5 Étude de la corrosion sur différentes microstructures de l'alliage Mg-2%Ca 159		
5.1	Comportement en corrosion des microstructures développées	161
5.1.1	Propriétés électrochimiques des différentes microstructures	161
5.1.1.1	Potentiels de corrosion	161
5.1.1.2	Courants de corrosion	165
5.1.1.3	Synthèse des propriétés électrochimiques et discussion	166
5.1.2	Vitesse de dégradation des microstructures développées	169
5.1.2.1	Vitesse de dégradation calculée à partir du courant de corrosion	169
5.1.2.2	Vitesse de dégradation déterminée par essais de perte de masse	170
5.1.3	Analyse de la surface corrodée	175
5.1.4	Épaisseur de la couche de corrosion	183
5.2	Étude des mécanismes de corrosion	185
5.2.1	Méthode de modélisation des spectres d'impédance	186
5.2.2	Étude de l'impédance des différentes microstructures au cours du temps	187
5.2.3	Circuits électriques équivalents utilisés pour les modélisations	194
5.2.4	Évolution des mécanismes électrochimiques dans le temps	197
5.3	Influence de la microstructure sur le comportement à la corrosion	208
5.3.1	État de la littérature	208
5.3.2	Discussion sur la résistance à la corrosion des microstructures développées	213
5.3.3	Synthèse	223
Conclusion	225

TABLE DES MATIÈRES

Conclusion Générale	227
Bibliographie	233

Introduction

Les alliages de magnésium présentent un bon rapport entre leur résistance mécanique et leur masse, ils sont donc des matériaux de structure dignes d'intérêt. Les industries automobiles et aéronautiques se sont donc tournées vers ces alliages pour alléger les structures et réaliser des économies de carburant dans un contexte de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, dans ces domaines, la faible résistance à la corrosion du magnésium limite son utilisation.

D'autres domaines, en revanche, peuvent tirer partie de cette caractéristique : dans le secteur biomédical, une résistance à la corrosion élevée n'est pas systématiquement un objectif.

C'est le cas par exemple pour soigner une fracture. Il s'agit alors d'assurer le soutien mécanique des os pour aider à leur régénération. Pour ce faire et pour renforcer la structure des os endommagés, des implants temporaires peuvent être fixés dans les tissus. Jusqu'à maintenant, les matériaux utilisés ont été développés pour supporter les contraintes mécaniques appliquées sur les os et présenter une bonne tenue à la corrosion afin de limiter l'interaction avec le corps humain. Ainsi, actuellement, les implants temporaires sont principalement faits d'alliages de titane, d'aciers inoxydables ou d'alliages de chrome, nickel et cobalt. Cependant, ces implants présentent certains problèmes, tels que la nécessité d'un retrait par une seconde intervention chirurgicale ou le *stress shielding*. Dans le but de s'affranchir de ces contraintes, on étudie des matériaux qui peuvent se dégrader dans le corps humain ; ils sont dits biorésorbables.

Le contrôle de la dégradabilité de ces matériaux est indispensable pour leur développement et leur utilisation. L'implant doit assurer sa fonction de soutien mécanique jusqu'à ce que l'os soit réparé, tout en se dégradant progressivement. Cette relation est illustrée sur la figure 1. La compréhension des mécanismes de corrosion et de dégradation de ces matériaux est donc un enjeu majeur pour en maîtriser ou en anticiper la vitesse de dégradation.

Le magnésium se présente alors comme un bon candidat pour le développement d'implants biorésorbables. En effet, il est biocompatible, nécessaire au bon fonctionnement du corps humain et ses propriétés mécaniques sont proches de celles de l'os. De plus, sa faible

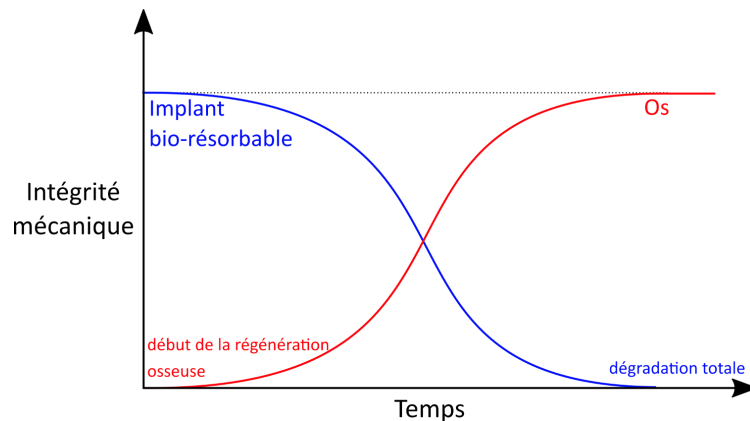


FIGURE 1 – Illustration du rôle de soutien mécanique d’un implant bio-résorbable au cours de la régénération osseuse. (Figure adaptée de [1])

résistance à la corrosion permet d’imaginer une dégradation rapide de l’implant dans le but de correspondre à la régénération osseuse.

Dans ce contexte, des travaux de thèse ont été effectués dans le cadre d’une co-tutelle entre les laboratoires **Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP)** et le **Laboratoire d’Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)** à Grenoble ainsi que l’institute of **Mechanics, Materials and Civil Engineering (iMMC)** de l’Université catholique de Louvain. Depuis plusieurs années, des travaux ont été menés dans ces laboratoires afin d’étudier les transformations microstructurales d’alliages de magnésium [2][3] et les propriétés électrochimiques de différents alliages pour des applications biomédicales [4][5].

Le matériau étudié dans cette thèse est un alliage magnésium-calcium (Mg-2%Ca, % en poids), similaire à celui utilisé par Jay [4]. Jay a montré que la vitesse de dégradation d’un alliage magnésium-calcium peut varier quand sa microstructure est modifiée. Il s’agit donc de caractériser la relation entre la microstructure et la vitesse de dégradation pour les alliages magnésium-calcium : plus spécifiquement, l’objectif de cette thèse est de comprendre l’influence des paramètres microstructuraux sur la corrosion de l’alliage Mg-2%Ca.

Pour répondre à cette problématique, il est important d’essayer de décorrélérer les différents paramètres microstructuraux ayant un impact sur la corrosion. Ainsi, le développement de microstructures variées s’avère nécessaire, afin d’identifier la contribution de chaque paramètre. Dans la littérature, de nombreuses études rapportent le lien entre la microstructure et la dégradation des alliages de magnésium. Cependant, malgré ces recherches, l’influence des paramètres microstructuraux sur le comportement en corrosion des alliages de magnésium reste discutée et mal comprise. C’est pourquoi, dans cette thèse, nous allons nous intéresser à la relation entre la corrosion de l’alliage Mg-2%Ca et la taille de grains, la texture cristallographique ainsi que la phase Mg₂Ca.

La présence d'une seconde phase dans la microstructure est un paramètre particulièrement important pour la corrosion des alliages de magnésium. En effet, un couplage micro-galvanique a lieu entre la matrice de magnésium et la seconde phase, accélérant la dégradation de l'alliage. Pour des applications aéronautiques ou automobiles, l'objectif est généralement de limiter la dégradation du matériau ; la présence d'une seconde phase peut donc être néfaste. Dans le cas des matériaux biorésorbables, l'objectif est de maîtriser et anticiper la dégradation ; la présence d'une seconde phase représente donc un levier supplémentaire. L'intérêt de l'étude est donc de déterminer l'influence de changements microstructuraux de l'alliage Mg-2%Ca sur ses propriétés en dégradation. Il a été choisi d'obtenir ces modifications de microstructures par la mise en œuvre de deux procédés d'hyper-déformation, essentiellement le Friction Stir Processing et dans une moindre mesure l'Equal Channel Angular Pressing.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, comme suit :

- Le **premier chapitre** définit brièvement le contexte et les enjeux dans lesquels s'inscrit cette thèse. Il présente ensuite l'état actuel des connaissances concernant la corrosion du magnésium et de ces alliages. Cette partie décrit notamment l'influence connue de la microstructure sur la dégradation du magnésium pur et celle des alliages de magnésium. Ce chapitre se concentre ensuite sur la corrosion des alliages magnésium-calcium. Dans un second temps, le principe des traitements thermomécaniques utilisés au cours de cette thèse ainsi que leur influence sur la microstructure des alliages de magnésium sont évoqués.
- Le **second chapitre** présente les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Ces méthodes combinent une part de caractérisation microstructurale et une part de caractérisation électrochimique. Le matériau utilisé au cours de cette thèse est également présenté et caractérisé dans ce chapitre.
- Le **troisième chapitre** est consacré aux traitements thermomécaniques d'hyper-déformations utilisés pour élaborer les microstructures qui seront étudiées. Deux procédés sont utilisés et présentés : le Friction Stir Processing (FSP) et l'Equal Channel Angular Pressing (ECAP). Les dispositifs expérimentaux utilisés, la définition d'une plage de paramètres procédés permettant l'élaboration d'échantillons ainsi qu'une comparaison des déformations et des températures générées par ces procédés sont exposés.
- Le **quatrième chapitre** présente l'analyse des microstructures générées par FSP. La caractérisation d'une microstructure générée par ECAP est également effectuée. Ces caractérisations s'organisent autour de l'étude de la taille de grains, de la texture cristallographique de l'alliage et de la phase Mg₂Ca. La discussion propose une interprétation des mécanismes de recristallisation dynamique ayant lieu au cours des

traitements thermomécaniques. Le développement des textures cristallographiques est également abordé. Des microstructures présentant des différences importantes sont sélectionnées pour être caractérisées électrochimiquement.

- Le **cinquième chapitre** présente les caractérisations électrochimiques réalisées sur les microstructures sélectionnées au chapitre 4. Une analyse du comportement électrochimique est effectuée grâce à des courbes de polarisation et à la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mécanismes interfaciaux sont modélisés par un circuit électrique équivalent permettant leur analyse. La couche de produits de corrosion est également caractérisée dans le but de déceler des différences dans la formation d'un film, de sa composition et de son éventuel caractère protecteur. Des conclusions concernant l'influence de la taille de grains, de la phase Mg_2Ca et de la texture sur la dégradation de l'alliage $Mg-2\%Ca$ sont discutées grâce à la comparaison des différentes microstructures.

Enfin, une conclusion générale reprend les différents messages de chaque chapitre et propose des perspectives.

Chapitre 1

État de l'art

Contents

1.1	Contexte biomédical	7
1.2	Magnésium et alliages	9
1.2.1	Présentation du magnésium	9
1.2.2	Intérêt du magnésium pour les applications biomédicales	10
1.2.3	Mécanismes de corrosion du magnésium pur	11
1.2.3.1	Limite des données thermodynamiques : Negative Difference Effect	13
1.2.3.2	Produits de corrosion du magnésium	16
1.2.3.3	Rôle des impuretés	17
1.2.4	Influence de la microstructure sur la dégradation du magnésium	19
1.2.5	Effet des éléments d'alliages dans le magnésium	22
1.2.6	Cas particulier des alliages Mg-Ca : seconde phase anodique . .	27
1.3	Influence des traitements thermomécaniques d'hyper-	
	déformations sur la microstructure des alliages de magnésium	31
1.3.1	Friction Stir Processing	31
1.3.1.1	Principe	32
1.3.1.2	Influence des paramètres procédés	33
1.3.1.3	Zones d'intérêts	35
1.3.1.4	Modification de la microstructure par FSP	37
1.3.2	Equal Channel Angular Pressing	42
1.3.2.1	Principe	42
1.3.2.2	Influence de l'ECAP sur la microstructure	43
	Conclusion	46

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le contexte de recherches autour d'un alliage de magnésium biorésorbable. Ce chapitre a donc pour but de faire une revue des connaissances actuelles sur les différents thèmes qui seront abordés au cours de l'étude, à savoir l'utilisation du magnésium comme matériau pour des applications biomédicales et son comportement à la corrosion ainsi que les leviers microstructuraux permettant de modifier la corrosion des alliages de magnésium. Cet état de l'art ne se prétend pas exhaustif mais doit permettre au lecteur d'avoir une idée du contexte, des consensus et des discussions dans lesquels vont s'inscrire les résultats et les discussions de cette thèse.

1.1 Contexte biomédical

L'augmentation de la population mondiale ainsi que son vieillissement présentent des défis médicaux. Parmi les complications rencontrées, l'augmentation des problèmes osseux tels que les fractures ou des déficiences orthopédiques entraîne une demande plus importante d'implants médicaux. L'utilisation d'implants lors des interventions osseuses ou articulaires peut être répartie en deux catégories [6] :

- Les implants permanents : ils sont nécessaires au fonctionnement de l'os ou de l'articulation qu'ils suppléent ou remplacent. On peut citer l'exemple des prothèses de hanche, les disques dorsaux ou les implants dentaires.
- Les implants temporaires : leur rôle est de fournir un soutien mécanique durant la réparation osseuse sur une durée limitée ; ce procédé est appelé l'ostéosynthèse. Les implants utilisés sont des plaques, des vis ou des broches de fixation.

Un certain nombre de matériaux ont été développés pour servir d'implants temporaires au cours des dernières décennies. Ces matériaux doivent présenter une bonne tenue mécanique ainsi qu'une résistance à la corrosion stable dans le temps afin de ne pas perturber le fonctionnement du corps humain. Les matériaux utilisés actuellement sont principalement des alliages métalliques tels que des aciers inoxydables, des alliages titane ou des alliages chrome-nickel-cobalt. L'utilisation d'implants temporaires peut cependant entraîner certaines complications. En effet, ces alliages déclenchent parfois des allergies (au nickel par exemple). Une autre complication nommée "*stress shielding*" limite aussi leur utilisation. Le *stress shielding* caractérise la réduction de la densité osseuse au cours de la régénération osseuse. Ce problème est notamment rencontré lors de l'utilisation d'alliage de titane dont le module de Young est de l'ordre de 110 MPa, ainsi que pour les autres alliages métalliques. Le *stress-shielding* est dû au transfert des sollicitations appliquées sur l'os vers l'implant. En effet, la régénération osseuse est guidée par les sollicitations subies par l'os : l'os se reconstruit en réponse au chargement qui lui est appliqué. Or, si la majorité

des sollicitations est soutenue par l'implant, alors l'os régénéré n'est pas assez stimulé. Il sera donc moins dense et plus faible que l'os avant fracture [4]. Les implants temporaires présentent également une autre contrainte majeure : ils doivent être retirés une fois l'os régénéré. Le retrait des implants représente un risque lié à l'opération (fracture de l'os, anesthésie, infection...) ainsi qu'un coût financier. Afin d'éviter cette seconde opération, des matériaux biorésorbables ont été développés.

Caractéristiques des matériaux biorésorbables

"Biodegradable Metals are metals expected to corrode gradually in vivo with an appropriate host response elicited by released corrosion products, then dissolve completely upon fulfilling the mission to assist with tissue healing with no implant residues" [7].

Cette définition des métaux biodégradables, ou biorésorbables est présentée par Zheng et al. [7]. De cette définition découlent plusieurs caractéristiques importantes des métaux biorésorbables : la biocompatibilité des éléments utilisés, le contrôle de la dégradation, des caractéristiques mécaniques suffisantes pour reprendre les sollicitations habituellement appliquées sur l'os à assister, ainsi qu'une bonne ostéo-intégration.

Actuellement, plusieurs types de matériaux biorésorbables sont utilisés, dont les polymères suivants : polyglycolide (PGA), acide polylactique (PLA) ou polycaprolactone (PCL) [8]. Cependant les polymères présentent plusieurs défauts. Leurs caractéristiques mécaniques ne sont pas adéquates pour des applications de soutien mécanique des os.

Les recherches se sont donc portées vers les matériaux métalliques qui présentent de meilleurs caractéristiques mécaniques. Il faut cependant veiller à sélectionner des métaux biocompatibles, susceptibles de se dégrader dans le corps humain. De plus, le matériau doit former des produits de corrosion dans des proportions raisonnables que le corps humain sait traiter.

Le magnésium se présente comme un candidat idéal, en effet il est bien toléré par le corps humain puisqu'une dose journalière est recommandée, ses caractéristiques mécaniques sont proches de celles des os (le module de Young du magnésium est de 45 GPa et celui des os est de 20 GPa) et il présente une faible résistance à la corrosion, ce qui signifie qu'il se dégrade facilement.

La partie suivante de cette étude se concentre sur le magnésium ainsi que ses alliages dans une optique d'applications pour des matériaux biorésorbables.

1.2 Magnésium et alliages

1.2.1 Présentation du magnésium

Le magnésium est un des éléments chimiques les plus abondants sur Terre. Il constitue 13% de la masse de la planète et est le 8^e élément le plus présent dans la croûte terrestre. Le magnésium peut être trouvé sous forme de sel dissout dans l'eau de mer ou sous forme de composés dans des minéraux tels que la magnésite, la dolomite, l'apatite ou l'olivine. Le magnésium pur est obtenu par deux moyens, le procédé électrolytique et le procédé de réduction thermique. Le magnésium a pour numéro atomique 12 et sa masse molaire vaut $24,305 \text{ g.m}^{-1}$.

Sa faible masse volumique ($1,738 \text{ g.cm}^{-3}$) en fait le métal structurant le plus léger, devant notamment l'aluminium ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$). De ce fait, l'intérêt pour l'utilisation du magnésium est important dans l'optimisation et l'allègement des structures. Cependant son utilisation dans des domaines tels que l'aéronautique ou l'automobile est assez restreinte ; en effet le magnésium présente une faiblesse majeure qui réside dans sa faible tenue à la corrosion. En revanche, cette caractéristique en fait un matériau attractif pour des applications biomédicales, cela sera détaillé dans la section 1.2.2.

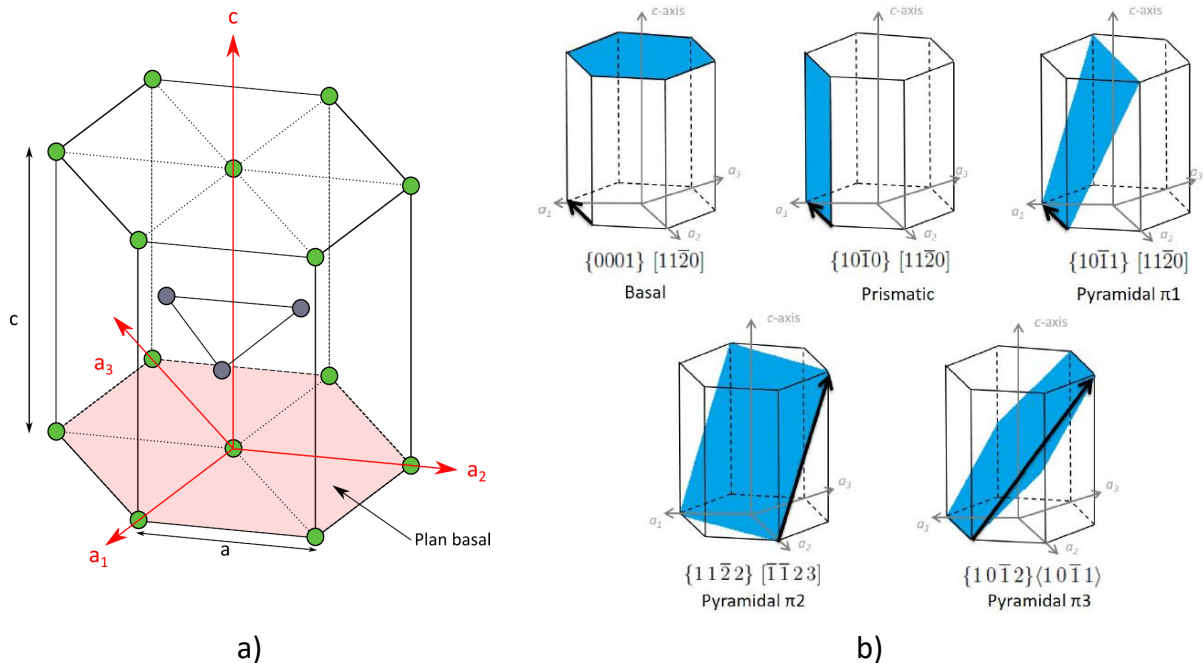


FIGURE 1.1 – a) Schéma de la maille hexagonale compacte du cristal de magnésium b) Schéma des différents plans de glissement du magnésium [3]

Le magnésium a une structure cristallographique hexagonale compacte (HCP). Une maille hexagonale compacte est représentée sur la figure 1.1 a). Les paramètres de maille

de maille sont $a = 3,21 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$. Sur la maille hexagonale peuvent être repérés les axes $\langle a_1 \rangle$, $\langle a_2 \rangle$, $\langle a_3 \rangle$ qui font partie du plan basal, et l'axe vertical $\langle c \rangle$ qui est normal au plan basal.

Le rapport c/a des matériaux HCP influence le comportement en déformation plastique. Dans le cas du magnésium, le rapport c/a d'une valeur de 1,623, permet de déterminer que le glissement basal est le plan préférentiel activé lors d'une déformation notamment à température ambiante [9].

Deux mécanismes de déformation peuvent être rencontrés pour le magnésium pur : le glissement de dislocations et le maclage. Le glissement de dislocations nécessite l'activation d'un plan de glissement par une contrainte de cisaillement résolue (*CRSS* pour *Critical Resolved Shear Stress*). Différents plans de glissement sont possibles dans le magnésium : le plan basal, les plans prismatiques et les plans pyramidaux, figure 1.1 b).

Le critère de Taylor définit à cinq le nombre de systèmes de glissement indépendants qui doivent être activés pour qu'un grain puisse se déformer plastiquement. Ce critère n'est pas souvent respecté pour le magnésium pur car les plans basal et prismatiques n'offrent que deux systèmes de glissement indépendants et les plans pyramidaux en offrent quatre. Plusieurs familles de plans devraient donc être activées afin d'accomoder une déformation plastique. De part son CRSS faible, le plan basal est le système de glissement principal alors que les autres systèmes de glissement sont secondaires.

L'activation des systèmes de glissement non basaux est difficile. Pour palier ce manque de système de glissement actif, un mécanisme de déformation, le maclage, est activé. Ce mécanisme permet notamment d'accomoder une déformation dans la direction de l'axe $\langle c \rangle$ ce que ne permet pas le système de glissement basal.

Deux types de macles peuvent être rencontrées en fonction du mode de sollicitation, les macles de traction et les macles de compression. Les macles de traction se forment lorsque le cristal est sollicité en traction selon l'axe $\langle c \rangle$; le cristal effectue alors une rotation de 86° autour de la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Les macles de compression se forment lorsque le cristal est sollicité en compression selon l'axe $\langle c \rangle$; le cristal peut alors tourner de 56° ou 64° autour de la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$.

Ces notions permettent de comprendre les paramètres microstructuraux qui peuvent être étudiés lors de la caractérisation de l'alliage après déformation par traitement thermomécanique. Les traitements thermomécaniques sont un moyen de mise en forme et de modifications microstructurales dans le développement d'alliages pour le biomédical.

1.2.2 Intérêt du magnésium pour les applications biomédicales

Le magnésium est un élément avec un très fort potentiel pour des applications biomédicales. En effet, il est essentiel au fonctionnement du corps humain et se retrouve dans

les tissus osseux ou le plasma sanguin [10]. La régulation physiologique de la quantité de magnésium dans le corps humain, appelée homéostasie du magnésium, est principalement assurée par les reins. Cependant, la concentration de magnésium ne doit pas être trop élevée ; lorsqu'elle est supérieure à $1,05 \text{ mmol.l}^{-1}$ dans le plasma sanguin, on parle d'hyper-magnésie. Dans ce cas, des troubles respiratoires, des nausées, des paralysies musculaires et de l'hypotension sont constatées [11]. Il est à noter que ces troubles sont assez rares et une dose journalière de magnésium de 400 mg est recommandée.

En plus de sa biocompatibilité, les caractéristiques mécaniques du magnésium en font également un candidat intéressant pour des implants osseux. En effet son module de Young de 45 GPa est proche de celui des tissus osseux (20 GPa) [12][13]. Cette caractéristique permet de réduire l'effet de *stress shielding*. En effet, les matériaux classiquement utilisés pour cet usage présentent des modules de Young très élevés (supérieurs à 100 GPa pour les alliages mentionnés section 1.1). Or, plus le module de Young de l'implant est élevé, moins l'os est sollicité [12][13]. L'utilisation du magnésium permettra donc une meilleure répartition des efforts entre l'implant et l'os : l'os régénéré sera plus dense et plus résistant.

La dégradation du magnésium est un élément clef de la recherche sur son utilisation comme matériau biorésorbable. Le magnésium est un métal avec une faible résistance à la corrosion, sa dégradation est particulièrement rapide. Cela limite son utilisation dans l'aéronautique ou l'automobile mais cela peut être intéressant pour une application limitée dans le temps, à condition de pouvoir contrôler sa dégradation. En effet, l'implant doit conserver son rôle de soutien mécanique assez longtemps pour que l'os puisse se régénérer. De plus, la corrosion du magnésium entraîne un dégagement gazeux de dihydrogène ; ce dégagement gazeux peut être dangereux pour les tissus s'il est trop important [14]. Afin de comprendre, prévoir et contrôler sa dégradation il est donc nécessaire d'étudier avec précision la corrosion du magnésium pur.

1.2.3 Mécanismes de corrosion du magnésium pur

L'étude du diagramme potentiel-pH de Pourbaix pour le système magnésium-eau permet de déterminer que le domaine de stabilité du magnésium est disjoint de celui de l'eau, Figure 1.2. Le magnésium n'est pas stable sous sa forme métallique en présence d'eau. Le magnésium pur est donc considéré comme un métal avec une faible résistance à la corrosion. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il est hautement réactif, son potentiel standard par rapport à une électrode à hydrogène de référence est de $-2,37 \text{ V}_{\text{SHE}}$; et car sa couche de produit de corrosion n'est pas protectrice. La figure 1.3 présente le potentiel standard du magnésium par rapport à d'autres métaux ; le magnésium est un des métaux les plus réactifs.

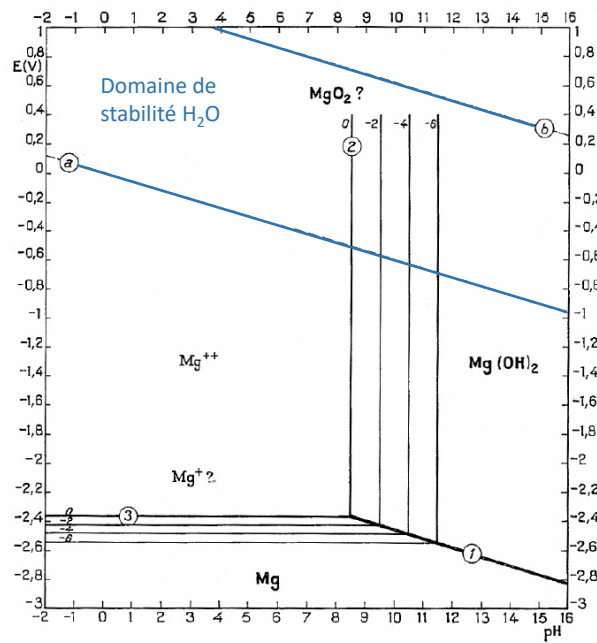


FIGURE 1.2 – Diagramme de pourbaix pH-potential du système eau-magnésium

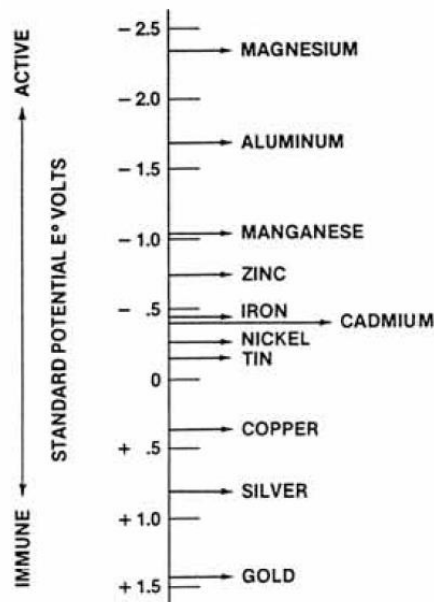
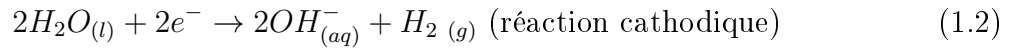
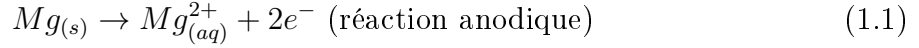
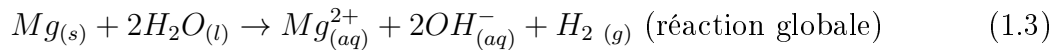


FIGURE 1.3 – Potentiels standards de différents métaux. Le magnésium affiche le potentiel le plus négatif et est donc le plus réactif [15]

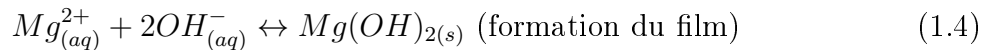
Dans un milieu aqueux neutre, la corrosion du magnésium est régie par les réactions suivantes :



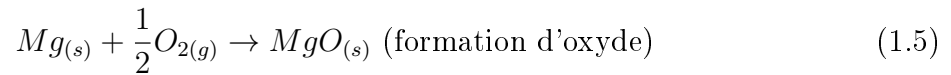
La réaction globale (1.3) est donc obtenue en combinant les équations (1.1) et (1.2).



La corrosion du magnésium peut éventuellement mener à la formation d'un film de produits de corrosion $Mg(OH)_2$ selon la réaction (1.4), notamment dans un milieu basique.



De plus, dans l'air ou selon certaines conditions en milieu aqueux, le magnésium réagit avec le di-oxygène selon la réaction :



Cet oxyde peut être réhydraté selon la réaction :



La cinétique de ces réactions est affectée par des paramètres environnementaux tels que le pH, la solution utilisée ou la température [13][16][17].

Ces réactions et les domaines d'existence des différentes espèces sont déterminés grâce à des données thermodynamiques. Cependant, ces dernières ne permettent pas d'expliquer le comportement en corrosion observé expérimentalement pour le magnésium.

1.2.3.1 Limite des données thermodynamiques : Negative Difference Effect

Un effet nommé *Negative Difference Effect* (NDE) est rapporté pour la corrosion du magnésium. Ce phénomène est observé lors de l'application d'un potentiel anodique sur du magnésium pur. Avec l'augmentation du potentiel vers des valeurs anodiques, il est attendu que la réaction anodique soit stimulée et que la réaction cathodique soit freinée [18]. Or, il est rapporté expérimentalement une augmentation du dégagement de dihydrogène ainsi qu'une vitesse de dissolution anormalement haute du métal [16].

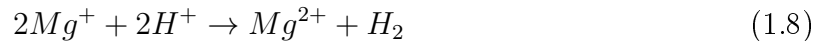
Ce mécanisme est encore discuté et mal compris. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène, elles sont décrites ci-après.

La première hypothèse concerne la rupture d'un film protecteur. En effet, en solution, le magnésium développe un film composé de produits de corrosion. Ce film à la surface du magnésium, qui serait partiellement protecteur [19], pourrait être rompu avec l'augmentation de la réaction anodique. La rupture de ce film entraîne des zones nues, non protégées, qui seraient alors sujettes à une dissolution accélérée du magnésium [20]. Les produits de corrosion du magnésium sont étudiés dans la section 1.2.3.2.

La seconde hypothèse concerne l'existence d'un ion monovalent Mg^+ . Ce dernier pourrait être une espèce intermédiaire intervenant au cours de la corrosion. Il serait formé selon la réaction 1.7 [16][18].

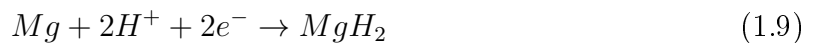


Cet ion instable resterait très peu de temps en solution puisqu'il pourrait réagir, avec l'ion H^+ selon la réaction 1.8

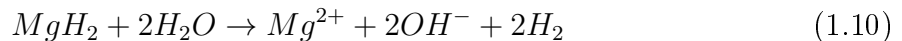


L'ion monovalent Mg^+ n'a jamais été identifié expérimentalement mais Lopez-Buisan Natta et al. évoquent un mécanisme d'oxydation en deux étapes : une oxydation du magnésium en Mg^+ à faible potentiel et une oxydation en Mg^{2+} à potentiel plus élevé [21].

Une troisième hypothèse concerne la formation d'un hydrure de magnésium lors de la corrosion du magnésium, selon la réaction 1.9. Cet hydrure a été mis en évidence par des données thermodynamiques [22].



L'espèce MgH_2 n'est pas stable en présence d'eau et réagit donc pour former du dihydrogène selon la réaction 1.10



L'hydrure a néanmoins pu être mis en évidence expérimentalement par diffraction de rayons X [23].

Les hypothèses décrites précédemment permettent d'expliquer en partie le NDE, cependant elles se heurtent à certains arguments contradictoires.

Le modèle de la rupture de film est critiqué, notamment par Perrault car le film formé à la surface de corrosion du magnésium serait très peu protecteur [24] (ce point est approfondi dans la section 1.2.3.2). Ce modèle ne pourrait pas expliquer le poten-

tiel de corrosion du magnésium dans des solutions neutres et acides. Pour l'hypothèse sur l'hydrure de MgH_2 , la production d'hydrogène est contrôlée par la réaction 1.10. Or cette réaction est cathodique et sa vitesse devrait donc diminuer avec l'augmentation du potentiel anodique, cela peut donc difficilement expliquer le NDE [25].

L'hypothèse de l'ion monovalent expliquant le NDE ne tient que pour des potentiels anodiques. Or, selon Song et al., le NDE est retrouvé pour des densités de courant cathodiques, figure 1.4 [18].

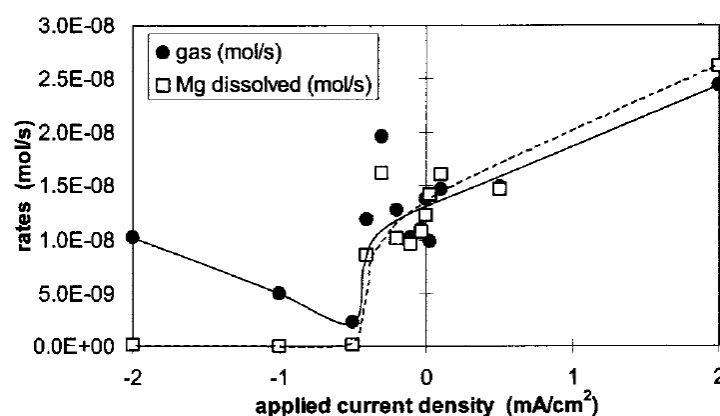
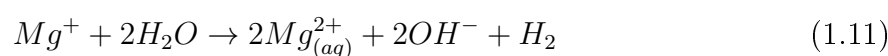


FIGURE 1.4 – Évolution du dégagement gazeux et de la dissolution du magnésium pour mettre en évidence le NDE à courant cathodique [18]

Dans ce contexte, Song et al. ont proposé un modèle découlant de la rupture de la couche de produits de corrosion [18]. Ils introduisent la notion de potentiel critique à partir duquel le film de produits de corrosion pourrait se briser. Selon Song et al., la surface recouverte par le film diminuerait avec l'augmentation du potentiel vers des valeurs anodiques à partir de cette valeur critique. Ces zones nues seraient donc des sites où les réactions anodiques et cathodiques pourraient avoir lieu plus facilement que sur les zones protégées par le film. De plus, l'oxydation du magnésium en Mg^+ aurait lieu dans ces zones non protégées.

Selon Baril et al., l'ion Mg^+ peut être adsorbé sur la surface non recouverte par le film [26]. Il peut ensuite réagir avec l'eau selon la réaction 1.11 ou s'oxyder en Mg^{2+} selon la réaction 1.12. Cependant, l'existence de l'ion Mg^+ reste encore hypothétique et sujet à discussion.



La corrosion du magnésium semble donc contrôlée par la formation d'un film partiel-

lement protecteur. Bien que cela semble contraire aux données thermodynamiques et au diagramme de Pourbaix, il est possible qu'un film se forme pour des pH inférieurs à 11. Cela pourrait s'expliquer par un pH local plus élevé que celui de la solution ou par une dissolution plus lente que la formation du film.

1.2.3.2 Produits de corrosion du magnésium

Le magnésium n'est pas un métal connu pour ses bonnes propriétés de passivation. Lors de la corrosion du magnésium pur, deux produits de corrosion peuvent être formés : l'oxyde MgO et l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ [26]. Ces produits sont à étudier car ils ont un impact important sur la vitesse de corrosion du magnésium.

Le film de corrosion du magnésium en milieu aqueux est composé d'une structure en deux couches. Une couche interne, en contact avec le métal, composée de MgO et une couche externe, en contact avec l'électrolyte, composée de $Mg(OH)_2$ [27][28]. Cette double couche a été observée par Taheri et al. au microscope électronique en transmission, Figure 1.5 [28]. Sur cette image, les deux couches sont mises en évidence et présentent des propriétés différentes : la couche extérieure est poreuse alors que la couche intérieure est plus compacte.

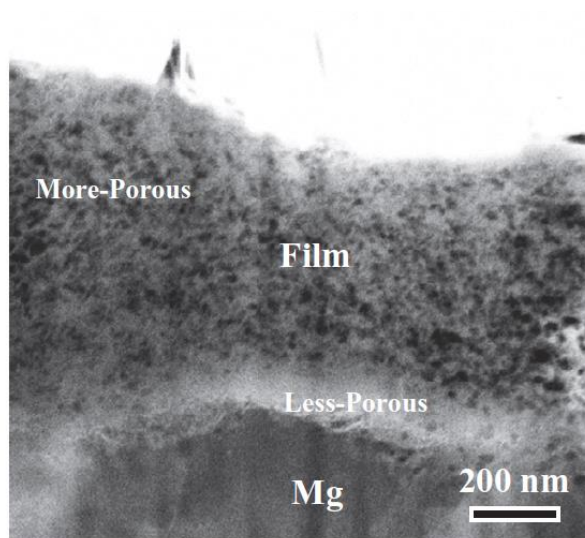


FIGURE 1.5 – Image MET du film de corrosion du magnésium pur après 24h d'immersion dans une solution 0,01 M NaCl [28]

Selon Taheri et al., le rapport O/Mg évolue dans l'épaisseur de la couche. Ce rapport passe de 1 (MgO proche du magnésium) à 2 vers la partie extérieure de la couche (correspondant au $Mg(OH)_2$) [28].

La couche de MgO , au contact du magnésium, est compacte et protectrice. Elle est responsable d'une partie du caractère partiellement protecteur du film [18]. Cette couche peut être formée lorsque le magnésium est en contact avec l'air mais également lors de

la déshydratation de la couche $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [16][29][30]. Cependant, le rapport de Pilling Bedworth, d'une valeur de 0,81 pour le MgO par rapport au magnésium. Ce rapport correspond au ratio entre le volume d'oxyde d'un métal par rapport au volume du métal correspondant, utilisé pour créer l'oxyde. Avec un rapport inférieur à 1, cela ne permet pas à la couche de MgO de recouvrir totalement la surface [16]. La couche de MgO est particulièrement contrainte ce qui entraîne sa rupture. Le magnésium est donc en contact avec la solution lorsque la couche se rompt.

Cette couche présente une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques nm ou dizaines de nm [26][27][31]. L'épaisseur de cette couche est relativement stable dans le temps [27][32]. Cette couche est très fine en comparaison de la couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En effet, le film est principalement composé par le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ce produit forme une couche extérieure, épaisse et poreuse [26][31]. La formation de cette couche est contrôlée par un équilibre entre la formation et la dissolution du produit $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La dissolution de ce produit, moins rapide que la formation permettrait à la couche de s'épaissir dans le temps [19]. Bien que la majeure partie de ce film soit poreuse, il a été constaté qu'une augmentation de son épaisseur entraîne la diminution de la vitesse de dégradation [28][33]. Cela est vraisemblablement dû à la réduction de la réaction cathodique [34][35].

Le fait que le film ne soit que partiellement protecteur entraîne donc un comportement de corrosion localisée pour le magnésium [18][36]. Cependant, cette corrosion localisée va se propager de façon latérale et non en profondeur. En effet, lors de la corrosion du magnésium, la réaction cathodique génère des ions OH^- , le pH augmente donc localement, entraînant une stabilisation de la couche de produits de corrosion. Cette couche limite la corrosion localement qui se propage autour de la zone corrodée [37].

La solution utilisée, ou le fait d'allier le magnésium peut mener à la formation d'autres produits de corrosion ou l'accélération de la dissolution du film. Le film est notamment dissout par la présence de Cl^- dans la solution, accélérant la dégradation par corrosion localisée [18][38]. Dans des solutions physiologiques, des composés Ca-P ou de l'hydroxyapatite peuvent précipiter [30][39].

La nature principalement poreuse du film, ses incohérences de liaison avec le métal de base et le dégagement de dihydrogène rendent le film peu protecteur et sujet à des fissures. La corrosion localisée a alors lieu dans les zones non protégées et peut être accélérée par la nature de l'électrolyte.

1.2.3.3 Rôle des impuretés

Les impuretés jouent un rôle important dans la corrosion du magnésium : elles vont accélérer la dégradation du magnésium. Des éléments tels que le nickel, le fer, le cuivre ou le cobalt sont particulièrement néfastes pour la tenue en corrosion du magnésium [40].

En effet, leur potentiel standard est bien supérieur à celui du magnésium, Figure 1.3. Des couplages galvaniques peuvent donc avoir lieu entre la matrice de magnésium et les impuretés. Les impuretés sont des sites cathodiques et la matrice de magnésium joue le rôle d'anode ; ces impuretés provoquent donc de la corrosion localisée. De plus, ils augmentent le dégagement gazeux et peuvent donc empêcher la formation d'une couche de corrosion. Ces éléments proviennent principalement des méthodes d'élaboration du magnésium. La figure 1.6 illustre l'influence de ces éléments sur la vitesse de dégradation du magnésium pur. Au delà d'une teneur limite, dite *tolerance limit*, la vitesse de dégradation est fortement accélérée (pouvant être 10 à 100 fois supérieure [41]). En dessous de cette teneur limite, l'influence des impuretés est faible.

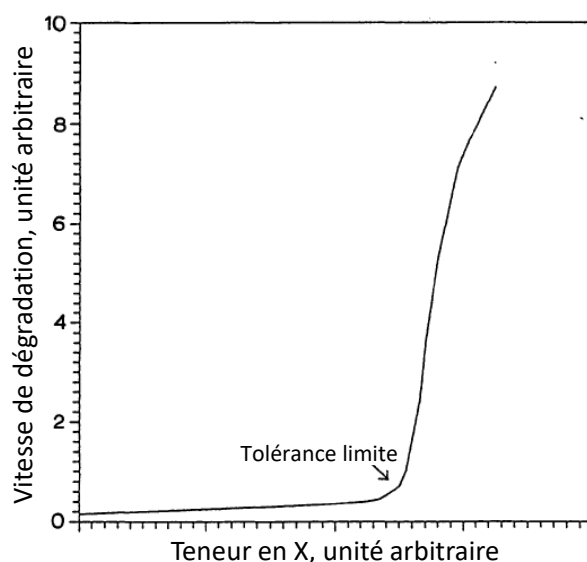


FIGURE 1.6 – Courbe générique illustrant l'influence d'une impureté X en ppm sur la vitesse de dégradation du magnésium [42]

Cette teneur limite a été déterminée pour les éléments nickel, fer et cuivre comme étant respectivement 5 ppm, 170 ppm et 1000 ppm [40].

Il n'existe pas de modèle pour corréliser la solubilité des éléments dans le magnésium et la teneur limite [41]. Cependant, des méthodes ont été étudiées pour modifier, et augmenter, la teneur limite de certains éléments. La teneur limite du fer peut être augmentée grâce à l'ajout de manganèse et celle du nickel par l'ajout de zinc [42].

Les éléments précédents permettent d'aborder les différents mécanismes qui s'opèrent lors de la corrosion du magnésium. L'intérêt est maintenant porté sur l'aspect cinétique de la dégradation.

1.2.4 Influence de la microstructure sur la dégradation du magnésium

Dans le but d'optimiser la dégradation d'un implant dans le corps humain, il faut pouvoir anticiper la vitesse de dégradation. Deux leviers de contrôle peuvent être mis en avant : la modification de la microstructure et l'ajout d'éléments d'alliages. Cette section rapporte l'influence de la microstructure ; l'influence des éléments d'alliages est rapportée dans les sections 1.2.5 et 1.2.6.

L'influence de la microstructure sur la vitesse de dégradation et le comportement en corrosion du magnésium est un domaine complexe et encore discuté. Plusieurs paramètres microstructuraux peuvent avoir une influence sur la vitesse de dégradation. Le potentiel de la surface est affecté par des changements dans le réseau cristallographique du magnésium. Cela peut se produire avec l'ajout d'éléments d'alliages en solution solide dans la matrice de magnésium [16] ou lors de déformations du matériau. En effet, des dislocations peuvent être introduites et modifier l'énergie de surface [43].

L'orientation cristallographique peut également jouer un rôle sur la vitesse de corrosion du magnésium puisque les différents plans cristallographiques ont une énergie de surface différente. Or, la vitesse de dégradation est corrélée à l'énergie de surface du matériau. Ainsi, on constate que la taille de grains est un paramètre modifiant la vitesse de dégradation. Dans cette section, les influences de la texture et de la taille de grains sont donc rapportées.

Influence de la texture sur la vitesse de dégradation

L'influence de la texture sur la vitesse de dégradation du magnésium semble bien acceptée. Le magnésium présente des plans cristallographiques avec des densités atomiques différentes du fait de sa structure hexagonale compacte. Les plans plus denses présentent une énergie de surface plus faible. Ainsi, la vitesse de dégradation d'un plan dense est inférieure à celle d'un plan moins dense [44].

C'est pourquoi, dans le cas du magnésium, il est considéré que le plan basal est le plus résistant à la corrosion.

Cette tendance est rapportée par Hagihara et al. sur un monocristal de magnésium pur immergé pendant 24 heures dans une solution simulant un milieu physiologique (solution de Hank), figure 1.7. Le dégagement de dihydrogène du plan basal, (0001), est moins important que celui des autres plans durant toute l'immersion. Certains plans présentent un dégagement de dihydrogène 3 à 4 fois supérieur au plan basal. Hagihara et al. confirment ces résultats grâce à des mesures de potentiel en circuit ouvert et des mesures de courant

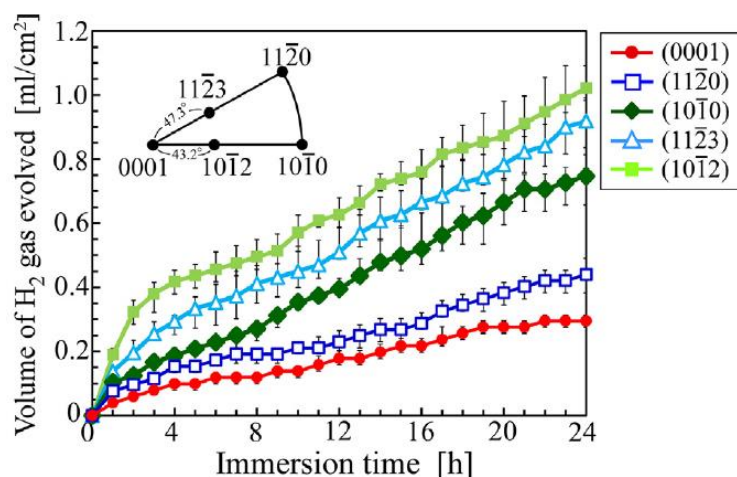


FIGURE 1.7 – Évolution du dégagement de dihydrogène dans le temps en fonction du plan cristallographique exposé pour du magnésium pur immergé dans une solution HBSS à 37°C pendant 24 h [44]

de corrosion. Le plan basal présente le potentiel le plus élevé (-1,55 V par rapport à une référence Ag/AgCl) et la densité de courant de corrosion la plus faible ($8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ contre des densités de courant allant de 10 à $18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les autres plans).

Des mesures réalisés par Shin et al. sur un monocristal de magnésium pur dans une solution NaCl montrent que le plan basal a également la meilleure résistance à la corrosion par piqûres [45]. De plus, un rapport 2 à 3 avec les autres plans sur le courant de corrosion est rapporté sur un temps d'immersion d'une heure. La résistance du plan basal à la corrosion par piqûres dans une solution NaCl est également rapportée par Song et al. [46]. En revanche, cette tendance ne se vérifie pas dans une solution saturée en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il semblerait que moins la solution est agressive, plus la différence de corrosion entre les plans tend à s'uniformiser. Ceci est en accord avec les résultats de Liu et al. [47]. Dans une solution acide, 0,1 N HCl, le magnésium n'est pas protégé par un film de corrosion. Dans ces conditions, ils trouvent une différence de corrosion importante entre les différents plans cristallographiques, le plan basal résistant le mieux à la corrosion.

La différence de dégradation entre les plans peut également s'expliquer grâce au film de corrosion. En effet, le plan basal développe un film de corrosion plus fin, plus compact et plus protecteur que les plans prismatiques [46].

Quand le plan basal des grains est exposé à la surface soumise à la corrosion, la vitesse de dégradation de l'alliage est réduite.

Influence de la taille de grains sur la vitesse de dégradation

La taille de grains est un paramètre important du comportement électrochimique du

magnésium. Cependant son influence est très discutée et n'est pas encore parfaitement établie ; il apparaît complexe de dégager une tendance principale. L'influence de la taille de grains est parfois compliquée à cerner car lors des traitements (thermiques ou thermomécaniques) pour faire varier la taille de grains, d'autres paramètres comme la texture ou la densité de dislocations peuvent également évoluer. Certaines études rapportent donc une diminution de la vitesse de dégradation grâce à l'affinement des grains alors que d'autres études rapportent une augmentation.

Pour Op't Hoog et al., l'affinement des grains ne montre pas de tendance claire sur la résistance à la corrosion, d'autres paramètres doivent avoir une influence plus importante [48].

Bahmani et al. rapportent également ce constat dans une étude où ils prennent en considération plusieurs méthodes d'affinement de grains pour le magnésium pur [43]. La figure 1.8 présente l'évolution de la vitesse de dégradation selon la taille de grains rapportée dans plusieurs études. Il est clair qu'aucune tendance nette ne semble se dégager.

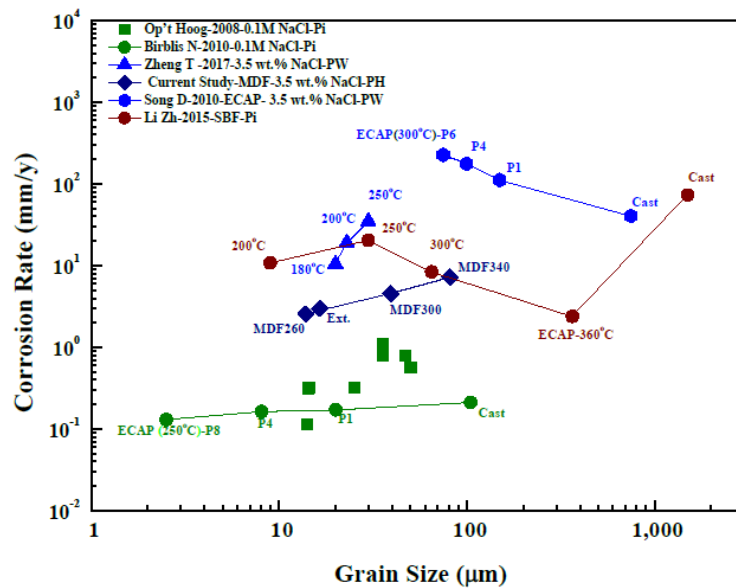


FIGURE 1.8 – Influence de la taille de grains sur la vitesse de dégradation pour plusieurs études menées sur du magnésium pur [49]

Au contraire, des études ont montré une influence de l'affinement des grains pour réduire la vitesse de dégradation du magnésium pur. Birbilis et al rapportent une réduction du courant de corrosion grâce à l'affinement des grains par ECAP [50]. Une couche de corrosion plus cohérente est formée sur la surface avec des grains fins. Cette couche pourrait être rompue avec des courants plus anodiques mais elle montre un caractère protecteur que ne semblent pas présenter des microstructures avec des grains plus gros.

C'est également une conclusion de Liu et al. [51]. La vitesse de dégradation d'un échantillon avec des grains deux fois plus gros est supérieure et l'échantillon présente de fortes

marques de corrosion localisée. La couche de corrosion de l'échantillon avec des grains plus fins a une meilleure capacité protectrice et est plus stable dans le temps.

La taille de grains peut donc avoir deux effets sur la vitesse de dégradation :

- L'augmentation de la taille de grains diminue le nombre de joints de grains, or les joints de grains sont des sites à hautes énergie, ils sont donc des sites d'initiation de la corrosion. Augmenter la taille de grains permet donc de limiter l'initiation de la corrosion localisée et devrait réduire la vitesse de dégradation.
- La diminution de la taille de grains permet la formation d'un film de corrosion plus stable et cohérent avec le métal. Les joints de grains permettent de "rattraper" les défauts du film de corrosion notamment grâce à une diminution des contraintes dans les couches de produits de corrosion.

L'influence de la taille de grains sur la vitesse de dégradation est contrastée. Il semble tout de même que l'affinement de grains permette au film de corrosion d'être plus protecteur car moins fissuré. Selon Bahmani et al., deux régimes peuvent être identifiés pour l'influence de la taille de grains sur la vitesse de dégradation ; ces régimes dépendent de la solution et de la taille de grains initiale. Lorsque la solution permet de former un film de corrosion ou que l'échantillon étudié est constitué de multiples grains, l'affinement des grains diminue la vitesse de dégradation. Lorsque la solution ne permet pas la formation d'un film de corrosion ou que l'échantillon étudié contient seulement quelques grains, l'affinement des grains augmente la vitesse de corrosion.

1.2.5 Effet des éléments d'alliages dans le magnésium

Le magnésium pur a des propriétés mécaniques assez faibles ; il est donc allié à d'autres éléments pour améliorer son comportement mécanique. Cependant, les éléments d'alliage jouent également un rôle majeur dans le comportement en corrosion du magnésium. Il convient alors d'étudier le comportement électrochimique des alliages de magnésium.

L'essentiel des résultats connus ont été obtenus autour du rôle de l'ajout d'aluminium. Les alliages de magnésium les plus communs sont les alliages de la série AZ, dont les éléments d'alliages principaux sont l'aluminium et le zinc ; les alliages de la série AM, alliés avec de l'aluminium et du manganèse ; ainsi que des alliages contenant des terres rares. Les alliages des séries AZ et AM ont des propriétés mécaniques plus élevées que le magnésium pur, comme les alliages avec des terres rares qui présentent également une meilleure tenue à hautes températures [16][52][53].

L'effet de la taille de grains sur le comportement électrochimique des alliages de magnésium est similaire à celui observé pour le magnésium pur. Certaines études montrent

que l'affinement de la taille de grains accélère la dégradation alors que d'autres rapportent le contraire.

Selon Song et al. la corrosion d'un alliage de magnésium AZ91 (Mg-9%Al-1%Zn) est diminuée à la suite d'un affinement important de la taille de grains [54].

Au contraire, d'autres auteurs rapportent également une augmentation de la résistance à la corrosion avec une diminution de la taille de grains sur des alliages de magnésium [55][56]. Selon Aung et al., la résistance à la corrosion d'un alliage AZ31 (Mg-3%Al-1%Zn) est diminuée avec l'augmentation de la taille de grains [57]. Ce comportement est retrouvé par Liao et al. pour un alliage AZ31 et un alliage AM60(Mg-6%Al-0,3%Mn) [58]. Selon eux, la couche de produits de corrosion formée est plus passivante et se fissure plus difficilement lorsque les grains sont plus fins. Kim et al. mentionnent également ce film d'oxyde plus stable grâce à l'affinement de grains sur un alliage de magnésium, AZ61(Mg-6%Al-1%Zn) [59].

Il est donc difficile de conclure sur l'influence de la taille de grains sur la vitesse de dégradation dans les alliages de magnésium. De plus, la modification de la taille de grains dans ces alliages est souvent accompagnée de la modification de la morphologie d'une phase intermétallique. Il apparaît donc important d'étudier le rôle des phases intermétalliques dans le comportement électrochimiques des alliages de magnésium.

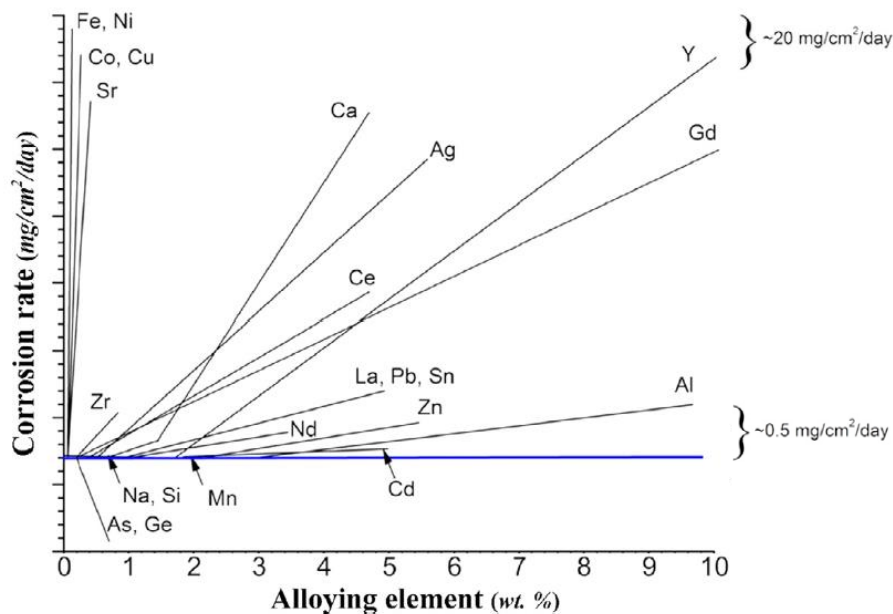


FIGURE 1.9 – Influence de la teneur en éléments d'alliage sur la vitesse de dégradation pour les alliages de magnésium [16]

L'influence des éléments d'alliage rencontrés pour le magnésium est représentée sur la figure 1.9. Certains éléments d'alliage courants comme l'aluminium ou le zinc ont une influence assez faible sur la vitesse de dégradation même lorsque leur teneur est élevée.

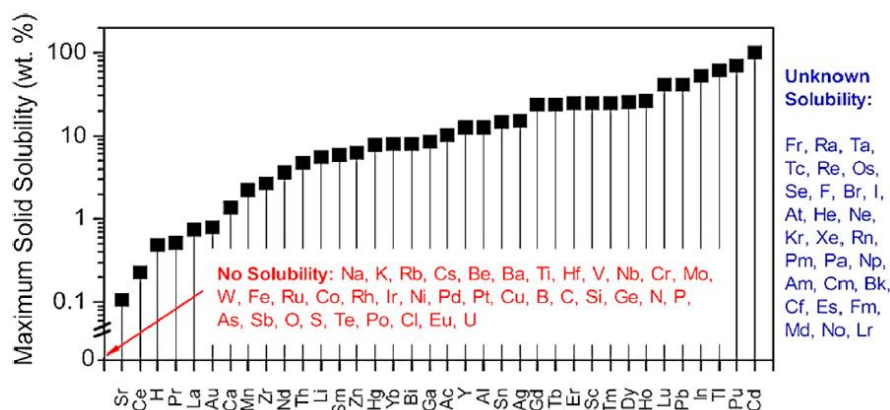


FIGURE 1.10 – Limite de solubilité des différents éléments dans le magnésium [16]

Le calcium a une influence remarquable : en dessous d'une certaine teneur, entre 1 et 2 %, son influence est assez faible mais lorsque cette teneur est dépassée, la vitesse de dégradation augmente fortement.

D'un point de vue microstructural, les alliages de magnésium présentent souvent une structure multiphasée : des phases intermétalliques sont présentes avec une matrice α de magnésium. Ces phases intermétalliques ont une influence importante sur la corrosion générale de l'alliage. La présence des phases intermétalliques est contrôlée par la limite de solubilité des éléments ajoutés.

Ces limites de solubilité sont présentées sur la figure 1.10 [16]. Nombre de ces éléments ont une limite de solubilité assez faible dans le magnésium, inférieure à 1 % massique.

Compte tenu de la faible limite de solubilité des éléments d'alliages dans le magnésium pur, une seconde phase (souvent appelée phase β) est fréquemment rencontrée. Cela peut également être le cas pour des éléments avec une limite de solubilité importante car la solubilité peut diminuer en fonction de la température. C'est par exemple le cas pour l'ajout d'aluminium : dans des alliages AZ31, il y a la présence d'une seconde phase malgré la teneur en aluminium inférieure à la limite de solubilité. Cependant, avec une température suffisante, l'aluminium peut être remis en solution.

La présence d'une seconde phase modifie le comportement en corrosion du magnésium. En effet, avec la présence d'une seconde phase dans la microstructure, une corrosion galvanique a lieu entre la seconde phase et la matrice de magnésium. La différence de potentiel entre la phase intermétallique et la matrice permet la création d'une pile galvanique et la formation d'un couplage micro-galvanique. Dans ce cas, la seconde phase a un comportement cathodique ou anodique par rapport à la matrice de magnésium. La morphologie et la distribution des secondes phases sont alors des caractéristiques dont l'influence sur la dégradation doit être étudiée.

Dans les alliages communément rencontrés, notamment la série AZ, la phase inter-

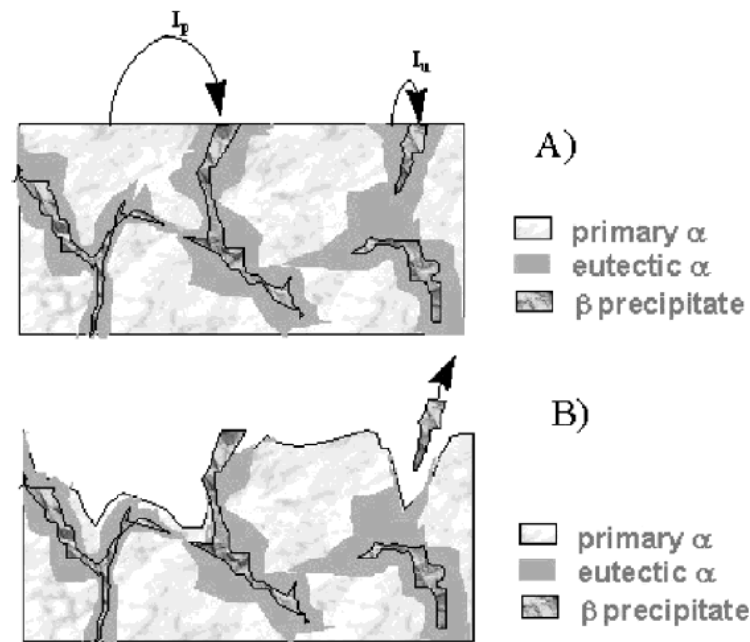


FIGURE 1.11 – Schéma de la corrosion micro-galvanique entre une phase cathodique et la matrice de magnésium anodique [41]

métallique est plus noble que la matrice de magnésium. La phase intermétallique joue alors le rôle de cathode et la matrice de magnésium le rôle d'anode. Ce couplage micro-galvanique entraîne donc la dissolution de la matrice de magnésium à l'interface avec les phases intermétalliques et accélère la vitesse de dégradation [60]. Ce mécanisme de corrosion entre la matrice de magnésium et la phase intermétallique est représentée par Song et al. sur la figure 1.11. Un couplage micro-galvanique s'établit entre la matrice et la phase intermétallique (a), ce qui entraîne la dissolution rapide de la matrice. Lorsque la matrice est dissoute à l'interface avec la phase intermétallique, il est possible que des particules intermétalliques se détachent de l'alliage (b), menant à une dégradation du matériau accélérée. Le début de ce phénomène est mis en évidence par Neil et al. sur un alliage de magnésium ZE41 (Mg-3,5%Zn-0,75%Ce-0,4%Zr) dans une solution 0,001 M NaCl [61]. Cet alliage présente une phase Mg_7Zn_3RE aux joints de grains. La dissolution de la matrice de magnésium à l'interface avec la phase Mg_7Zn_3RE est clairement mise en évidence sur la figure 1.12. Par ailleurs, la phase intermétallique ne présente pas de signe de corrosion.

La proportion de phases intermétalliques peut augmenter avec l'augmentation de la teneur des éléments ajoutés. Or une augmentation de la fraction de seconde phase entraîne une activité galvanique plus importante entre les phases intermétalliques et la matrice de magnésium. Si la fraction volumique est le seul paramètre modifié (même taille de grains, même texture ou même distribution spatiale de la seconde phase), la corrosion est alors accélérée.

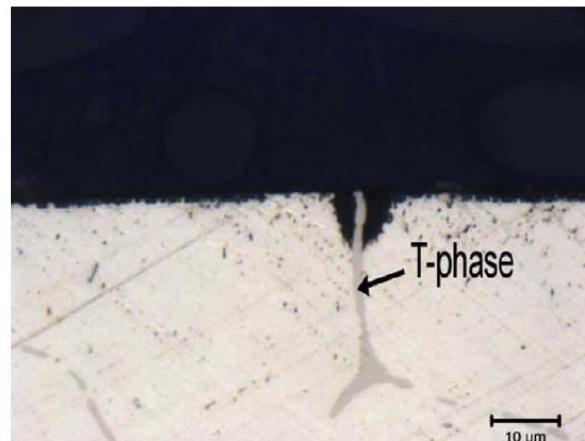


FIGURE 1.12 – Micrographie optique d'une phase cathodique, "T-Phase" = Mg_7Zn_3RE , après un couplage micro-galvanique avec la matrice de magnésium pour un alliage ZE41 immergé 18h dans une solution 0,001M NaCl [61]

La distribution spatiale de la seconde phase exerce également une influence sur la propagation de la corrosion. Un réseau continu de seconde phase peut jouer un rôle de barrière à la propagation de la corrosion [37][60][62]. Ce comportement de barrière est représenté sur la figure 1.13. Le couplage micro-galvanique entraîne la dissolution du grain mais pas de la phase intermétallique; avec un réseau continu la propagation est donc ralentie une fois que tout le grain a été corrodé. La corrosion a alors lieu sur la phase intermétallique qui est plus résistante à la corrosion que la matrice de magnésium. Si le réseau de la phase intermétallique est au contraire discontinu, le couplage micro-galvanique entraîne le déchaussement de la phase et la dégradation est accélérée.

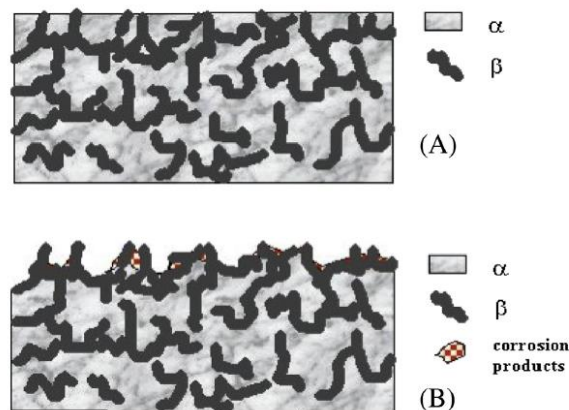


FIGURE 1.13 – Schéma de la propagation de la corrosion dans un alliage avec une seconde phase cathodique continue a) La surface supérieure d'un échantillon présentant un réseau continu de seconde phase cathodique est exposée b) Après un couplage micro-galvanique, la matrice de magnésium est dissoute et la corrosion a lieu sur la seconde phase [37]

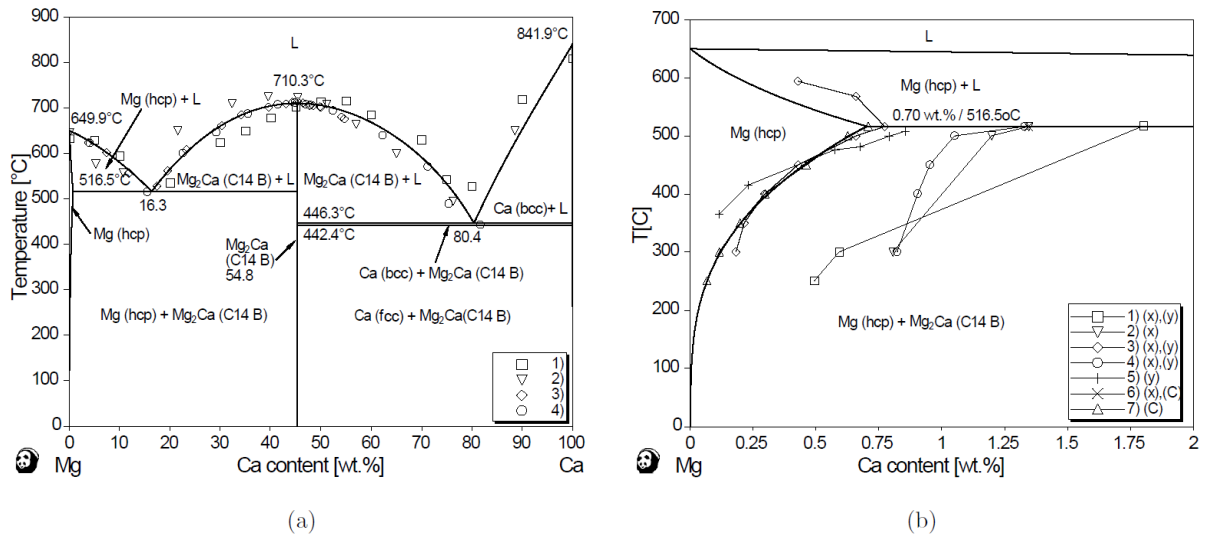


FIGURE 1.14 – a) Diagramme de phase Mg-Ca b) Zoom sur la limite de solubilité du calcium dans le magnésium [64]

1.2.6 Cas particulier des alliages Mg-Ca : seconde phase anodique

Les alliages Mg-Ca sont prometteurs pour des applications biomédicales grâce à la bonne biocompatibilité du calcium, à sa faible masse volumique et à son rôle dans l'ostéosynthèse [63]. L'étude du système magnésium-calcium a montré que la teneur en calcium dans les alliages de magnésium exerce une influence particulière sur la vitesse de dégradation. En effet, lorsque la teneur en calcium est faible, la vitesse de dégradation de l'alliage est peu modifiée mais lorsqu'une teneur limite est dépassée, la dégradation est fortement accélérée, Figure 1.9. Selon Gusieva et al cette teneur limite se situerait proche de la limite de solubilité [53]. En effet, il est accepté que la présence de la phase intermétallique Mg_2Ca accélère la dégradation du magnésium.

La limite de solubilité du calcium dans le magnésium est encore discutée actuellement. Une valeur de 1,34 % massique à 516°C est fréquemment utilisée dans la littérature [4][53][63]. Pour autant, des travaux récents semblent indiquer que la limite de solubilité pourrait plutôt être d'environ 0,70%, Figure 1.14 [64].

La différence est majeure puisque deux fois moins de calcium pourrait être en solution solide; la fraction de seconde phase est donc augmentée. Il y a donc une incertitude sur la limite de solubilité, celle-ci étant comprise entre 0,70% et 1,34% massique.

Il est à noter que la limite de solubilité du calcium dans le magnésium est bien inférieure à la limite de solubilité de l'aluminium dans le magnésium (de l'ordre de 12%), Figure 1.15. Cela influe sur la stabilité thermique de la phase intermétallique Mg_2Ca qui est stable à haute température alors que la phase $Mg_{17}Al_{12}$ peut souvent être dissoute dans la matrice de magnésium.

La phase Mg_2Ca exerce une influence importante sur le comportement des alliages

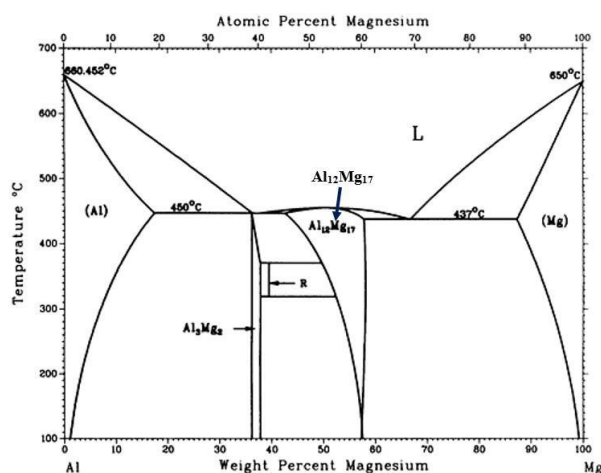


FIGURE 1.15 – Diagramme de phase binaire magnésium-aluminium

Mg-Ca puisqu'elle est plus réactive que la matrice de magnésium et entraîne un couplage galvanique avec la matrice. La phase Mg_2Ca joue le rôle d'anode et est donc corrodée alors que la matrice de magnésium joue le rôle de cathode et est protégée [62][65][66]. Ce comportement est une différence majeure avec celui des autres phases intermétalliques dans les alliages de magnésium. Ce comportement anodique de la phase Mg_2Ca semble majoritairement accepté bien que quelques auteurs rapportent un comportement cathodique de cette phase [67][68].

Selon plusieurs auteurs, la phase intermétallique Mg_2Ca est présente dans des alliages avec des teneurs faibles en calcium (1% ou moins) [63][65][66][69][70]. De plus, cette phase est stable thermiquement au cours des traitements thermomécaniques [66][70]. Même avec une faible teneur en calcium, les alliages binaires Mg-Ca présentent une microstructure biphasée avec présence de la phase intermétallique Mg_2Ca .

L'influence de l'ajout de calcium dans le magnésium est rapportée par Kirkland et al. sur la figure 1.16 [65]. L'augmentation de la teneur en calcium entraîne un potentiel plus négatif et un courant de corrosion plus élevé. Bakhsheshi et al. confirment que l'augmentation de la teneur en calcium augmente le courant de corrosion et la vitesse de dégradation [69]. Un alliage Mg-0,5%Ca a une densité de courant de corrosion de $0,19 \text{ mA.cm}^{-2}$ et une vitesse de dégradation de $1,52 \text{ mm.an}^{-1}$, avec l'ajout de 2,5% de calcium, la densité de courant de corrosion et la vitesse de dégradation valent respectivement $0,31 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $2,12 \text{ mm.an}^{-1}$. La dégradation est la plus rapide pour un alliage Mg-10%Ca avec une densité de courant de corrosion de $0,90 \text{ mA.cm}^{-2}$ et une vitesse de dégradation de $7,24 \text{ mm.an}^{-1}$.

De par le rôle anodique de la phase Mg_2Ca , sa distribution spatiale exerce une influence sur la propagation de la corrosion. En effet, un réseau continu de phase Mg_2Ca permet la propagation rapide de la corrosion à travers la matrice et donc la ruine du matériau. Ce

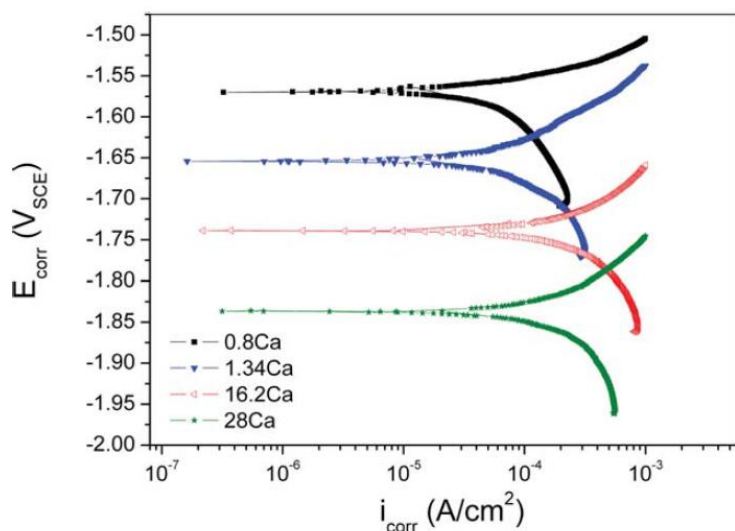


FIGURE 1.16 – Courbes de polarisation de différents alliages Mg-Ca avec des teneurs en calcium différentes [65]

comportement est représenté sur la figure 1.17.

Il a donc été rapporté que la répartition de la phase Mg_2Ca dans la matrice de magnésium permet d'en modifier la résistance à la corrosion. Seong et al. rapportent une réduction de la vitesse de dégradation par un facteur 2 (d'environ $100 \mu g.cm^{-2}.h^{-1}$ à $50 \mu g.cm^{-2}.h^{-1}$) suite à un affinement et une dispersion de la phase Mg_2Ca dans la matrice par HRDSR (Laminage assymétrique - High Ratio Differential Speed Rolling) pour un alliage Mg-2%Ca [71]. La vitesse de dégradation est également diminuée pour un alliage Mg-2,5%Ca d'après Jay après des traitements thermomécaniques qui ont permis d'affiner et de disperser le réseau eutectique [4]. Cette diminution est la plus remarquable lorsque les particules Mg_2Ca sont très finement réparties dans la matrice, avec une taille comprise entre 100 et 600 nm. Le dégagement gazeux est fortement réduit avec une fragmentation du réseau de la phase Mg_2Ca [63]. Pour Parfenov et al., la corrosion est bien accélérée par la présence de grosses particules en réseau [66]. La fragmentation de ces particules permet la diminution de la vitesse de dégradation en bloquant la propagation de la corrosion. De plus, la présence de nano-précipités de Mg_2Ca dans la microstructure permettrait la formation d'une couche de corrosion plus cohérente et protectrice. En effet, le film de corrosion issu des fins précipités de Mg_2Ca répartis dans la matrice mènerait à la formation d'un film sur les zones non protégées par le film issu des particules plus grossières. Cependant, Harandi et al. rapportent que la vitesse de dégradation d'un alliage Mg-1%Ca est accélérée après des déformations par forgeage [70]. La phase Mg_2Ca se présente déjà sous la forme de particules avant le traitement thermomécanique et se retrouve aux joints de grains après forgeage. Avec cette distribution aux joints de grains, la propagation de la corrosion semble accélérer.

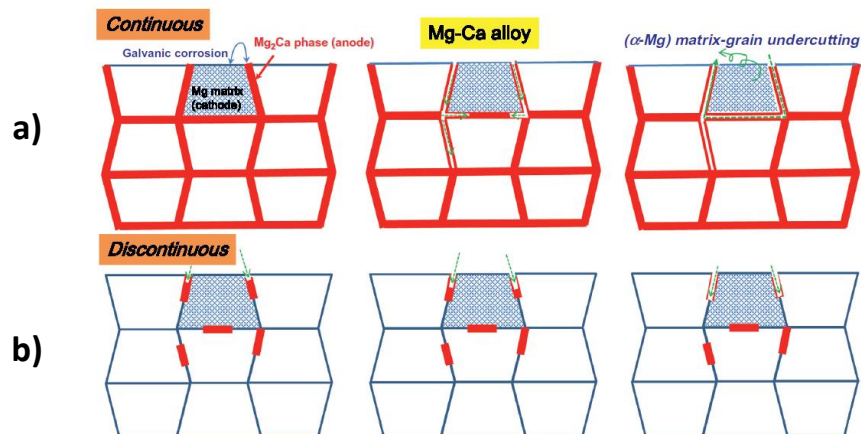


FIGURE 1.17 – Schéma de la propagation de la corrosion dans un alliage avec une seconde phase anodique a) distribuée selon un réseau continu b) distribuée en particules réparties dans la microstructure [62]

Le rôle de la phase Mg_2Ca sur la corrosion des alliages binaires Mg-Ca semble donc complexe.

Ce comportement particulier oblige à une caractérisation fine de la phase Mg_2Ca et permet d'imaginer contrôler la vitesse de dégradation grâce, en partie, à la seconde phase dans les alliages Mg-Ca.

En terme d'applications biomédicales, le lien entre le comportement en corrosion du magnésium et de ses alliages et la microstructure permet donc d'espérer anticiper la dégradation grâce à la microstructure générée.

Afin de poursuivre l'étude de l'influence des paramètres microstructuraux sur la vitesse de dégradation des alliages de magnésium, il est donc important de pouvoir générer des microstructures variées. Les traitements thermomécaniques sont couramment utilisés sur des alliages de magnésium afin de modifier leur microstructure dans le but d'améliorer leur comportement mécanique.

Des traitements d'hyper-déformation ont montré une efficacité pour modifier la microstructure et la vitesse de dégradation d'alliages magnésium-calcium. Seong et al. constatent un affinement de la taille de grains et de la phase Mg_2Ca après *High Ratio Differential Speed Rolling* dans un alliage Mg-2%Ca. La vitesse de dégradation est diminuée à la suite de ces modifications microstructurales d'environ $100 \mu g.cm^{-2}.h^{-1}$ à $50 \mu g.cm^{-2}.h^{-1}$. Parfenov et al. rapportent également une modification de microstructure permettant la modification de vitesse de dégradation d'un alliage Mg-1%Ca. L'affinement de la taille de grains et de la phase Mg_2Ca est effectuée par *High-Pressure Torsion*. La densité de courant de corrosion de l'alliage homogénéisé de $53 \mu A.cm^{-2}$ est diminuée après HPT avec une valeur de $5 \mu A.cm^{-2}$.

Dans cette thèse, l'influence d'un procédé d'hyper-déformation, le *Friction Stir Pro-*

cesing, sur la microstructure et le comportement en corrosion va être particulièrement étudiée. De plus, un second procédé d'hyper-déformation, l'*Equal Channel Angular Pressing* va permettre de développer des microstructures complémentaires pour aider à la compréhension.

Le principe de fonctionnement ainsi que l'état des connaissances sur la modification microstructurales de ces deux procédés sont présentés dans cette section.

1.3 Influence des traitements thermomécaniques d'hyper-déformations sur la microstructure des alliages de magnésium

1.3.1 Friction Stir Processing

Le Friction Stir Welding (FSW) est un procédé assez récent de soudage à l'état solide. Ce procédé, inventé par le Welding Institute (TWI) en 1991, a tout d'abord été utilisé pour le soudage d'alliages d'aluminium [72]. Les alliages d'aluminium, notamment les alliages utilisés pour l'aéronautique, présentent des difficultés de soudage par rapport au soudage conventionnel. Le FSW semble alors très prometteur et une recherche importante a été effectuée sur ce procédé ces dernières années [73].

Le Friction Stir Welding est un procédé basé sur un outil non consommable en rotation qui permet le soudage par malaxage à l'état solide de deux plaques. Ce procédé est présenté sur la figure 1.18, l'outil en rotation pénètre à l'interface des plaques à souder, forme un cordon de soudure en avançant dans la direction de soudage puis se retire. L'outil chauffe les plaques et permet la création d'un cordon de soudure grâce aux déformations induites par sa rotation. La soudure est effectuée par friction avec le matériau qui reste à l'état solide au cours du procédé. Le FSW implique des températures et des déformations intenses dans les matériaux utilisés, c'est pourquoi des modifications microstructurales sont générées dans le cordon et en bordure de celui-ci.

Les recherches sur le FSW se sont principalement concentrées sur l'impact des paramètres procédés sur le développement de cordon soudure et sa qualité. On peut citer certaines utilisations comme des cordons de soudures complexes ou des soudages de deux matériaux différents notamment. Ce procédé de soudage est utilisé sur des alliages d'aluminium, de magnésium, de cuivre ou de l'acier par exemple.

Un procédé basé sur le principe FSW a été développé afin de modifier la microstructure des matériaux, le Friction Stir Processing (FSP) [72]. Ce procédé est utilisé dans cette

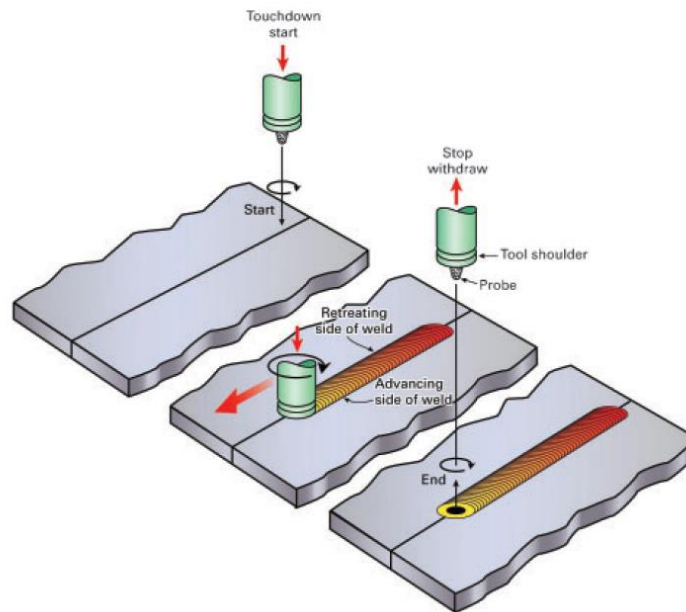


FIGURE 1.18 – Schéma de principe du Friction Stir Welding [73]

thèse pour modifier la microstructure d'un alliage de magnésium. Le principe de fonctionnement de ce procédé, les différents paramètres utilisés ainsi qu'un état des connaissances sur l'application du FSP à des alliages de magnésium ou des alliages biphasés est donc présenté ci-dessous.

1.3.1.1 Principe

Le Friction Stir Processing est donc un procédé issu du Friction Stir Welding dans le but de modifier la microstructure d'un matériau. Un outil en rotation est utilisé pour malaxer la matière dans une plaque. On distingue deux parties dans cet outil, le pion et l'épaulement. L'épaulement est la partie qui est en contact avec la surface supérieure de la plaque à modifier et le pion est la partie qui pénètre dans la plaque pour malaxer la matière, Figure 1.19. L'outil peut présenter des formes diverses, ces formes influent sur le malaxage de la matière donc la température et les déformations au cours du FSP. Cela a donc une influence sur la modification microstructurale.

Les principaux paramètres ajustables lors d'un essai FSP sont : la vitesse de rotation de l'outil, la vitesse d'avance de l'outil et l'angle d'inclinaison de l'outil. D'autres paramètres peuvent s'ajouter à ces paramètres procédés comme l'utilisation d'un mode de refroidissement au cours du FSP. Tous ces paramètres ont également une influence sur la température et les déformations.

L'avance et la rotation de l'outil génèrent un flux de matière solide autour de l'outil et de l'avant vers l'arrière, Figure 1.20. La matière est entraînée par la rotation de l'outil

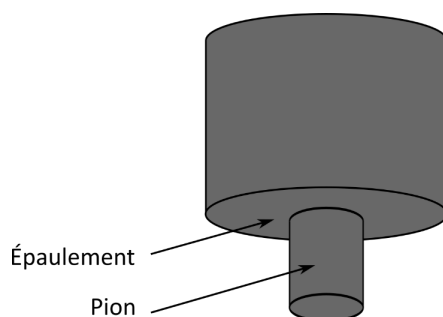


FIGURE 1.19 – Schéma d'un outil utilisé pour le Friction Stir Welding-Processing

créant un flux avec un sens de rotation. Ce flux est donc directionnel, et fait du FSP un procédé asymétrique. Le côté où la rotation de l'outil est dans la direction d'avance est appelé le côté d'avance, Advancing Side (AS) et le côté où la rotation de l'outil est dans la direction opposée à l'avance de l'outil est appelé le côté de retrait, Retreating Side (RS).

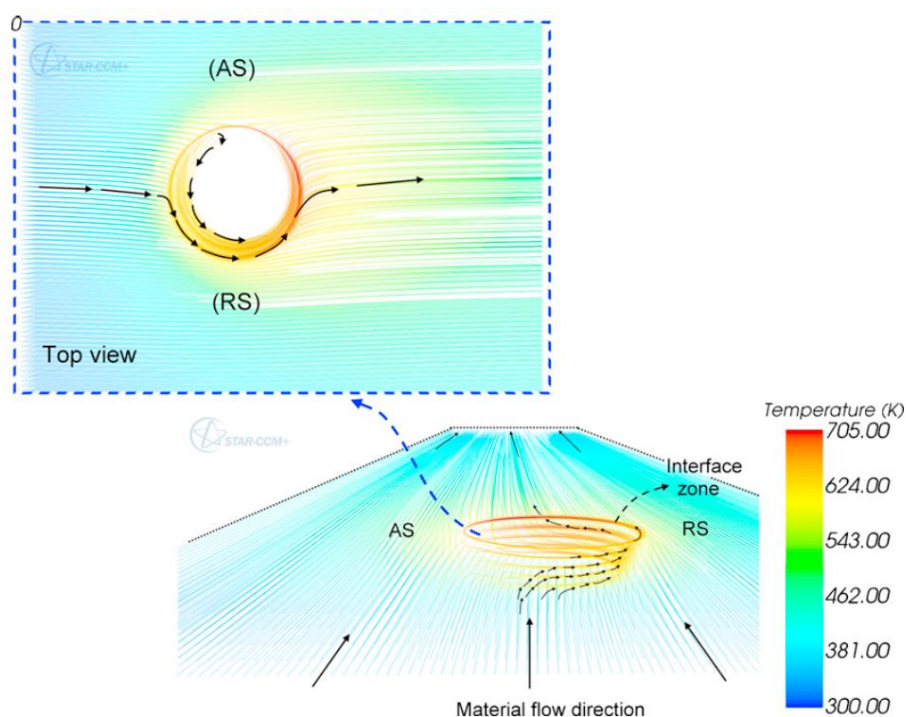


FIGURE 1.20 – Modélisation du flux de matière et de la température autour de l'outil au cours du FSP pour un alliage AZ31 à une vitesse de rotation de 1000 rpm et une vitesse d'avance de $9 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [74]

1.3.1.2 Influence des paramètres procédés

Les paramètres procédés ont une influence sur la température et les déformations introduites dans le matériau. La vitesse de rotation et la vitesse d'avance sont les paramètres avec l'influence principale [73]. La chaleur au cours du FSP est générée par la friction

entre l'outil et le matériau ; elle est principalement introduite dans la plaque et seulement une partie est dissipée dans l'outil [75].

Avec l'augmentation de la vitesse de rotation, la température maximale augmente dans le matériau. Yu et al. rapportent cette tendance sur un alliage de magnésium AZ31 [76]. Pour des vitesses de rotations variant de 300 à 1200 rpm avec une vitesse d'avance constante de $1,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, la température passe de 332°C à 418°C . De même pour Chang et al. qui constatent l'augmentation de la température de 300°C jusqu'à un plateau à 440°C à une vitesse de 1000 rpm pour un alliage AZ31, Figure 1.21 [77]. À partir de cette vitesse de rotation, la température n'augmente plus avec l'augmentation de la vitesse de rotation et stagne. L'augmentation de la température avec l'augmentation de la vitesse de rotation est également retrouvée pour d'autres matériaux (alliages d'aluminium A319 [78][79][80] et pour du cuivre pur [81]).

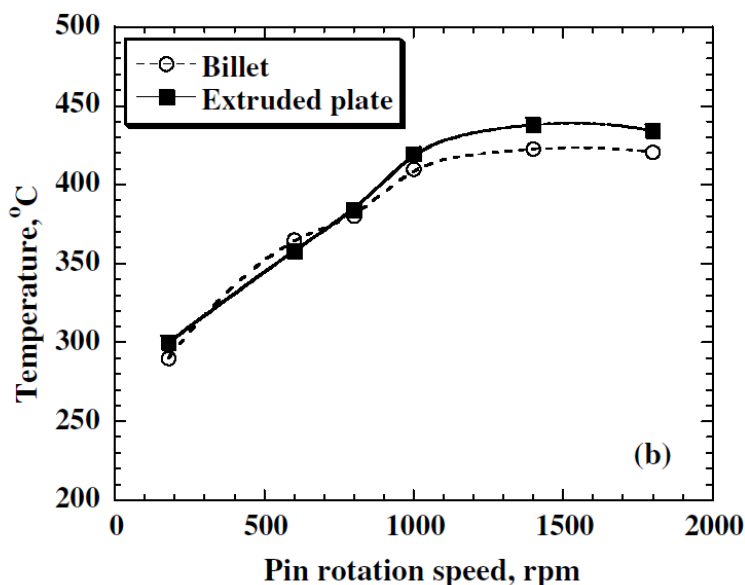


FIGURE 1.21 – Augmentation de la température maximale dans une plaque d'AZ31 au cours du FSP avec l'augmentation de la vitesse de rotation [77]

Avec l'augmentation de la vitesse d'avance, la température maximale diminue dans le matériau. Yu et al. rapportent la diminution de température de 562°C à 418°C sur alliage AZ31 en augmentant la vitesse d'avance de $0,03$ à $1,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (à une vitesse de rotation de 1200 rpm) [76]. Darras et al. mesurent la même tendance pour un alliage AZ31 comme présenté sur la figure 1.22 [82]. Cela a également été vérifié pour des alliages d'aluminium [78][83].

Une relation entre les paramètres procédés et la température maximale dans la plaque pour des alliages d'aluminium a été développée par Arbegast et Hartley. Selon cette relation, la vitesse de rotation a une influence plus importante que la vitesse d'avance.

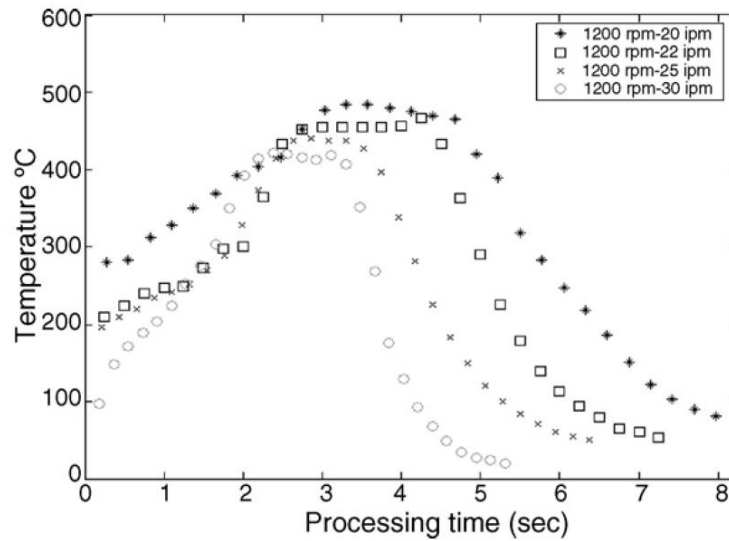


FIGURE 1.22 – Augmentation de la température maximale dans une plaque d’AZ31 au cours du FSP avec la diminution de la vitesse d’avance [82]

$$\frac{T}{T_m} = K \left(\frac{\omega^2}{v \times 10^4} \right)^\alpha \quad (1.13)$$

T correspond à la température maximale au cours du FSP (°C), T_m à la température de fusion du matériau - ou de liquidus dans le cas d’un alliage (°C), ω à la vitesse de rotation (rpm), v à la vitesse d’avance ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$). K et α sont des constantes dépendant du matériau étudié.

L’influence de la vitesse de rotation et de la vitesse d’avance sur la température est rapportée pour la température maximale dans la plaque. Cependant, le FSP génère une température variable au sein de la plaque.

La température est plus élevée sous l’épaulement et à proximité du pion, elle diminue lorsque l’on s’éloigne de l’outil, Figure 1.23.

Il a également été rapporté que des différences de températures sont mesurées dans l’épaisseur de la plaque et entre le côté AS et RS. Les températures maximales sont rapportées sur le côté AS du pion et proche de la surface supérieure, du fait de la proximité avec le pion [74][84].

1.3.1.3 Zones d’intérêts

La distribution de la température et des déformations lors du FSP induisent le développement de quatre zones microstructurales dans la plaque transformée. Ces zones sont représentées sur la figure 1.24. La taille et la forme des zones dépendent de l’outil et des paramètres procédés utilisés ; elles sont également liées au matériau. En effet, les contraintes mécaniques et la température ne sont pas homogènes dans la largeur et l’épais-

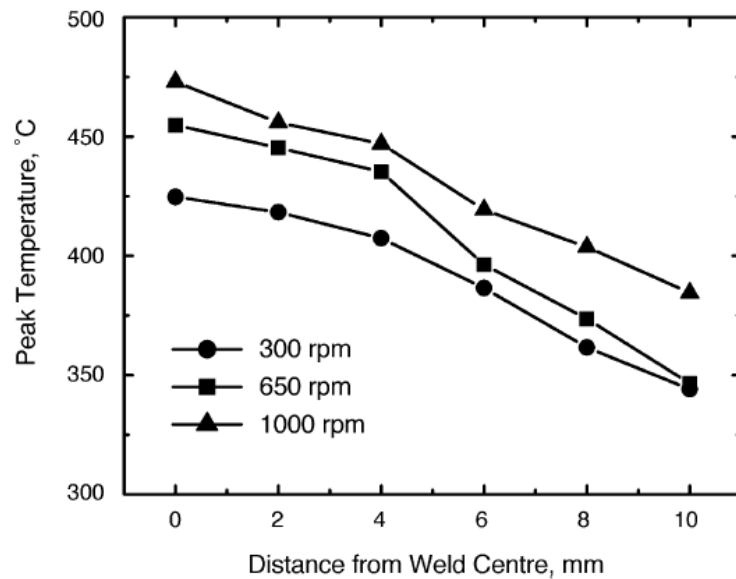


FIGURE 1.23 – Évolution de la température selon la distance par rapport au centre de la soudure pour un alliage d'aluminium 6061T6 soudé par FSW [79]

seur de la plaque. Ces zones ont été étudiées et définies par rapport aux déformations et températures, et donc aux transformations microstructurales qu'elles subissent :

Nugget zone ou Stir Zone (SZ) : zone au coeur de la zone malaxée. Elle se situe autour du pion et de l'axe de l'outil. C'est la zone qui subit les plus grandes déformations mécaniques et la température la plus élevée, c'est donc là que les transformations microstructurales sont les plus importantes. La température atteinte et les déformations importantes permettent la recristallisation dynamique au cours du FSP [72].

Thermo-Mechanically Affected Zone (TMAZ) : zone de transition, adjacente à la nugget zone, affectée par l'échauffement de l'outil et par une partie de la déformation imposée par celui-ci. Elle peut être différenciée de la nugget zone par sa microstructure différente.

Heat Affected Zone (HAZ) : zone simplement affectée thermiquement par la diffusion de chaleur dans la plaque. Cette zone est difficile à identifier et peut être confondue avec le matériau de base car peu de transformations microstructurales s'y opèrent. En effet, l'effet de l'échauffement produit lors du FSP sur la microstructure dépend fortement de l'état microstructural du matériau de base.

Base Material (BM) : zone où le matériau n'est pas affecté par le procédé.

La nugget zone est la zone d'intérêt principale et couramment étudiée après FSP. Il convient de s'intéresser aux transformations microstructurales induites par le FSP dans cette zone.

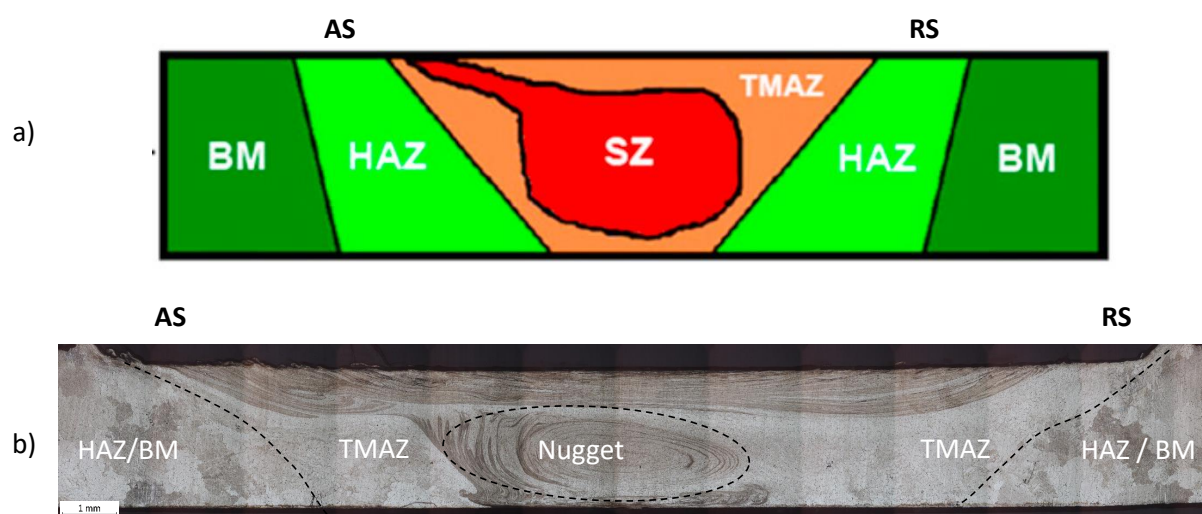


FIGURE 1.24 – a) Schéma des différentes zones établies pour un alliage AZ31 par Albakri et al. [74] b) Macrographie présentant les différentes zones rencontrées dans l'alliage Mg-2%Ca étudié dans cette thèse ($\omega = 500 \text{ rpm}$, $v = 80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$)

1.3.1.4 Modification de la microstructure par FSP

Grâce aux fortes déformations et à la température élevée, le Friction Stir Processing est un procédé utilisé pour modifier la microstructure. L'influence du FSP sur la taille de grains, la texture et la population de seconde phase est rapportée.

Effet sur la taille de grains

Le FSP permet un affinement important de la taille de grains grâce à la recristallisation dynamique dans la nugget zone. Cet effet est aussi bien étudié sur des alliages d'aluminium [72] que sur des alliages de magnésium [85][86][87].

Dans le cas des alliages du magnésium, un affinement de grains très important est rapporté par Ni et al. sur un alliage AZ91 présentant initialement des gros grains [85]. La taille de grains initiale de $300 \mu\text{m}$ a été réduite à $15 \mu\text{m}$ par FSP avec une vitesse de rotation de 400 rpm et une vitesse d'avance de $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, Figure 1.25.

Un affinement important pour l'alliage AZ91 est également mesuré par Zhang et al. avec un affinement de 100 à $3 \mu\text{m}$ pour les grains dans la nugget zone [86]. Sur un alliage AZ61, une taille de grains de $6,5 \mu\text{m}$ est obtenue par Luo et al. dans la nugget zone [87]. Cette taille augmente avec la diminution de la vitesse d'avance de 240 à $80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ($8,8 \mu\text{m}$) et avec l'augmentation de la vitesse d'avance de 800 rpm à 1000 rpm ($12,5 \mu\text{m}$), Figure 1.26. Cela concorde avec une augmentation de la température.

Sur un alliage AZ31, Daras et al. rapportent un affinement de grains plus limité après FSP avec une taille de grains initiale de $6 \mu\text{m}$ [88]. Le FSP, effectué à une vitesse de

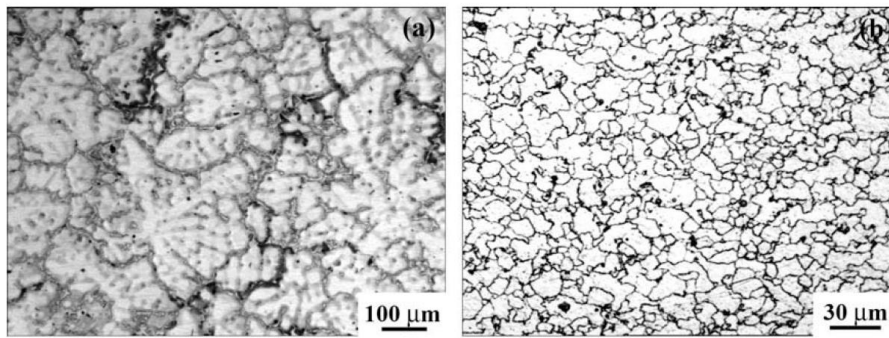


FIGURE 1.25 – Micrographie en microscopie optique d'un alliage AZ91 a) brut de fonderie avec des grains grossiers b) après FSP avec des grains fins (15 μm) [85]

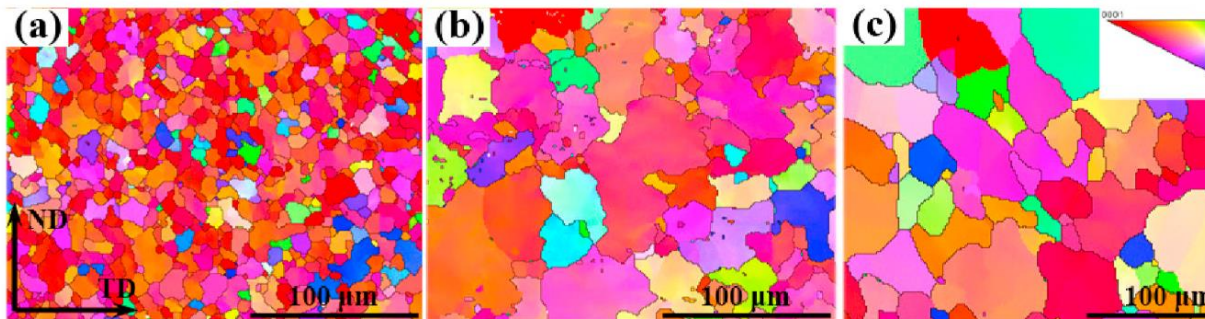


FIGURE 1.26 – Cartographies EBSD d'un alliage AZ61 après FSP selon des paramètres procédés différents a) $\omega = 800$ rpm et $v = 240$ mm.min⁻¹ b) $\omega = 800$ rpm et $v = 60$ mm.min⁻¹ c) $\omega = 1000$ rpm et $v = 60$ mm.min⁻¹ [87]

rotation de 1200 rpm et une vitesse d'avance de 559 et 635 mm.min⁻¹ permet de générer des grains d'une taille de 3 à 4 μm. Ce faible affinement provient sans doute de la taille de grains initiale déjà fine du matériau. En effet, sur un alliage AZ31 avec une taille initiale de 75 μm, Chang et al. mesurent une taille de grains après FSP de 2,5 à 5,3 μm selon les paramètres procédés. Ils établissent une relation entre la taille de grains recristallisés et le paramètre de Zener-Hollomon. Le paramètre de Zener-Hollomon permet de décrire la vitesse de déformation compensée par la température de travail, Z est défini selon la formule suivante :

$$Z = \dot{\epsilon} \times \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

où Q est l'énergie d'activation de l'autodiffusion du magnésium, R la constante des gaz parfaits et T la température. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon augmente, la taille des grains recristallisés diminue. Cette relation est retrouvée par Ammouri et al., et Luo et al. [87][89]. Pour les alliages Mg-Al-Zn, l'affinement des grains après FSP est confirmé par de nombreuses études [90][91][92].

L'affinement de la taille de grains est également constaté pour d'autres alliages de magnésium tels que des alliages avec ou sans aluminium et des terres rares [93][94][95].

Cet affinement de la taille de grains peut être accentué en refroidissant la plaque au cours du FSP [96][97]. Les systèmes utilisés pour le refroidissement lors du FSP sont souvent des supports en cuivre avec des rainures contenant de l'azote liquide.

Effet sur la texture

La texture développée au cours du FSP est modifiée par rapport à la texture initiale. Les paramètres procédés utilisés exercent une influence sur la texture développée car ils modifient le flux matériau ainsi que les déformations générées au cours du procédé [98].

Une forte texture basale est développée pour les alliages de magnésium après FSP. La direction de l'axe $\langle c \rangle$ du cristal de magnésium dépend des paramètres procédés. Après FSP d'une plaque d'un alliage AZ61 avec une forte texture basale initiale (dont l'axe $\langle c \rangle$ est normal à la plaque), Park et al. rapportent une texture basale avec l'axe $\langle c \rangle$ parallèle à la direction FSP [99], Figure 1.27 a). Le FSP a donc réorienté l'axe $\langle c \rangle$ de 90° . Bhargava et al. rapportent également une réorientation de l'axe $\langle c \rangle$ après FSP à partir d'une plaque d'un alliage AZ31 avec une texture basale [100]. L'axe $\langle c \rangle$ forme un angle d'environ 45° avec la direction normale à la plaque et la direction FSP. Le développement d'une texture basale n'est pas exclusif aux alliages de la série AZ. Vargas et al. rapportent une texture basale dont l'axe $\langle c \rangle$ forme un angle de 20° par rapport à la direction normale vers la direction FSP [101], Figure 1.27 b).

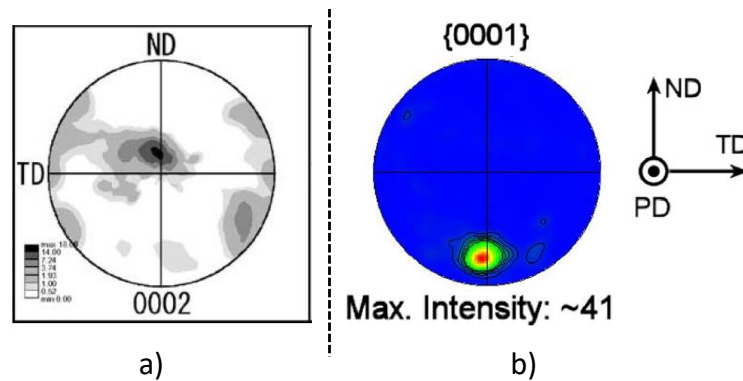


FIGURE 1.27 – Figures de pôle illustrant la modification de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ par FSP a) Direction 0002 orientée parallèlement à la direction FSP [99] b) Direction 0001 orientée avec un angle de 20° par rapport à la direction normale à la plaque [101]

Selon Yu et al. la modification de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ entre la direction FSP et la direction normale à la plaque est dépendante du paramètre de Zener-Hollomon [76]. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon est inférieur à 10^{11} s^{-1} , l'axe $\langle c \rangle$ est orienté parallèlement à la direction FSP. Au contraire, lorsque le paramètre de Zener-Hollomon est supérieur à 10^{12} s^{-1} , l'axe $\langle c \rangle$ forme un angle de 40° avec la direction normale à la

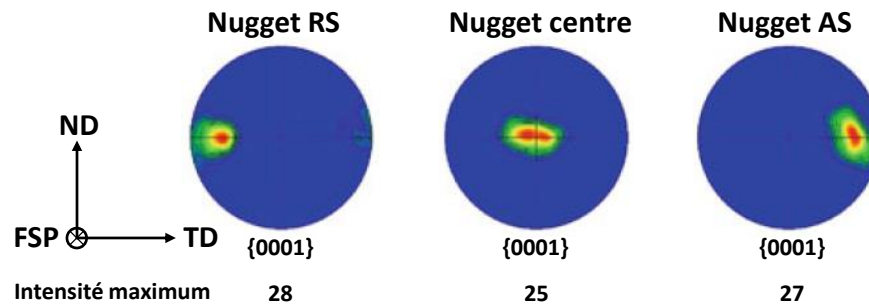


FIGURE 1.28 – Évolution de la texture dans la largeur de la nugget zone [102]

plaque.

Le FSP permet donc de modifier la texture du matériau initial et l'orientation de la texture basale développée pourrait être contrôlée grâce au paramètre de Zener-Hollomon.

Par ailleurs, des auteurs rapportent une évolution de la texture dans la largeur de la plaque [3][99][102]. En effet, l'axe $\langle c \rangle$ du cristal de magnésium subit une rotation dans la direction transversale de la plaque, entre le côté RS et le côté AS de la nugget zone. Cette rotation de l'axe $\langle c \rangle$ est illustrée sur la figure 1.28.

Sur le côté RS de la nugget zone, l'axe $\langle c \rangle$ forme un angle entre la direction transversale à la plaque et la direction FSP ; il est orienté vers le côté RS. Sur le côté AS de la nugget zone, l'axe $\langle c \rangle$ forme un angle entre la direction transversale à la plaque et la direction FSP ; il est orienté vers le côté AS. Cette différence entre le côté AS et RS de la nugget zone illustre le flux de matière autour de l'outil lors du FSP.

Effet sur la seconde phase

Les alliages de magnésium présentent souvent une microstructure biphasée et la seconde phase joue un rôle important dans leur comportement mécanique et électrochimique. Le FSP modifie fortement la morphologie et la fraction de seconde phase dans les alliages de magnésium.

Grâce aux déformations et à la température élevée, selon Feng et al. la phase $Mg_{17}Al_{12}$ présente dans la microstructure de l'alliage AZ91 est principalement dissoute dans la matrice de magnésium [90]. La matrice est enrichie en aluminium et seules quelques fines particules sont présentes après FSP. La dissolution de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ est également rapportée par Huang et al. pour un alliage AZ80 et Luo et al. pour un alliage AZ61 après FSP [87][98]. D'après ces auteurs, la température atteinte dans la nugget zone au cours du FSP est supérieure à la température de remise en solution de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ dans le magnésium.

Lors du FSP, la phase $Mg_{17}Al_{12}$ présente dans les alliages de la série AZ est donc

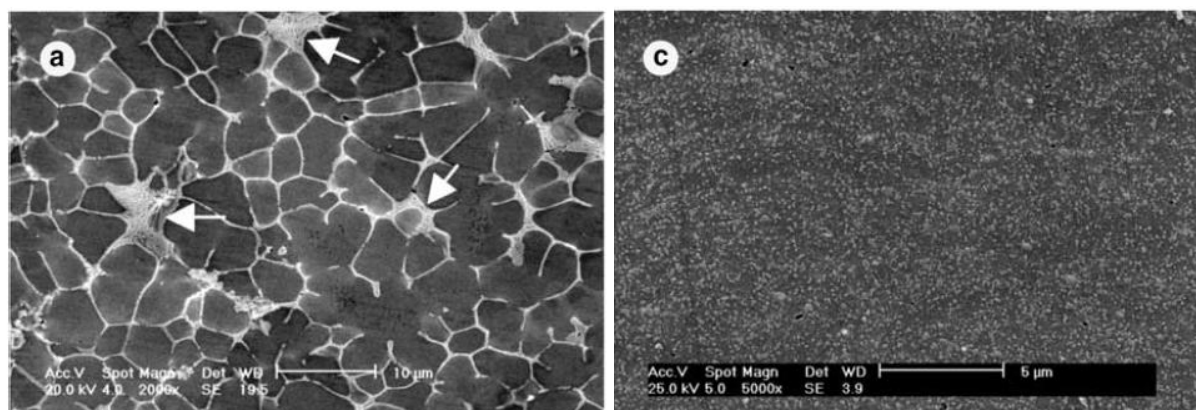


FIGURE 1.29 – Micrographie MEB d'un alliage Mg-6%Al-3%Ca-0,5%RE-0,2%Mn avec la présence d'une phase intermétallique stable thermiquement (a) Alliage initial avec la phase intermétallique répartie aux joints de grains (b) après FSP, la phase intermétallique est répartie de manière homogène sous la forme de particules [95]

fragmentée et majoritairement dissoute dans la matrice de magnésium [85]. La phase Al_8Mn_5 présente en très faible quantité semble, elle, peu affectée d'après Commin et al. (après FSW) [103].

Pour des alliages composés de secondes phases plus stables thermiquement, une dispersion des particules est observée. Zhang et al rapportent la dispersion homogène de phases, vraisemblablement Al_2Ca ou Al_xRE_y dans un alliage Mg-6%Al-3%Ca-0,5%RE-0,2%Mn [95], Figure 1.29. L'alliage initial comporte un réseau de phases intermétalliques aux joints de grains ; ce réseau est fragmenté lors du FSP en fines particules. Ces particules sont réparties de manière homogène dans la microstructure bien qu'il existe parfois de fines bandes de particules, indiquant vraisemblablement le flux de matière au cours du FSP. Par ailleurs, la littérature ne comporte pas à notre connaissance de résultats concernant des alliages magnésium-calcium.

Cette dispersion de phase est comparable à ce qui peut être observé lors de l'ajout de particules pour renforcer l'alliage au cours du FSP, bien que la distribution des particules ou des fibres semble plus hétérogène [3][104].

Le Friction Stir Processing est un bon moyen pour modifier drastiquement la taille de grains et développer des microstructures avec une seconde phase et une texture différente du métal de base. C'est donc un procédé thermomécanique prometteur pour générer des microstructures variées.

Lors de cette thèse, un autre traitement thermomécanique non-conventionnel sera utilisé : l'Equal Channel Angular Pressing. Il génère des déformations importantes et permet donc également de faire varier la microstructure.

1.3.2 Equal Channel Angular Pressing

Dans cette thèse, seulement quelques essais d'Equal Channel Angular Pressing ont été réalisés. C'est pourquoi, cette section mentionne quelques éléments en lien avec la problématique mais ne prétend pas être exhaustive concernant l'ECAP, pour lequel il existe une littérature abondante.

1.3.2.1 Principe

L'Extrusion Coudée à Aires Egales, ou Equal Channel Angular Pressing (ECAP), est un procédé d'hyper-déformation développé pour affiner la taille de grains. Ce procédé a été développé à la fin des années 1970 par Vladimir Segal [105]. Il consiste à compresser un échantillon dans une filière d'extrusion coudée à section constante, Figure 1.30. L'échantillon ressort alors avec les mêmes dimensions qu'avant son extrusion, il peut donc être réintroduit dans la filière. La déformation plastique se fait par cisaillement et peut théoriquement être infinie, le nombre de passes n'étant pas limité.

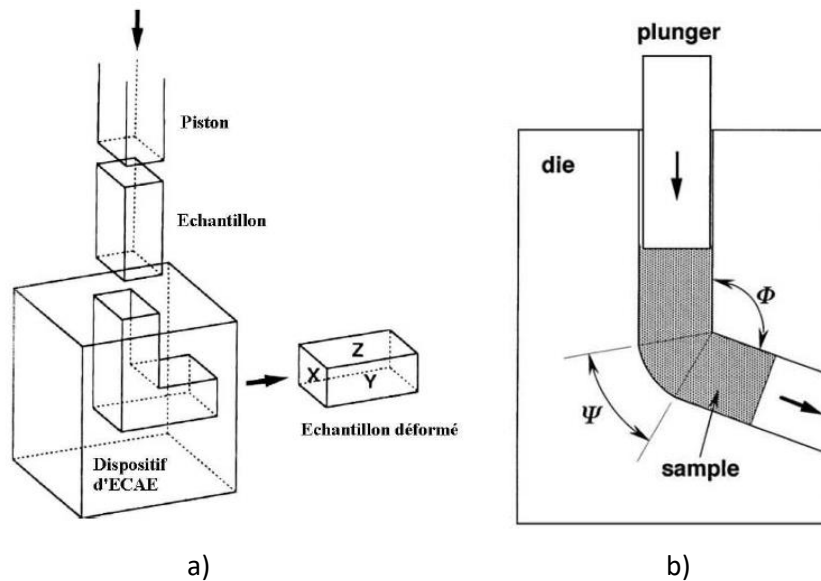


FIGURE 1.30 – a) Schéma du principe de fonctionnement de l'ECAP b) Schéma de la filière avec la représentation des angles de coude et d'extrusion [106]

Le coude du dispositif est défini par deux angles, l'angle d'extrusion ϕ et l'angle du coude ψ . Ces angles permettent de calculer la déformation équivalente lors d'un passage de l'échantillon dans la filière (une passe) [107] :

$$\epsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cot\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) + \frac{\psi}{\sqrt{3}} \quad (1.14)$$

Un avantage de l'ECAP est de garder la même section avant et après extrusion.

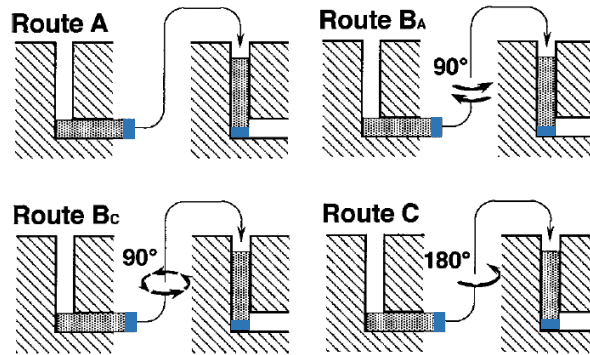


FIGURE 1.31 – Schéma des différentes routes utilisées au cours de l'ECAP [106]

L'échantillon peut donc être réintroduit, la déformation totale est donc fonction du nombre de passes et est calculé selon l'équation [105] :

$$\epsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) + \frac{N\psi}{\sqrt{3}} \quad (1.15)$$

Le déformation peut donc être théoriquement infinie en réintroduisant l'échantillon dans la filière, mais l'orientation de l'échantillon lors de la réintroduction est un paramètre impactant sa déformation.

Le mode de réintroduction de l'échantillon dans la filière est appelée une route ; elle définit la rotation de l'échantillon autour de l'axe d'extrusion. Il existe quatre type de route, elles sont représentées sur la figure 1.31 :

- Route A : aucune rotation n'est effectuée.
- Route B_A : l'échantillon est tourné alternativement de 90 ° (+ 90° puis -90° pour la passe suivante)
- Route B_C : l'échantillon est toujours tourné de 90° dans le même sens
- Route C : l'échantillon est tourné de 180°

Les routes peuvent permettre de générer des microstructures différentes dues à la différence de déformations subies par les échantillons [108][109].

1.3.2.2 Influence de l'ECAP sur la microstructure

Avec des angles d'extrusion et de coude fixés, la route, la température à laquelle est effectuée l'ECAP et le nombre de passes sont des paramètres influant sur la microstructure [109].

La route utilisée modifie les déformations subies par le matériau. Les processus de recristallisation au cours de l'ECAP peuvent donc être modifiés.

Un affinement des grains est constaté pour toutes les routes utilisées [106][110]. Les routes A et B_A semblent par ailleurs les plus efficaces pour affiner les grains ainsi que les

secondes phases $[4][106][110]$.

Le nombre de passes a également une influence sur la taille des grains recristallisés : l'affinement des grains est accentué avec l'augmentation du nombre de passes effectuées [111]. D'après Arun et al., pour un alliage AZ31 d'une taille de grains initiale de 28 μm , les grains ont une taille moyenne de 8 μm après 1 passe, de 6 μm après 2 passes et de 5 μm après 3 passes. Enfin, selon Krajnak et al. la route n'a pas d'influence sur la densité de dislocations dans le matériau [110].

L'ECAP permet donc d'affiner la microstructure pour générer des grains d'une taille bien inférieure à la taille de grains initiale. Cependant, la taille des grains recristallisés est généralement supérieure à 1 μm . Des méthodes ont été développées pour tenter d'obtenir des microstructures encore plus fines.

Une méthode consiste à affiner la taille de grains avant l'ECAP par un traitement thermomécanique. Des grains submicroniques sont obtenus par Lin et al. sur un alliage AZ31 pour un échantillon d'abord extrudé puis passé en ECAP [112]. Des grains d'une taille moyenne de 0,7 μm sont mesurés par Lin et al. Une taille de grains similaire est obtenue par Matsubara et al. sur un alliage AZ91 avec un affinement préalable des grains également par extrusion [113]. Matsubara et al. évoquent également l'influence de la température d'extrusion sur la taille des grains recristallisés. En effet, après 2 passes à 200°C, la taille de grains mesurée est 0,7 μm alors qu'après 4 passes à 300°C, la taille mesurée est 10 μm . Une température plus importante empêche donc le développement d'une taille de grains ultra-fine.

Une autre méthode pour obtenir des grains ultra-fins consiste donc à abaisser la température au cours de l'ECAP. La température peut être baissée entre chaque passe pour limiter la croissance cristalline lors des dernières passes. Cette méthode permet notamment à Mussi d'obtenir des grains d'une taille moyenne de 0,5 μm pour un alliage AZ91 [2] et à Biswas et al. d'obtenir des grains d'une taille moyenne de 250 nm en travaillant sur du magnésium pur [114].

L'abaissement de la température entre les passes d'ECAP est donc une méthode particulièrement efficace pour développer une microstructure ultra-fine.

Une autre méthode a été étudiée afin d'effectuer l'ECAP à plus basses températures pour limiter la croissance cristalline. Il s'agit d'appliquer une contre pression sur l'échantillon par la sortie du canal d'extrusion [115][116].

L'ECAP est donc un traitement thermomécanique qui permet l'affinement de la microstructure des alliages de magnésium mais il a également une influence importante sur la texture du matériau. L'influence de l'ECAP sur la texture des alliages de magnésium demeure encore discutée.

Beausir et al. présentent une rotation de plan basal de 90° à la suite de 4 passes avec

des routes A, B_C et C pour des échantillons de magnésium pur [117]. Le matériau initial présente une forte texture basale ; après ECAP, l'axe $\langle c \rangle$ est orienté perpendiculairement à la direction d'extrusion. Selon la route, l'intensité de l'orientation est variable. Selon Kim et al. le nombre de passes fait également varier la texture développée [118].

Krajnak et al. rapportent une variation de la texture selon la route utilisée sur un alliage de magnésium AX41 [110]. Les grains générés après 4 passes peuvent avoir l'axe $\langle c \rangle$ perpendiculaire à la direction d'extrusion, ou l'axe $\langle c \rangle$ peut former un angle d'environ 40° avec la direction d'extrusion.

Une réorientation du plan basal semble toujours avoir lieu lors de l'ECAP mais elle semble dépendre des paramètres procédés utilisés.

Peu d'études ont été rapportées sur le rôle de l'ECAP sur les secondes phases. Une fragmentation du réseau eutectique est rapportée après ECAP d'un alliage Mg-2,5%Ca [4]. Jay montre la dispersion de la phase Mg₂Ca en fines particules (d'une taille comprise entre 100 et 600 nm) dans la microstructure. La fragmentation et la dispersion d'une seconde phase est également rapportée par Zheng et al. sur un alliage Mg-Zn-Y après ECAP [119]. La fragmentation et la dispersion de la phase Mg₁₇Al₁₂ dans la microstructure d'un alliage AZ91 s'accroît avec l'augmentation du nombre de passes [120].

Il semble également que, dans les alliages de magnésium, il puisse y avoir une précipitation des secondes phases au cours de l'ECAP [2][121].

Conclusion

Dans le but de développer des alliages de magnésium biorésorbables, la compréhension de la dégradation du magnésium est essentielle. Son comportement électrochimique est complexe, l'influence des paramètres microstructuraux comme la taille de grains ou de la seconde phase n'est pas claire. Il est important de pouvoir isoler l'influence de chaque paramètre microstructural afin de pouvoir s'en servir comme moyen de contrôle sur la vitesse de dégradation.

Dans cette optique, un alliage magnésium-calcium sera étudié. Ces alliages sont prometteurs pour des utilisations biomédicales et ils sont composés d'une phase Mg_2Ca au comportement particulier. En effet, cette phase est anodique par rapport à la matrice de magnésium lors de la corrosion. La présence de cette phase est un levier de contrôle supplémentaire sur la dégradation si son influence est comprise. L'alliage magnésium-calcium étudié sera donc un alliage binaire afin de s'affranchir de l'influence d'autres éléments d'alliages. L'influence de la taille de grains et de la texture sur la dégradation sera également étudiée. Pour décorrélérer ces différents paramètres microstructuraux, des microstructures variées doivent être développées.

Les procédés d'hyper-déformation sont efficaces pour modifier la microstructure des alliages de magnésium. Dans cette thèse, l'influence du Friction Stir Processing sur la microstructure sera particulièrement étudiée pour sa capacité à affiner la microstructure, à développer des textures variées et à modifier la distribution de la seconde phase. Un second procédé d'hyper-déformation, l'Equal Channel Angular Pressing sera utilisé pour son efficacité d'affinement de la microstructure. Il est donc intéressant de voir comment ce procédé peut modifier la taille de grains, la texture et la phase Mg_2Ca , et étudier son influence sur le comportement électrochimique.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Contents

2.1	Méthodes de caractérisation microstructurale	49
2.1.1	Protocole de préparation	49
2.1.2	Microscopie optique	49
2.1.3	Microscopie Electronique à Balayage - MEB	50
2.1.4	Electron Back Scattered Diffraction - EBSD	50
2.1.5	Analyse d'image	51
2.1.6	Microscopie Electronique en Transmission - MET	51
2.1.7	Nano-holotomographie - ESRF	52
2.2	Caractérisation de la micro-dureté	53
2.3	Méthodes de caractérisation électrochimique	53
2.3.1	Solution utilisée : Simulated Body Fluid	53
2.3.2	Essais électrochimiques : montage expérimental et séquence d'essais	55
2.3.2.1	Potentiel en circuit ouvert (OCP)	56
2.3.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	57
2.3.2.3	Voltampérométrie linéaire	58
2.3.3	Essais de perte de masse	59
2.3.4	Analyse de la couche de corrosion au MEB	60
2.4	Matériau étudié : Mg-2%Ca	61

2.1 Méthodes de caractérisation microstructurale

La préparation métallographique du magnésium et de ses alliages est une tâche complexe qui requiert un protocole adéquat et méticuleux. En effet, le magnésium est un matériau très ductile ; cela le rend facile à polir mais des rayures peuvent apparaître très facilement au moment de la préparation. Des déformations peuvent également être induites pendant les découpes ou le polissage. De plus, la réactivité importante du magnésium exclut l'utilisation d'eau et de solution aqueuse au cours des phases finales de préparation. Le matériau utilisé lors de cette étude, Mg-2%Ca homogénéisé, est composé d'une phase Mg_2Ca dont la réactivité est encore supérieure à la phase α du magnésium [65]. Il est important que le matériau ne se corrode pas pour pouvoir observer et caractériser cette phase. Le protocole doit donc être adapté pour garder l'intégrité de la phase Mg_2Ca .

Des méthodes de caractérisation vont être mises en oeuvre afin de quantifier l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement électrochimique de l'alliage.

2.1.1 Protocole de préparation

Les échantillons sont tout d'abord découpés aux dimensions voulues avec précaution pour éviter d'écraser le matériau. Ils sont ensuite polis mécaniquement sur des papiers SiC d'une granulométrie allant de P800 à P2400. Lors de ces étapes, de l'eau est utilisée pour refroidir l'échantillon et évacuer la poussière. L'échantillon est ensuite poli sur un papier P4000 en remplaçant l'eau par de l'éthanol afin d'éviter la corrosion. Enfin, l'échantillon est poli sur un tissu avec une solution non-aqueuse de silice colloïdale de 0,2 μm . Le temps de cette dernière étape dépend de la caractérisation visée. En effet, les rayures de polissage restantes impactent moins la microscopie optique que la caractérisation par EBSD. À la suite du polissage, l'échantillon est rincé à l'éthanol puis nettoyé plusieurs minutes dans un bain d'éthanol placé dans une cuve à ultra-sons.

Malgré de multiples tentatives, aucune attaque chimique n'a révélé les joints de grains du matériau sans attaquer également la phase Mg_2Ca et détériorer l'observation globale. Il a donc été décidé de caractériser les grains grâce à des cartographies EBSD.

2.1.2 Microscopie optique

Au cours de cette thèse, un microscope opto-numérique Olympus DSX510 a été utilisé. Ce microscope a permis de caractériser la microstructure des différents échantillons en identifiant les deux phases présentes (phase magnésium α et phase Mg_2Ca). Ce microscope a également permis de réaliser des cartographies de taille importante ($25 \times 4 \text{ mm}^2$)

grâce à une fonction d'assemblage qui s'est avérée utile pour définir les différentes zones caractéristiques des échantillons après traitements thermomécaniques.

2.1.3 Microscopie Electronique à Balayage - MEB

Afin d'analyser avec précision la seconde phase, des micrographies ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB). Deux microscopes ZEISS ont été utilisés au cours de cette thèse, un MEB FEG Gemini SEM500 et un MEB FEG Ultra 55. Ces deux microscopes utilisent une technologie dite FEG, *Field Emission Gun* : les électrons sont émis par un canon à effet de champs. Ce procédé permet de gagner en résolution et d'analyser des surfaces non conductrices. Trois détecteurs ont été utilisés pour observer la microstructure étudiée : un détecteur d'électrons secondaires (SE) afin d'observer les contrastes topographiques de surface, un détecteur d'électrons rétro-diffusés (BSE ou BSD) afin d'observer les contrastes de phase et un détecteur de microanalyse X SDD Bruker AXS (EDS) afin d'analyser la composition chimique élémentaire de la zone observée.

Le MEB Ultra 55 a également permis l'observation de la couche de corrosion des différents échantillons. Ces observations ont été réalisées avec le détecteur InLens à basse tension (3kV).

2.1.4 Electron Back Scattered Diffraction - EBSD

Pour préparer les échantillons à caractériser par EBSD, le protocole décrit dans la section 2.1.1 est utilisé ; il convient de préciser que la dernière étape de polissage à la silice colloïdale est critique. En effet, toutes les rayures ainsi que l'écaillage d'extrême surface induit par le polissage doivent être éliminés. Si l'extrême surface est légèrement écaillée ou corrodée, les acquisitions sont inexploitable. De plus, un lavage soigneux de l'échantillon est nécessaire pour en ôter toute trace de silice. La dernière étape ainsi que le lavage de l'échantillon peuvent nécessiter plusieurs heures pour obtenir un échantillon exploitable.

Le MEB Gemini SEM500 utilisé est équipé d'une caméra CDD Hikari Super et d'un système d'acquisition EDAX pour réaliser des analyses EBSD. Lors de cette thèse, les analyses EBSD ont permis d'étudier la morphologie et la taille de grains, ce qui n'avait pas été possible via des attaques chimiques. De plus, la texture cristallographique est également analysée grâce à ces caractérisations. À partir des données acquises, des figures de pôles et des figures de pôle inverses (ou cartographies d'orientation) sont réalisées avec le logiciel OIM analysis fourni par EDAX.

Des cartographies d'une taille de $85 \times 85 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $0,15 \mu\text{m}$ sont réalisées.

Ces paramètres sont un bon compromis pour un nombre suffisant de grains et de points définissant les grains par rapport au temps d'acquisition. Des cartographies de densité de dislocations géométriquement nécessaires seront tracées pour les différentes microstructures. Ce traitement de données est disponible sur le logiciel OIM analysis, il permet de calculer les dislocations géométriquement nécessaires (*GND*) selon une méthode rapportée par Field et al. [122].

2.1.5 Analyse d'image

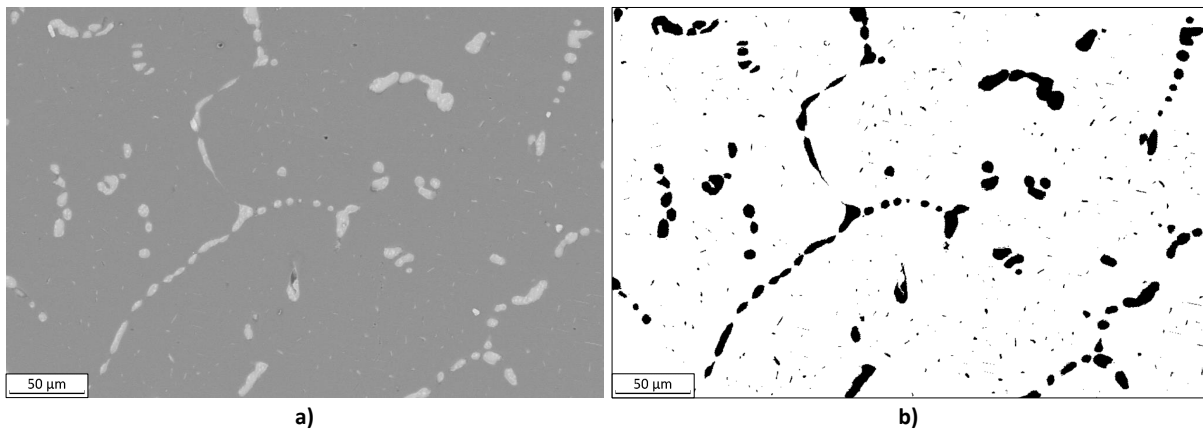


FIGURE 2.1 – Exemple de seuillage de la phase Mg_2Ca sur une image MEB (BSE) de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé

Sur les micrographies réalisées par microscope optique et MEB, les deux phases sont bien distinctes. Cela permet de réaliser des analyses d'images grâce au logiciel ImageJ. Ces analyses vont permettre de dénombrer les particules de seconde phase, de mesurer ces particules ainsi que la surface totale occupée par cette seconde phase. Pour ce faire, la seconde phase est seuillée pour obtenir une image binaire (équivalente en noir et blanc), Figure 2.1 ; le nombre de pixels noirs est ensuite compté.

L'analyse d'image permet également de quantifier le nombre de particules voisines de chaque particule. Cette mesure permet de proposer une répartition des particules dans la microstructure. Le nombre de particules dans un rayon de $50\ \mu m$ autour de chaque particule est compté ; seules les particules complètement incluses sont comptées. Un exemple est donné sur la figure 2.2 où le nombre de particules dans un rayon de $50\ \mu m$ autour des particules identifiées en rouge est compté.

2.1.6 Microscopie Electronique en Transmission - MET

A l'issue des traitements thermomécaniques, des particules de Mg_2Ca submicroniques, difficilement observables au MEB, ont nécessité des observations au microscope électro-

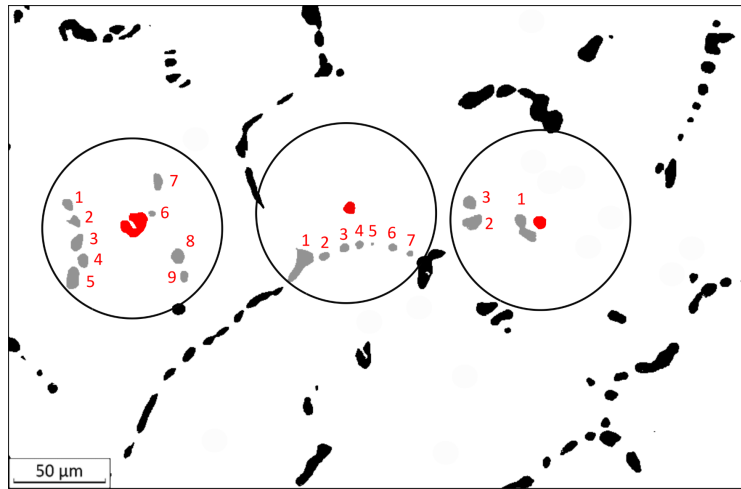


FIGURE 2.2 – Exemple de mesure du nombre de particules voisines pour trois particules Mg_2Ca sur une image MEB de l'alliage $Mg-2\%Ca$ homogénéisé

nique en transmission (MET).

Le MET utilisé est un MET FEG JEOL 2100F-200 kV. Des images en champ clair et en champ sombre ont été réalisées pour mettre en évidence les particules de Mg_2Ca , ainsi que les joints de grains. De plus, le mode scan (STEM) a été utilisé afin de réduire le contraste de diffraction et de mieux distinguer les particules de Mg_2Ca de la matrice α .

Les lames minces sont réalisées en polissant l'échantillon au papier SiC P2400 afin d'obtenir une épaisseur proche de $70\ \mu m$, le polissage s'effectue à l'éthanol. Pour réduire l'épaisseur au maximum, un polissage mécanique avec un Dimpler 3 Grinder 656 de GATAN est effectué. Ensuite, le trou est réalisé par polissage ionique avec un système *precision ion polishing system* (PIPS) GATAN 691. Les échantillons doivent être repolis au PIPS avant chaque caractérisation.

2.1.7 Nano-holotomographie - ESRF

Des analyses nano-holotomographiques ont pu être réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble sur la ligne ID16-B. L'intensité du rayonnement X utilisé lors de ces caractérisations permet d'effectuer des tomographies avec une très haute résolution. Lors des caractérisations effectuées, un pixel représente $35\ nm$.

Pour ces caractérisations, des échantillons sont usinés en forme de pointe avec un diamètre de $200\ \mu m$ au sommet. Ces échantillons sont immergés 30 minutes dans la solution SBF (voir section 2.3.1) pour qu'une couche de corrosion se forme. L'échantillon est ensuite introduit dans le dispositif et la couche de corrosion est étudiée.

L'objectif de cette expérience était d'identifier la corrosion de la seconde phase.

Cependant, les phases Mg_2Ca et la matrice α ayant une densité similaire (respec-

tivement 1,72 et 1,738) le contraste de phase est faible et ne permet pas une analyse quantitative satisfaisante. En revanche, la couche de corrosion est bien visible sur les images 3D reconstruites.

2.2 Caractérisation de la micro-dureté

Des caractérisations de micro-dureté ont été effectuées afin de quantifier l'évolution de la dureté entre les différentes zones caractéristiques après traitements thermomécaniques. Des cartographies de micro-dureté de différents échantillons ont donc été réalisées afin de repérer les zones développées.

Les caractérisations sont menées avec deux machines : une machine Wilson Tukon 1212 Vickers Tester et une machine DuraScan 70 G5 fournie par Emcotest. Les indents sont réalisés avec un chargement de 50 g et une durée de 15 s. Pour les cartographies effectuées, environ 650 indents ont été réalisés, soit une distance 300 μm entre chaque indent. Les zones d'intérêt et les directions des mesures seront indiquées lors de la présentation des résultats.

2.3 Méthodes de caractérisation électrochimique

2.3.1 Solution utilisée : Simulated Body Fluid

Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations électrochimiques sont menées dans une solution dite *Simulated Body Fluid* (SBF) pour correspondre à des applications biomédicales. Cette solution permet de reproduire un environnement physiologique et donc d'approcher les conditions chimiques du corps humain. La solution SBF est une solution qui contient les ions présents dans le plasma sanguin mais ne contient pas de composés organiques. Différentes procédures et solutions peuvent être utilisées [123][124]. La solution utilisée correspond à la solution développée par Kokubo et al [124] et prescrite par la norme ISO/FDIS 23317 :2014 [125]. La comparaison entre la composition de cette solution et celle du plasma sanguin est présentée dans le tableau 2.1. Le tableau 2.2 présente les réactifs nécessaires pour préparer cette solution, dans l'ordre d'ajout à la solution. Bien que la composition de la solution SBF soit proche de celle du plasma sanguin, quelques différences sont remarquables. La concentration en ion Cl^- est plus importante dans la solution SBF que dans le plasma sanguin. Les ions Cl^- peuvent contribuer à la dissolution du film de corrosion, ce phénomène pourrait donc être légèrement accentué dans le SBF. Une différence est également identifiable pour les ions bicarbonates HCO_3^- . Dans le corps humain, les ions bicarbonates sont utiles pour réguler le pH. La régulation du pH est

Ion en solution	Concentration SBF	Concentration plasma sanguin
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	147,8	103,0
HCO ₃ ⁻	4,2	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH (36,5 °C)	7,40	7,2 à 7,4

TABLEAU 2.1 – Comparaison de la composition du SBF et du plasma sanguin

Réactif	Quantité (g)	Pureté
NaCl	8,035	99,5 %
NaHCO ₃	0,355	99,5 %
KCl	0,225	99,5 %
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231	99%
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311	98 %
HCl (c = 1 mol.L ⁻¹)	39 mL	
CaCl ₂	0,292	95 %
Na ₂ SO ₄	0,072	99 %
TRIS	6,118	99 %
HCl (c = 1 mol.L ⁻¹)	0 à 5 mL	

TABLEAU 2.2 – Réactifs utilisés pour la préparation du SBF dans l'ordre d'ajout dans la solution

évidemment différente entre les essais in-vitro effectués et l'homéostasie du pH dans le corps humain (capacité du corps humain à maintenir le pH à une valeur normale pour le bon fonctionnement); cette différence dans les carbonates n'est donc pas une différence majeure entre ces deux solutions même si les bicarbonates peuvent avoir un effet tampon. La préparation de la solution est une étape précautionneuse car la solution peut précipiter très facilement. Le précipité pourrait ensuite impacter les mesures électrochimiques. S'il y a la présence d'un précipité dans la solution, elle n'est plus utilisable. Pour éviter la précipitation, chaque composé est ajouté une fois que le composé précédent est entièrement dissout dans la solution. Pour cette même raison, il faut également préparer la solution dans un contenant en plastique et non en verre. La solution est conservable 30 jours au réfrigérateur (entre 5 et 10°C) [125].

Récemment des études ont questionné le rôle du TRIS (Tris(hydroxyméthyl)-aminométhane) dans les solutions SBF [126][127]. En effet, le TRIS est utilisé comme

tampon pour stabiliser le pH. Or, l'utilisation du TRIS pourrait favoriser la corrosion du magnésium en empêchant la formation d'une couche protectrice de produits de corrosion. Dans cette thèse, toutes les caractérisations seront réalisées avec la même solution, ce qui permettra de comparer les échantillons entre eux, de manière relative. De plus, les valeurs rapportées n'ont pas pour objectif de valoir pour des essais de développement pour des utilisations in-vivo, mais plutôt pour comprendre les mécanismes de corrosion en jeu. L'influence de la solution tampon sur la corrosion de l'alliage Mg-2%Ca n'a pas été étudiée lors de cette thèse. Comme cela sera vu dans le chapitre 5, une couche de produits de corrosion est constatée avec l'utilisation de la solution SBF.

2.3.2 Essais électrochimiques : montage expérimental et séquence d'essais

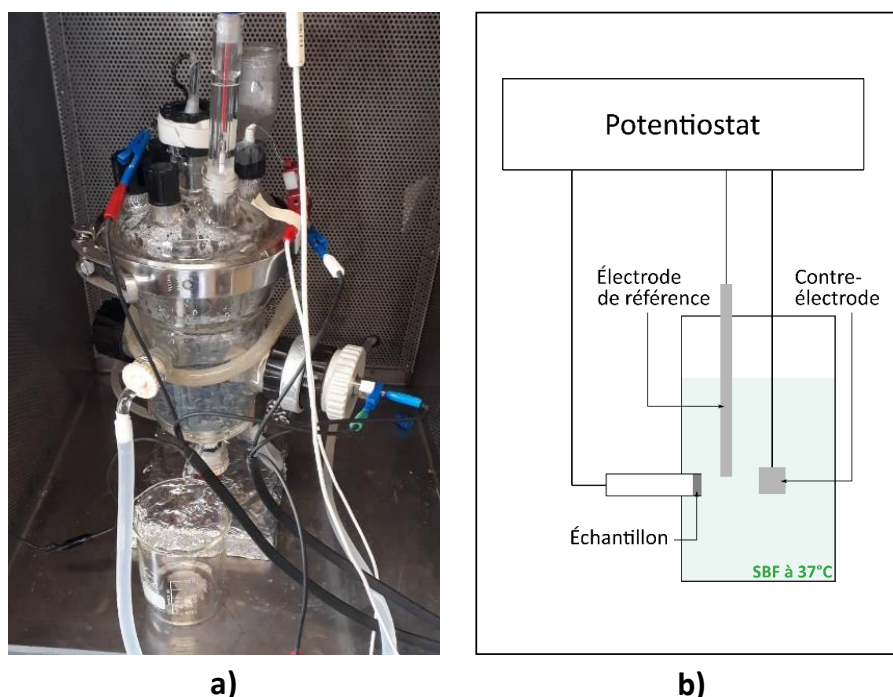


FIGURE 2.3 – Dispositif des essais électrochimiques a) Cellule utilisée b) Schéma du montage à trois électrodes

La compréhension des mécanismes de corrosion du magnésium est au coeur de la recherche sur les applications biomédicales. Il est important de pouvoir évaluer et anticiper la corrosion et la dégradation du matériau avec précision pour correspondre à ses applications cibles. Pour comprendre les mécanismes en jeu lors de la corrosion de l'alliage étudié, plusieurs méthodes de caractérisation sont utilisées : la mesure du potentiel en circuit ouvert (*Open Circuit Potential*, OCP), la spectroscopie d'impédance électrochimique

(EIS) et la voltampérométrie linéaire afin de tracer les courbes de polarisation.

Ces caractérisations sont menées sur un montage à trois électrodes présenté sur la figure 2.3. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS). Cette électrode est plongée dans une allonge remplie de SBF afin d'éviter les échanges d'éléments entre les solutions. La contre électrode est une grille de platine. L'électrode de travail est l'échantillon étudié. Cet échantillon est monté dans un porte échantillon vissé à la cellule électrochimique. Afin d'assurer l'étanchéité mais également de restreindre les mesures à la zone voulue, un joint est mis en place. Le joint a un diamètre intérieur de 4 ou 8 mm selon les échantillons, la surface exposée à l'électrolyte est donc de 0,12 ou 0,50 cm². La cellule électrochimique avec le montage à trois électrodes est placée dans une cage de Faraday pour éviter les perturbations extérieures. Les données sont acquises grâce à un potentiostat GAMRY REF600, contrôlé par ordinateur avec le logiciel GAMRY Framework.

Les échantillons sont polis jusqu'au papier P4000 à l'éthanol puis sont séchés à l'air sec. Un temps d'attente de trois heures a été respecté entre le polissage et l'immersion de l'échantillon pour en stabiliser la surface. Une fois ce temps écoulé, les échantillons sont immergés pour suivre une séquence de caractérisations électrochimiques.

Une séquence alternant mesures d'OCP et EIS est programmée. Des EIS sont réalisées à 1h, 3h, 6h, 9h, 12h, 18h, 24h, 36h, 48h, 60h, 72h, 84h et 96h d'immersion. Entre chacune de ces EIS, l'OCP est mesuré. Cette séquence de mesures s'étend donc sur quatre jours. Elle est suivie par une voltampérométrie linéaire afin de tracer des courbes de polarisation (ou courbes courant-tension).

Ces essais sont menés à 37 ± 1 °C et sont répétés au minimum deux fois sur des échantillons différents présentant des microstructures identiques.

2.3.2.1 Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Lorsqu'aucun courant n'est imposé à l'électrode, l'électrode est dite "*à l'abandon*". Le potentiel du métal dans l'électrolyte peut alors être mesuré par rapport à l'électrode de référence et est appelé potentiel de corrosion. Dans cette situation, les réactions de réduction et d'oxydation ont lieu à la même vitesse, autrement dit les valeurs absolues des courants de corrosion anodiques et cathodiques sont égales. Le potentiel est la caractéristique utilisée lorsque l'on parle de la noblesse d'un métal dans une solution. Si un couple métal/électrolyte a un potentiel de corrosion supérieur alors il est dit plus noble.

Le potentiel de corrosion peut être suivi dans le temps afin d'étudier les modifications de l'interface entre le métal et l'électrolyte. Un état stationnaire de l'interface métal-électrolyte est nécessaire pour effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance. Dans cette thèse, l'OCP est suivi entre chaque EIS afin d'étudier l'évolution du potentiel dans

le temps et vérifier l'état stationnaire du système avant les EIS.

2.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance est une méthode de caractérisation non stationnaire qui consiste à exciter le système grâce à un signal sinusoïdal. Cela permet d'étudier les mécanismes en jeu lors de la corrosion qui peuvent avoir lieu à des échelles de temps différentes. Les mécanismes vont répondre sur des plages de fréquences différentes. Typiquement les mécanismes rapides tels que le transfert de charge sont analysables à hautes fréquences et les mécanismes lents tels que les mécanismes de diffusion et de relaxation sont analysables à basses fréquences. Pour effectuer des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, le système étudié doit être quasi-stationnaire, linéaire et invariant dans le temps. La vérification de l'état stationnaire et de l'invariance du système est effectuée grâce aux mesures d'OCP avant les mesures d'EIS. L'utilisation d'un signal d'entrée de faible amplitude permet de vérifier la linéarité du système.

Le signal d'entrée est défini par :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

où E_0 est l'amplitude du signal d'entrée, ω est la fréquence angulaire telle que $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence en Hz.

Le signal de sortie est défini par :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.2)$$

où I_0 est l'amplitude du signal de sortie, ω est la fréquence angulaire telle que $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence en Hz, et θ est le déphasage ($^\circ$) entre le signal d'entrée et le signal de sortie.

L'impédance du système est définie comme le rapport entre le signal d'entrée et le signal de sortie. L'impédance est une grandeur complexe, définie par la relation :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{i\theta} = Z' + jZ''(\omega) \quad (2.3)$$

$|Z|$ est le module de l'impédance ($\Omega.cm^2$), θ est l'angle de déphasage ($^\circ$), Z' la partie réelle de l'impédance ($\Omega.cm^2$) et Z'' la partie imaginaire ($\Omega.cm^2$).

Ces expressions de l'impédance permettent de la représenter de deux façons différentes pour analyser les spectres d'impédance :

- la représentation de Nyquist, ou diagramme de Nyquist : l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la partie réelle. Cette représen-

tation permet de visualiser le caractère capacitif ou capacito-résistif de l'impédance. De plus, c'est une manière simple pour identifier la résistance de polarisation du système, qui est l'extrapolation sur l'axe des abscisses du spectre à basses fréquences. En revanche, cette représentation ne permet pas de visualiser les informations provenant des hautes fréquences.

- la représentation de Bode, ou diagramme de Bode : le logarithme décimal du module et le déphasage sont représentés en fonction du logarithme décimal de la fréquence. Cette représentation permet d'identifier les informations sur toutes les gammes de fréquence et permet de déterminer le nombre de phénomènes électrochimiques ayant lieu.

La méthode pour analyser les spectres d'impédance et les représentations de Nyquist et Bode sont présentées dans la section 5.2.1 du chapitre 5.

Dans cette thèse, les spectroscopies d'impédance électrochimiques sont menées à l'OCP, sur une plage de fréquence de 10 kHz à 10 mHz avec une amplitude de signal de 10 mV.

2.3.2.3 Voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire permet de tracer les courbes de polarisation. Cette méthode, destructive, permet de balayer une gamme de potentiel et de mesurer le courant à chaque potentiel. Le balayage est effectué de -0,03 V à 1 V par rapport à l'OCP avec une vitesse de 0,5 mV.s⁻¹.

Le courant rapporté à la surface de l'échantillon (densité de courant) est ensuite tracé en fonction du potentiel pour représenter les courbes courant-tension ou courbes de polarisation. Ces courbes fournissent des informations sur le mécanisme général de corrosion comme la vitesse de dégradation du système ou des phénomènes de piqure.

Le schéma d'une courbe de polarisation est présenté sur la figure 2.4. Les domaines anodiques et cathodiques sont représentés de part et d'autre du potentiel à l'abandon. Le domaine cathodique est la partie gauche du graphe, où $E < E_{\text{corr}}$; dans ce domaine la réaction cathodique est favorisée. Le domaine anodique est la partie droite du graphe, où $E > E_{\text{corr}}$; dans ce domaine la réaction anodique est favorisée. Le potentiel à l'abandon, est remarquable car il est accompagné d'une chute du courant (en effet il correspond au potentiel sans courant imposé) ; ce potentiel correspond au potentiel de corrosion E_{corr} dans notre système. Lorsque l'on s'écarte du potentiel de corrosion, la densité de courant augmente, et dans une situation idéale, deux droites sont visibles dans le domaine anodique et cathodique. Ces deux droites sont appelées droites de Tafel, elles résultent de la prépondérance d'un mécanisme (réduction ou oxydation) sur l'autre. Elles permettent d'effectuer une extrapolation dite de Tafel : les deux droites ainsi que la droite du potentiel

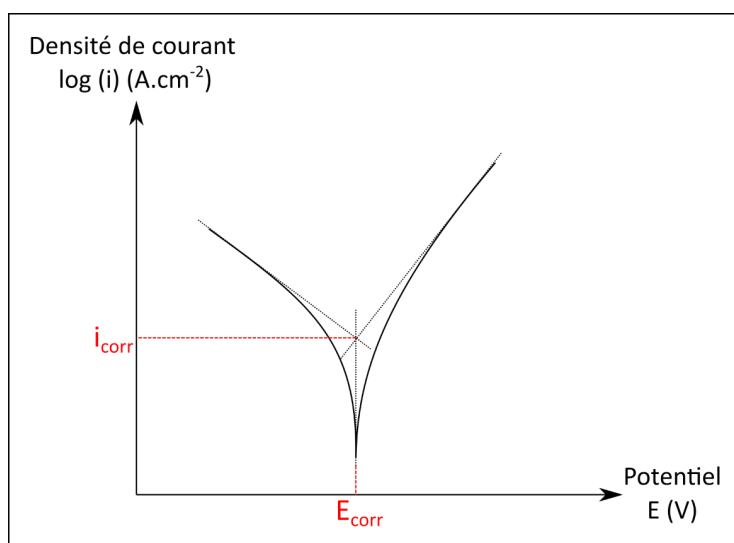


FIGURE 2.4 – Schéma d'une courbe de polarisation avec la méthode d'extrapolation de Tafel afin de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et le courant de corrosion i_{corr}

de corrosion se rencontrent en un point d'intersection de coordonnées (E_{corr}, i_{corr}) . Deux de ces droites permettent donc de déterminer le courant de corrosion, qui est théoriquement proportionnel à la vitesse de corrosion du système ; ce point est discuté dans la section 5.1.2 du chapitre 5. D'une manière générale, plus le courant de corrosion est faible, plus la résistance à la corrosion de l'échantillon étudié est élevée.

Dans cette thèse, cette méthode destructive est utilisée après quatre jours durant lesquels sont effectuées les mesures d'OCP et d'EIS. En effet, dans l'optique de limiter la consommation du matériau, il n'était pas envisageable de détruire des échantillons ayant servi seulement à la réalisation d'une courbe de polarisation.

2.3.3 Essais de perte de masse

Pour mesurer la vitesse de dégradation des différents échantillons, des essais de perte de masse sont effectués sur 7 jours. Pour cela des échantillons de dimensions $15 \times 3 \times 2$ mm³ sont réalisés. La mise aux cotes des échantillons est faite par polissage, le dernier papier utilisé est un papier SiC P4000 avec de l'éthanol. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'éthanol dans une cuve à ultra-sons puis séchés à l'air sec.

Les échantillons sont mesurés et pesés avant d'être introduits dans des béciers contenant 175 mL de SBF. Ces béciers sont immergés dans un bain thermostaté permettant de garder la solution à 37 ± 1 °C. La surface exposée est proche de 1,6 cm², le rapport entre la surface exposée et le volume de solution est donc supérieur à 100 mL par cm². Cela permet d'éviter des modifications importantes de composition de la solution au cours du temps et donc de ne pas modifier les conditions de déroulement de la corrosion [13]. La

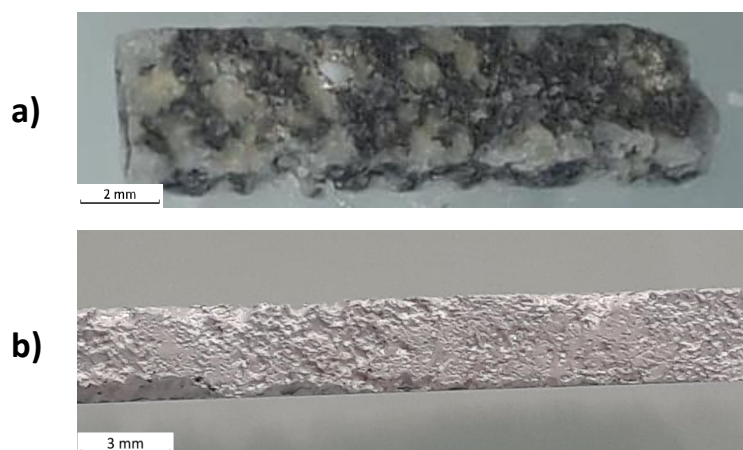


FIGURE 2.5 – Photos d’un échantillon de perte de masse après 7 jours d’immersion a) avant attaque au CrO_3 b) après attaque au CrO_3

solution est renouvelée toutes les 24 heures. À la fin des 7 jours d’immersion, les échantillons sont sortis des béchers et nettoyés à l’eau distillée. Pour mesurer la masse perdue pendant les 7 jours d’immersion, et donc la vitesse de dégradation, il convient de retirer les produits de corrosion. Pour cela, les échantillons sont attaqués chimiquement avec une solution de CrO_3 concentrée à 100 g.L^{-1} . Cette solution attaque seulement les produits de corrosion du magnésium [4][13], [128]. Les photos présentées sur la figure 2.5 permettent d’observer le résultat d’une attaque au CrO_3 sur un échantillon utilisé pour un essai de perte de masse.

Une fois les produits de corrosion retirés, les échantillons sont pesés. La vitesse est déduite de la différence de masse rapportée à la surface exposée et du temps d’immersion.

2.3.4 Analyse de la couche de corrosion au MEB

La formation d’une couche de produits de corrosion lors du début de la corrosion est un élément important à mettre en relation avec la dégradation caractérisée.

Les échantillons sont immergés pendant 30 min dans le SBF à $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ puis ils sont séchés avec précaution à l’air sec afin de ne pas altérer les produits de corrosion. La couche de produits de corrosion est ensuite observée au MEB en utilisant un détecteur d’électrons secondaires InLens à basse tension (3kV). L’observation est parfois délicate car les produits de corrosion ne sont pas conducteurs et ils vont donc se charger, ne permettant pas de faire de bons clichés. Les images doivent être prises rapidement pour être exploitables.

2.4 Matériau étudié : Mg-2%Ca

Dans un contexte biomédical d'implants biorésorbables, il est préférable de travailler avec un alliage dont les éléments sont biocompatibles et non toxiques pour le corps humain.

Comme vu dans la section 1.2.6 du chapitre 1, les alliages Mg-Ca semblent des candidats prometteurs pour les applications biomédicales [65][129]. En effet, le calcium est un des éléments principaux des os et peut contribuer à la formation d'hydroxyapatite lorsqu'il est présent dans les alliages de magnésium [63][70].

Le matériau étudié dans cette thèse est un alliage de magnésium Mg-2%Ca élaboré par le laboratoire CanmetMATERIALS. Il est important de noter que la limite de solubilité du calcium dans le magnésium est comprise entre 0,70% et 1,34% massique (voir section 1.2.6 du chapitre 1). Avec 2% de calcium, la présence d'une seconde phase Mg₂Ca dans la microstructure est donc attendue.

Élément	Quantité (% massique)
Mg	Balance
Ca	1,98
Zn	0,13
Fe	0,006
Al	<0,011
Mn	<0,005
Cu	<0,005
Ni	<0,005
Ce	<0,005

TABLEAU 2.3 – Composition chimique du matériau utilisé dans cette thèse, Mg-2%Ca

Des lingots de Mg-2%Ca dont la composition est présentée dans le tableau 2.3 sont coulés puis subissent un traitement thermique d'homogénéisation en deux étapes, réalisés par CanmetMATERIALS :

- le lingot est chauffé de la température ambiante à 315°C à une vitesse de 50°C.h⁻¹ puis maintenu à température pendant 5 heures
- la température est élevée de 315°C à 515°C à la même vitesse puis maintenu à température pendant 24 heures pour enfin être refroidi dans le four jusqu'à la température ambiante

Ces traitements sont réalisés sous une protection de gaz CO₂ avec ajout de 0.5% SF₆.

La microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé est présentée sur la figure 2.6. L'alliage Mg-2%Ca homogénéisé est composé de deux phases : une phase α de magnésium avec du calcium en solution et une seconde phase Mg₂Ca, Figure 2.7. La seconde phase se présente sous forme de particules d'une taille moyenne de 8,4 μm . Deux types

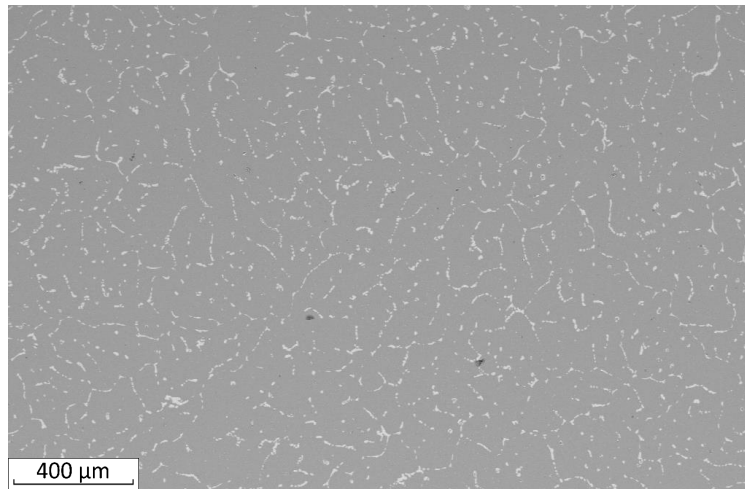


FIGURE 2.6 – Microstructure de l’alliage Mg-2%Ca après homogénéisation - MEB BSD

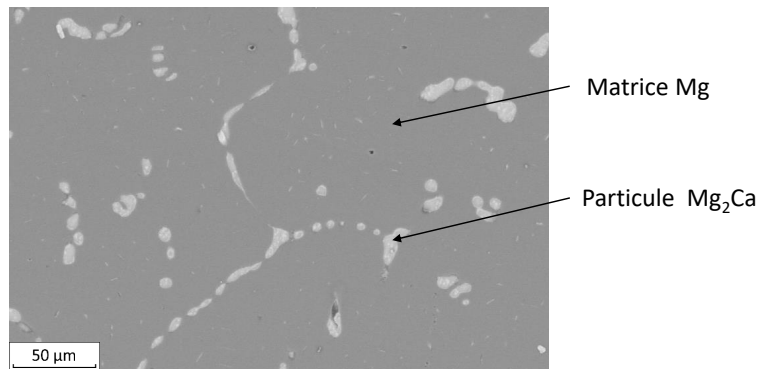


FIGURE 2.7 – Visualisation de la morphologie de la phase Mg_2Ca dans l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé - MEB BSD

de particules sont identifiées. D’une part des particules grossières pseudo-circulaires, qui représentent 4,9% de la surface et d’autre part des particules fines et aciculaires. Ces particules aciculaires ont une longueur inférieure à $1\ \mu m$ et représentent 0,7% de la surface. Les particules grossières ne sont pas réparties de manière homogène dans la microstructure. Elles semblent parfois suivre l’ancien réseau eutectique présent dans l’alliage brut de coulée. Elles forment des chapelets en longueur et sont parfois agglomérées. Les particules aciculaires semblent être réparties de manière homogène dans la microstructure. Pour quantifier la répartition des particules grossières, une mesure du nombre de particules voisines pour chaque particule a été effectuée. Dans un rayon de $50\ \mu m$, chaque particule a $6,35 \pm 2,4$ particules voisines.

Dans l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé, les grains sont grossiers, de l’ordre du millimètre. Compte tenu du faible nombre de grains observés sur la zone cartographiée par EBSD, il n’est pas possible de déterminer avec précision une taille moyenne.

Chapitre 3

Élaboration de microstructures par traitements thermomécaniques

Contents

3.1	Élaboration par Friction Stir Processing	65
3.1.1	Méthodes expérimentales	65
3.1.1.1	Outillage et paramétrage du système	65
3.1.1.2	Matériaux utilisés	68
3.1.1.3	Dispositif de mesure des efforts	68
3.1.1.4	Dispositif de mesure de températures	69
3.1.2	Résultats et discussion	71
3.1.2.1	Définition de la fenêtre de paramètres	71
3.1.2.2	Mesure des couples et des efforts	77
3.1.2.3	Mesures de températures	80
3.2	Élaboration par Extrusion Coudée à Aires Égales	87
3.2.1	Contexte expérimental	87
3.2.2	Présentation du dispositif	87
3.2.3	Protocole expérimental	88
3.2.4	Développement d'échantillons et zone étudiée	90
3.2.5	Étude des forces nécessaires à l'extrusion	91
3.3	Comparaison entre le FSP et l'ECAP	93
	Conclusion	97

Le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca est fortement influencé par sa microstructure. L'influence de la microstructure sur les propriétés électrochimiques est détaillée dans la section 5.3.1 du chapitre 5.

Dans cette thèse, afin d'étudier le comportement en corrosion de cet alliage, la microstructure est modifiée par deux traitements thermomécaniques d'hyper-déformation : le Friction Stir Processing (FSP) et l'Equal Channel Angular Pressing (ECAP). Dans ce chapitre, ces deux traitements thermomécaniques seront abordés, de leur mise en place jusqu'au développement d'échantillons à partir du matériau modifié. Les dimensions des échantillons modifiés lors de ces traitements sont définies à la fois par le procédé lui-même, mais également par l'accessibilité restreinte à une grande quantité de Mg-2%Ca. Les évolutions microstructurales engendrées par ces deux procédés seront étudiées dans le chapitre 4.

3.1 **Élaboration par Friction Stir Processing**

La fabrication de matériau par friction-malaxage, et plus communément en anglais "Friction Stir Processing" (FSP) est une technique issue du soudage par friction-malaxage, Friction Stir Welding (FSW). Le FSW est un procédé de soudage par friction-malaxage à l'état solide de deux plaques grâce à un outil en rotation à haute vitesse. À la différence du FSW, dans le cas du FSP, l'outil malaxe une seule plaque. Ce procédé permet donc de modifier la microstructure et la texture du matériau, et non de le souder. Le fonctionnement, les particularités et l'utilisation de ce procédé sur des alliages biphasés et sur des alliages de magnésium sont présentés dans la section 1.3.1 du chapitre 1.

3.1.1 **Méthodes expérimentales**

3.1.1.1 **Outillage et paramétrage du système**

La machine utilisée pour ce travail est une machine de soudage FSW TRA-C Industrie, modèle *FSW-LM-AM-16-2D*, accompagnée d'un système de commande numérique et d'acquisition SIEMENS 828D. Cette machine est similaire à une machine de fraisage avec un pilotage tri-directionnel de l'outil. Une plaque est fixée sur un support et l'outil en rotation, dédié au FSP, pénètre dans la matière. La table support suit alors une translation indiquée par des commandes machines.

L'environnement de travail avec le système complet est photographié sur la figure 3.1. La plaque est maintenue en position sur une plaque support en acier par deux clames latérales de fixation. Le système plaque-outil est représenté sur la figure 3.2, avec un repère associé. L'axe z correspond à l'axe de l'outil, l'axe x correspond à la direction d'avance

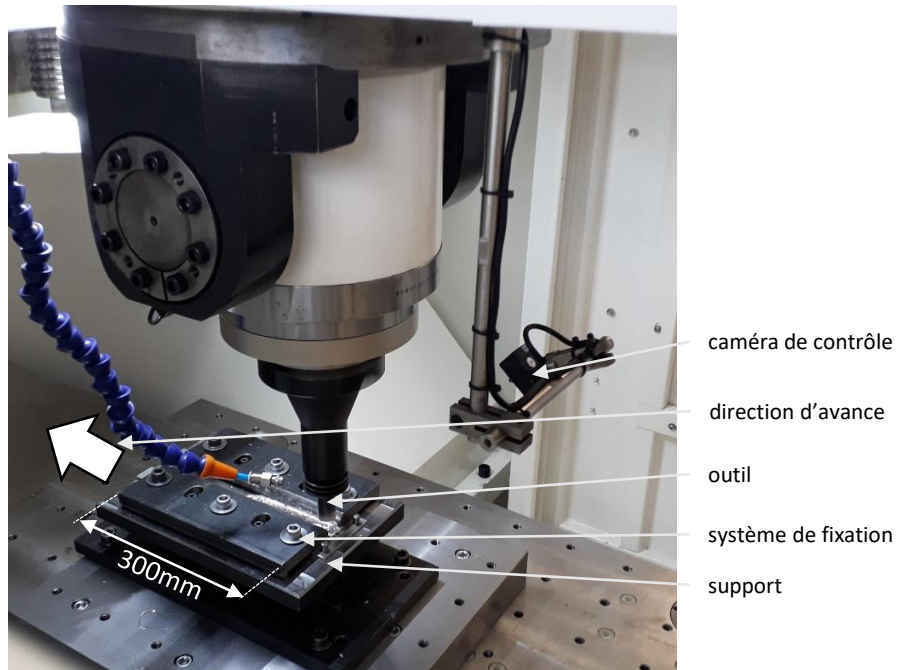


FIGURE 3.1 – Environnement de travail pour le FSP de l'alliage Mg-2%Ca

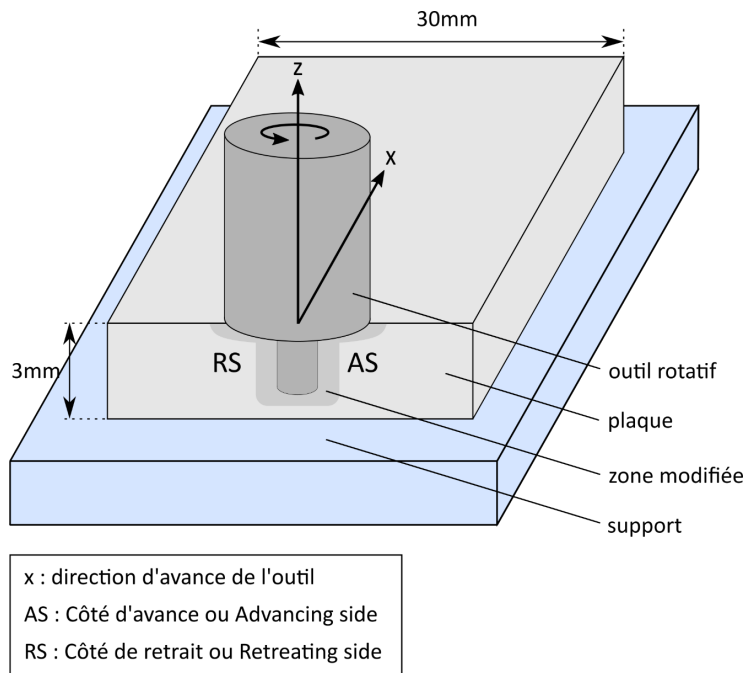


FIGURE 3.2 – Schéma de principe du Friction Stir Processing avec les axes de référence

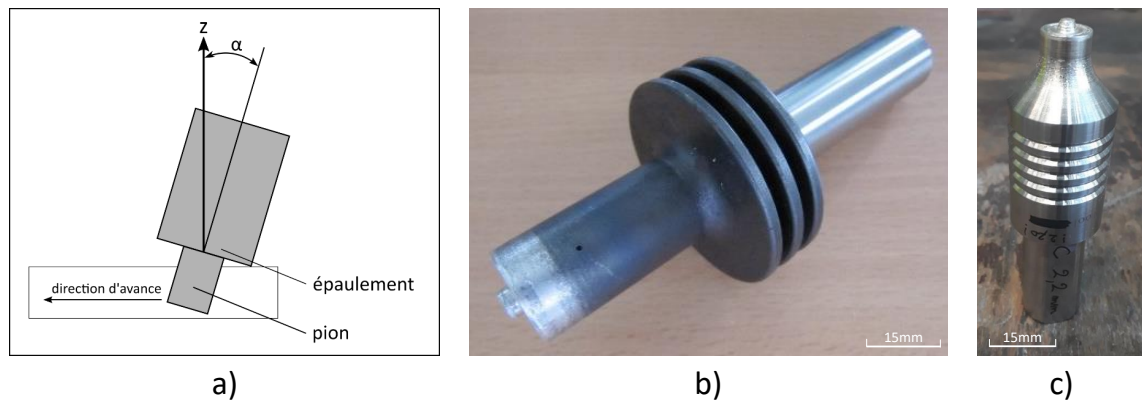


FIGURE 3.3 – Outils utilisés pour le Friction Stir Processing a) schéma des outils utilisés b) photo de l’outil recherche c) photo de l’outil industriel

de l’outil. La vitesse à laquelle l’outil avance selon l’axe x est nommée vitesse d’avance ; elle est notée v et est, par convention, exprimée en $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La vitesse à laquelle l’outil tourne autour de l’axe z est nommée vitesse de rotation ; elle est notée ω et exprimée en rotation par minute (rpm).

Un mouvement de translation est imposé à l’outil en rotation. Le sens de rotation par rapport à la direction d’avance définit donc deux côtés. Le côté où le vecteur tangent au mouvement de l’outil est dans la même direction que l’avance de l’outil est nommé côté d’avance, usuellement nommé par l’anglais *Advancing Side (AS)* et le côté opposé côté de retrait, usuellement nommé *Retreating Side (RS)*. Par conséquent, le FSP est un procédé asymétrique.

L’outil en acier est composé de deux parties, l’épaulement et le pion. Le pion est introduit dans la plaque jusqu’à ce que l’épaulement soit en contact complet avec celle-ci. Deux outils ont été utilisés afin d’étudier l’influence de l’outil sur la microstructure du matériau. Un outil dit *recherche* et un outil dit *industriel*, Figure 3.3. Les dimensions des outils sont différentes, elles sont présentées dans le tableau 3.1. Cette différence de dimensions aura un impact sur les frottements produits, la puissance développée et donc la température générée lors des essais. Ces différences peuvent permettre de développer des microstructures variées, l’influence de l’outil peut donc être un paramètre important à étudier. L’angle de l’outil avec la normale à la plaque, nommé α , est réglé à 1° . Cela permet de ne pas bloquer l’outil sur la plaque lors de l’avance et d’éviter la formation d’un surplus de matière devant l’outil.

Les plaques utilisées ont une épaisseur de 3 mm, une largeur de 30 mm et une longueur qui varie entre 120 et 150 mm.

Le mode de soudage choisi sera le contrôle en position. Le magnésium est un matériau avec une faible limite d’élasticité, l’effort à appliquer par l’outil pour traiter la plaque est faible, il ne risque donc pas d’endommager l’outil. De plus, la plaque présente une

Dimensions	Outil recherche	Outil industriel
∅ Epaulement	20 mm	12 mm
∅ Pion	6 mm	4 mm
Longueur du pion	2,3 mm	2,2 mm

TABLEAU 3.1 – Dimensions des outils FSP utilisés lors de l'élaboration

faible épaisseur, contrôler en position permet de déterminer avec précision la pénétration de l'outil dans la plaque et donc les zones affectées. Enfin, les plaques utilisées sont de longueurs telles que la variation de l'effort au cours de l'essai est négligeable. Le contrôle en force se justifie davantage pour de longues zones à malaxer.

3.1.1.2 Matériaux utilisés

Par économie de matériau, des premiers essais ont été menés avec des plaques de magnésium pur dont la composition chimique est fournie dans le tableau 3.2.

Élément	Quantité (% massique)
Mg	Balance
Mn	<0.02
Si	<0.01
Al	<0.005
Cu	<0.005
Fe	<0.005
Ni	<0.005

TABLEAU 3.2 – Composition chimique des plaques de magnésium pur utilisées pour les essais préalables aux essais sur le matériau Mg-2%Ca homogénéisé

Une fois la machine et les paramètres pris en main, les essais sont menés sur l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, qui est présenté en détails dans la section 2.4 du chapitre 2.

3.1.1.3 Dispositif de mesure des efforts

Lors de chaque essai, les efforts selon les axes x, y et z ainsi que le couple à la broche sont mesurés. Ces mesures sont effectuées par des capteurs présents au niveau des écrous à bille de chaque axe de la machine pour les capteurs d'effort et en sortie de moteur pour le capteur de couple. L'effort et le couple en fonction de la position x, y et z de l'outil et du temps de l'essai sont rapportés.

Les données peuvent servir à comparer deux essais avec les mêmes paramètres procédés. En effet, pour des conditions identiques, les efforts et les couples mesurés doivent être similaires pour assurer une reproductibilité entre les essais.

Les données d'efforts et de couples peuvent également servir à comparer les jeux de

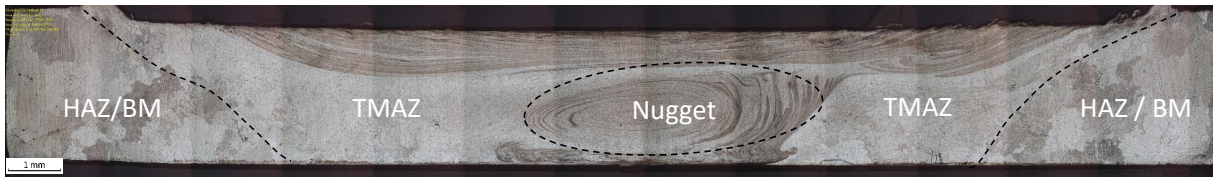


FIGURE 3.4 – Macroscopie transversale d’une plaque FSP développée avec une vitesse de rotation de 500 rpm et une vitesse d’avance de 80 mm.min⁻¹ présentant les différentes zones développées

paramètres entre eux. En effet, le couple est dépendant des paramètres procédés, la vitesse d’avance et la vitesse de rotation. Une évolution du couple en fonction des paramètres des différents essais pourra donc être étudiée. De plus le couple, ainsi que la force axiale, permettent de calculer la puissance développée par la machine pour chaque essai avec l’équation 3.1.

$$P = \omega \times C + F_x \times v \quad (3.1)$$

P est la puissance en W, ω la vitesse de rotation en rad.s⁻¹, C le couple en N.m, F_x est la force axiale en N et v est la vitesse d’avance en m.s⁻¹.

Une partie de l’énergie générée au cours du FSP est dissipée en chaleur dans l’outil, le reste de l’énergie est introduit dans le matériau. Simar et al. ont étudié cette perte de chaleur dans l’outil et ont conclu que le coefficient de rendement pour le FSW, noté η est égal à 0,95 pour un alliage d’aluminium 6005 [75]. Le même coefficient de rendement de 0,95 a été trouvé par Chao et al. pour le FSP sur un alliage d’aluminium AA2195 [130]. La puissance introduite dans la plaque est donc ηP , soit 95% de la puissance fournie par la machine.

3.1.1.4 Dispositif de mesure de températures

La modification de la microstructure par FSP induit le développement de quatre zones dans la plaque transformée, introduites dans la section 1.3.1 du chapitre 1. Afin de bien comprendre et situer les mesures de températures, ces zones sont rappelées sur la figure 3.4.

Les températures de chaque zone au cours des essais FSP sont des données importantes pour appréhender les évolutions microstructurales. En effet, même s’il est effectué à température ambiante, le FSP génère des échauffements importants et hétérogènes au sein du matériau. Un dispositif expérimental a été mis au point pendant ce travail de thèse afin d’obtenir des informations sur les champs thermiques dans la plaque. Le dispositif expérimental de mesure est détaillé dans cette section, les températures mesurées sont

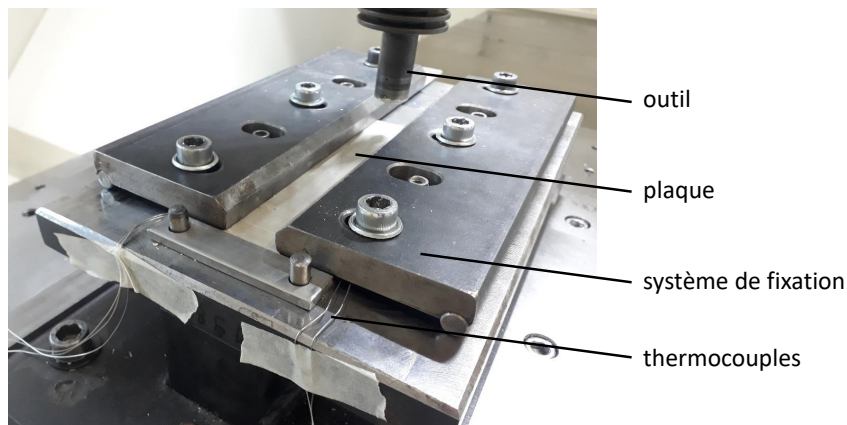


FIGURE 3.5 – Système de fixation de la plaque avec les thermocouples lors des mesures de températures

rapportées et discutées dans la section 3.1.2.3. Les températures seront ensuite mises en relation avec la microstructure dans le chapitre 4.

Les mesures de températures sont réalisées avec le dispositif d'essai présenté sur la Figure 3.1. Les thermocouples utilisés sont des thermocouples de type K, "*compact transition joint probe*", d'un diamètre de 0,5 mm. Il convient d'usiner légèrement les plaques afin de placer des thermocouples dans les zones d'intérêts. Les surfaces inférieures des plaques sont donc rainurées sur la largeur et des trous fins indiquent l'endroit où doit être positionnée la tête du thermocouple. Les rainures ont une profondeur de 0,5 mm qui correspond au diamètre du thermocouple.

La mesure de température se faisant au niveau de la tête du thermocouple, il est nécessaire de s'assurer de la position de celle-ci. Les thermocouples sont donc attachés avec du ruban adhésif sur le système de fixation et sur la plaque pour qu'il n'y ait pas de mouvement durant l'essai. Des marques repèrent la position du thermocouple dans la largeur de la plaque et permettent de s'assurer du maintien de celui-ci après l'essai, Figure 3.5.

Après certains essais, les thermocouples prenant les mesures dans la nugget zone peuvent être soudés avec la plaque. L'analyse des courbes de température permet de déterminer que l'acquisition des mesures de température se fait toujours malgré un soudage entre la plaque et le thermocouple. Les mesures permettent donc également d'obtenir le profil de la température une fois l'outil passé, cela permet de calculer les vitesses de refroidissement des zones étudiées. D'après le profil de la courbe présentée sur la figure 3.6, la température baisse quasi linéairement une fois l'outil passé jusqu'à atteindre un régime où la température baisse de manière beaucoup moins rapide. La vitesse de refroidissement est donc définie comme le coefficient directeur de la droite entre la température maximale et la fin du régime linéaire de la baisse de température.

La température est relevée à deux positions dans la nugget zone, côté AS et côté RS,

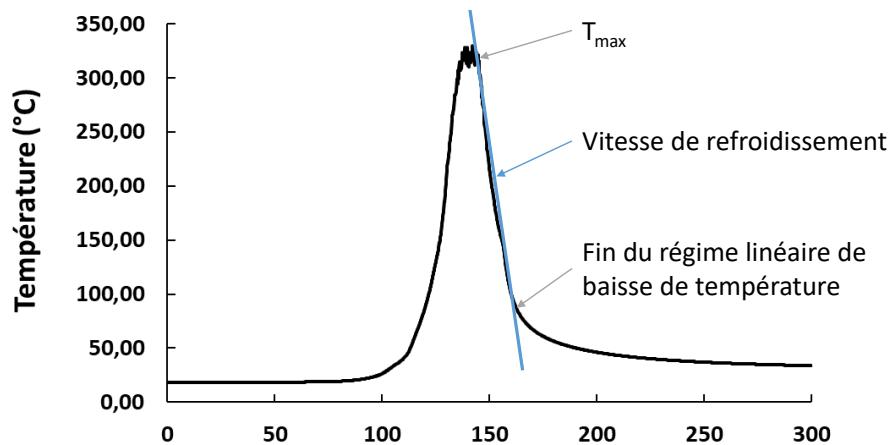


FIGURE 3.6 – Méthode pour déterminer la vitesse de refroidissement grâce aux courbes de températures déterminées

Numéro de thermocouple	1	2	3	4	5
Zones des thermocouples	TMAZ RS	Nugget RS	Nugget AS	TMAZ AS	HAZ AS
Distance par rapport au milieu de la plaque	5 mm	2 mm	3 mm	5 mm	7 mm

TABLEAU 3.3 – Position et numéro des thermocouples dans les plaques FSP-500, FSP-1300 et FSP-2000

deux positions dans la TMAZ et une position dans la HAZ : la figure 3.7 représente la position des thermocouples sur la plaque et le tableau 3.3 référence les positions précises par rapport au milieu de la zone modifiée. La position HAZ AS correspond à une position dans la HAZ, plus éloignée du milieu de la plaque. Les thermocouples sont insérés dans la rainure de la surface inférieure, la mesure est donc prise à 2,5 mm de la surface supérieure. Ces différentes mesures vont permettre d'étudier l'évolution de la température en fonction de la vitesse de rotation mais également d'analyser le champ de température dans la plaque au cours de l'essai.

3.1.2 Résultats et discussion

3.1.2.1 Définition de la fenêtre de paramètres

Dans un premier temps, l'influence de l'outil utilisé, de sa position en z , de la vitesse de rotation et de la vitesse d'avance sur les défauts macroscopiques est étudiée. Cette étude permettra d'établir une fenêtre de paramètres dans laquelle des essais exploitables pourront être menés sans endommager les plaques utilisées. D'autres travaux de recherche

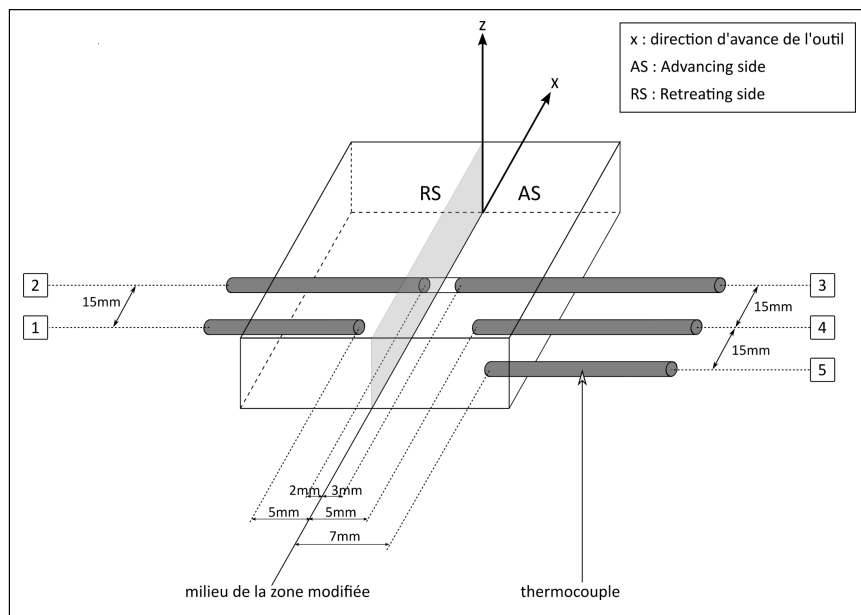


FIGURE 3.7 – Schéma d'une plaque pendant les mesures de températures. La position des différents thermocouples est indiquée avec le numéro du thermocouple correspondant au tableau 3.3

ont mis en évidence des conditions expérimentales permettant le développement de plaques exploitables par FSP, ils sont présentés dans la section 1.3.1 du chapitre 1. Ces paramètres vont donc être utilisés pour aider à définir les conditions d'élaboration de l'alliage Mg-2%Ca.

Identification des défauts

Une analyse visuelle des défauts macroscopiques et microscopiques permet de déterminer si la plaque est exploitable. Une plaque exploitable est une plaque qui peut être utilisée pour des caractérisations microstructurales et électrochimiques. Pour cela, elle ne doit pas comporter de défauts macroscopiques et présenter une nugget zone suffisamment large. Les défauts sont décrits dans les paragraphes suivants.

Des observations à l'oeil nu permettent de déterminer si des gros défauts sont présents. Une coupe de la zone modifiée, observée au microscope optique, permet également de vérifier qu'il n'y a pas de défaut non débouchant dans l'épaisseur de la plaque.

Différents défauts de fabrication peuvent être rencontrés. La surface supérieure de la plaque peut présenter des trous, le matériau n'ayant pas été rebouché par le passage de l'outil, Figure 3.8 a). Des porosités ou des tunnels peuvent également être observés dans l'épaisseur de la plaque, visibles sur la figure 3.8 b). Leur origine peut être double : soit ils étaient présents dans le matériau initial et n'ont pas été remplis par le matériau lors du process ; soit ils se sont formés au passage de l'outil.

De plus, des plaques peuvent présenter un mauvais état de surface. Plusieurs défauts

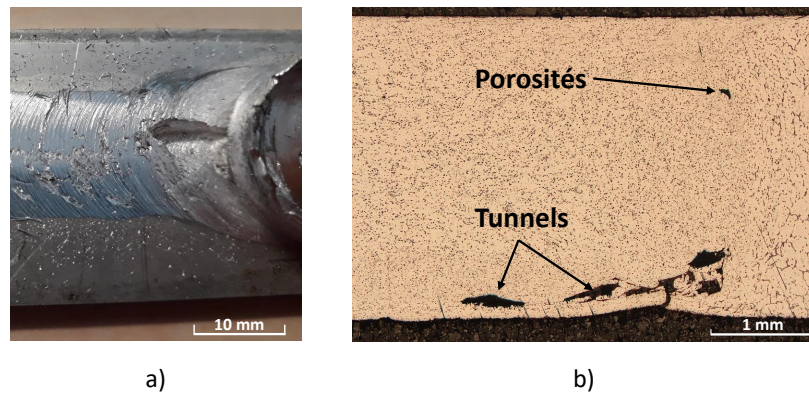


FIGURE 3.8 – Défauts après élaboration par FSP a) trous visibles en surface sur une plaque de Mg pur ($v = 500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ $\omega = 1000 \text{ rpm}$) b) porosités et défauts tunnels visibles au microscope optique après une coupe dans l'épaisseur d'une plaque de Mg-2%Ca

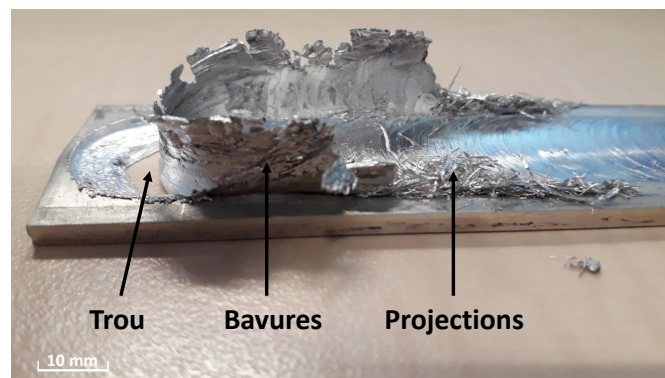


FIGURE 3.9 – Plaque de Mg pur ($v = 300 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ $\omega = 1000 \text{ rpm}$) non exploitable après FSP, présence excessive de bavures et de projections

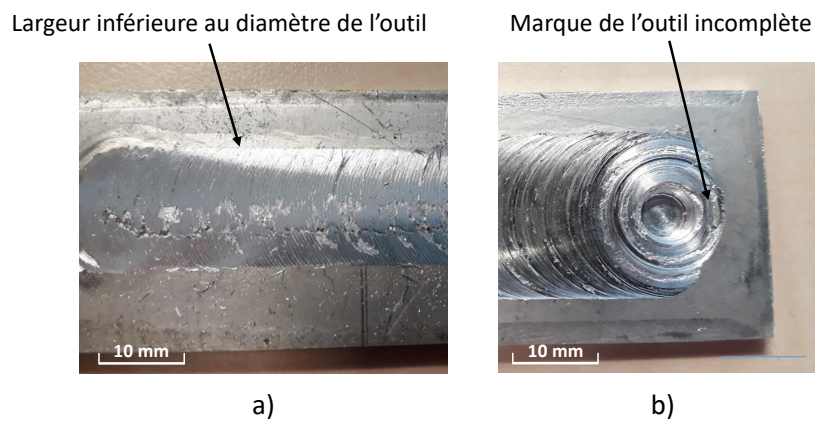


FIGURE 3.10 – Détection d'un mauvais positionnement de l'outil sur une plaque de Mg pur ($v = 500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ $\omega = 1000 \text{ rpm}$)



FIGURE 3.11 – Plaque de Mg-2%Ca exploitable après élaboration FSP, les conditions peuvent donc être retenues pour d’autres essais

sont observables selon les conditions.

- Si l’outil pénètre trop profondément dans la plaque ou que la déformation plastique est trop sévère, de nombreux fragments du matériau vont se séparer de la plaque, formant des projections ou des bavures importantes, Figure 3.9. Dans le cas où ces défauts sont observés, une quantité importante de matière est perdue et la plaque est difficilement exploitable.
- Si l’outil a pénétré sur une trop faible épaisseur dans la plaque, cela peut se détecter par une différence remarquable entre la largeur de la marque du passage de l’outil et le diamètre de l’épaulement de l’outil, Figure 3.10. Cela signifie que la surface d’interactions, et donc de frottements, entre l’épaulement et la plaque était réduite par rapport à la surface voulue (le diamètre de l’épaulement). Les efforts, la température et le volume de matière modifié par l’outil seront donc inférieurs à un cas dans de bonnes conditions de contact.

Si une plaque présente un bon état de surface, pas de trous, pas de porosités ni de tunnels, elle peut être considérée comme exploitable. Une telle plaque est présentée sur la figure 3.11. Des essais avec ces conditions FSP peuvent donc être répétés et étudiés.

Mg pur

Pour commencer, il a été décidé de prendre des paramètres similaires à Mallmann dont les travaux ont été menés à l’Université Catholique de Louvain avec le même outil, l’outil *recherche* sur une machine différente [3]. Ensuite, les paramètres ont été ajustés en fonction des contrôles visuels effectués. Les différentes séries de paramètres sont listées dans le tableau 3.4. Pour ces essais, une seule passe est réalisée avec l’outil *recherche*.

Le pion doit pénétrer complètement dans la plaque pour en modifier la microstructure dans toute l’épaisseur. Ainsi, la position z de l’épaulement doit être légèrement inférieure à la position z de la surface supérieure de la plaque, de façon à ce que l’épaulement soit en contact intime avec la plaque. L’outil ne doit cependant pas souder la plaque avec la plaque support. C’est pourquoi le réglage de la position sur l’axe z de l’outil doit être

Numéro de l'essai	Vitesse d'avance V (mm.min ⁻¹)	Vitesse de rotation ω (rpm)	État de la plaque
Mg-1	500	1000	Trous débouchants, tunnels
Mg-2	300	1000	Trous débouchants
Mg-3	300	1000	Bavures importantes et projections
Mg-4	300	500	Bavures importantes et projections
Mg-5	80	500	Trous fins sur la surface supérieure
Mg-6	70	500	Bon état de surface

TABLEAU 3.4 – Paramètres expérimentaux d'élaboration par FSP sur des plaques de magnésium pur développées avec l'outil *recherche*

précis et les dimensions de l'outil ajustées.

Après les deux premiers essais, Mg-1 et Mg-2 dans le tableau 3.4, la longueur du pion a donc été réduite pour éviter tout soudage entre la plaque et le support. La position z de l'outil a ensuite été fixée pour respecter les préconisations ci-dessus : elle ne sera pas modifiée au cours des essais, ni avec le magnésium pur, ni avec le matériau d'étude, Mg-2%Ca.

Cette étude permet de déterminer que les vitesses d'avance élevées utilisées par Mallmann, 300 à 500 mm.min⁻¹ [3], ne produisent pas des plaques exploitables. En effet, les plaques développées avec une vitesse d'avance supérieure à 80 mm.min⁻¹ présentent des trous, des porosités et des bavures importantes, Tableau 3.4. À la vitesse de 80 mm.min⁻¹, quelques trous superficiels sur la surface supérieure sont visibles au début de la course de l'outil mais la plaque est exploitable.

Les défauts sont générés par un flux matériau insuffisant au cours du FSP. Ce flux matériau est notamment contrôlé par la vitesse d'avance et la vitesse de rotation de l'outil, grâce à leur influence sur l'énergie apportée au matériau. L'augmentation de la vitesse d'avance provoque une diminution de la puissance introduite alors qu'une augmentation de la vitesse de rotation provoque une augmentation de cette puissance [73]. Lorsque la puissance introduite est trop faible, le matériau ne peut pas atteindre une température lui permettant de se déformer en rebouchant le trou laissé par l'outil.

Une vitesse d'avance trop élevée couplée à une vitesse de rotation trop faible peut donc mener à un flux matériau insuffisant autour de l'outil, formant des défauts. Le magnésium ayant un comportement fragile à basse température, une chaleur trop faible générée dans le matériau lors du FSP peut expliquer cette formation de défauts [131].

À une vitesse d'avance donnée, il y a donc une vitesse de rotation minimale pour que la plaque soit sans défaut. Diminuer la vitesse de rotation lorsque des défauts sont présents sans diminuer la vitesse d'avance ne permet pas d'éviter les défauts, comme le montre l'absence de différence entre les essais Mg-3 et Mg-4, Tableau 3.4. Si une plaque présente

des défauts, baisser la vitesse de rotation ne permet pas de combler ces défauts ; une baisse de la vitesse d'avance est nécessaire. Avec une vitesse d'avance de 80 mm.min^{-1} , la vitesse de rotation de 500 rpm permet d'obtenir des plaques exploitables. L'augmentation de la vitesse de rotation ne devrait donc pas avoir d'impact sur la génération de défauts, alors que la diminution de la vitesse d'avance semble en engendrer. La vitesse de 500 rpm est donc choisie comme limite basse de la plage de vitesse de rotation.

En conclusion de cette section, une fenêtre de paramètres a été définie pour le magnésium pur : la position sur l'axe z de l'outil, les dimensions de l'outil et la vitesse d'avance sont fixées ; la vitesse de rotation pourra varier sur la gamme de la machine avec pour limite basse 500 rpm. Ainsi, la fenêtre de paramètres déterminée définit un cadre de travail pour l'étude des évolutions microstructurales du Mg-2%Ca sur des essais exploitables et reproductibles.

Mg-2%Ca

Après avoir déterminé la fenêtre de paramètres dans laquelle peuvent se dérouler les essais FSP pour le magnésium pur, il convient de vérifier que ces conditions peuvent être appliquées à l'alliage Mg-2%Ca pour fabriquer des plaques exploitables. Ensuite plusieurs séries de conditions d'élaboration sont mises en place pour développer des microstructures différentes. En effet, les paramètres procédés ont une influence majeure sur la transformation microstructurale, cela est détaillé dans la section 1.3.1 du chapitre 1.

La vitesse d'avance de l'outil est fixée à 80 mm.min^{-1} .

L'angle de l'outil avec la normale à la plaque est de 1° .

La vitesse de rotation est un paramètre important dans la modification microstructurale, une gamme de vitesse de rotation de 500 à 2000 rpm est donc mise en place. La limite de 2000 rpm est la vitesse de rotation maximale de la machine. À cette vitesse de rotation quelques projections et bavures peuvent apparaître mais les plaques restent exploitables. L'influence de l'outil n'est pas abordée dans le corps du texte. En effet, les résultats liés à l'outil *industriel* n'ont pas apporté autant d'informations qu'espéré et son utilisation n'a donc pas été approfondie.

Les essais étudiés dans cette thèse ont donc tous été effectués avec l'outil *recherche*.

Deux types de passes sont utilisés :

- Les passes *simples* : une seule passe est effectuée au milieu de la plaque.
- Les passes *superposées* : chaque passe successive est effectuée sur la position exacte de la passe précédente.

L'influence du nombre de passes est étudiée avec les passes superposées, une ou deux passes supplémentaires sont effectuées sur la passe simple d'origine. Les paramètres des différents essais sont résumés dans le tableau 3.5. Les microstructures issues de ces essais

sont caractérisées dans le chapitre 4.

Vitesse d'avance v (mm.min ⁻¹)	Vitesse de rotation ω (rpm)	Nombre de passe(s)	Type de passe
80	500	1	simple
80	500	2	superposées
80	500	3	superposées
80	900	1	simple
80	1300	1	simple
80	2000	1	simple

TABLEAU 3.5 – Paramètres expérimentaux d'élaboration par FSP sur l'alliage Mg-2%Ca développé avec l'outil *recherche*

Dans ce manuscrit, les différents essais seront désignés par leur vitesse de rotation. Par exemple, une plaque développée avec une vitesse de rotation de 500 rpm fait partie du groupe FSP-500. Ces groupes sont définis par défaut avec l'outil *recherche* pour une seule passe. L'outil et le nombre de passes seront spécifiés lorsque les conditions sont différentes.

3.1.2.2 Mesure des couples et des efforts

Les couples des essais FSP-1300 et FSP-2000 sont présentés sur la Figure 3.12 et les forces axiales des essais FSP-500 et FSP-900 sont présentées sur la Figure 3.13. Ces figures sont à titre illustratif de la bonne reproductibilité des essais.

En effet, les valeurs des couples et des forces varient peu entre deux essais ayant les mêmes conditions d'élaboration. Il est donc possible d'associer les caractéristiques des plaques d'un même jeu de paramètres. Toutes les plaques ayant les mêmes conditions FSP seront donc considérées comme similaires et représentatives du groupe.

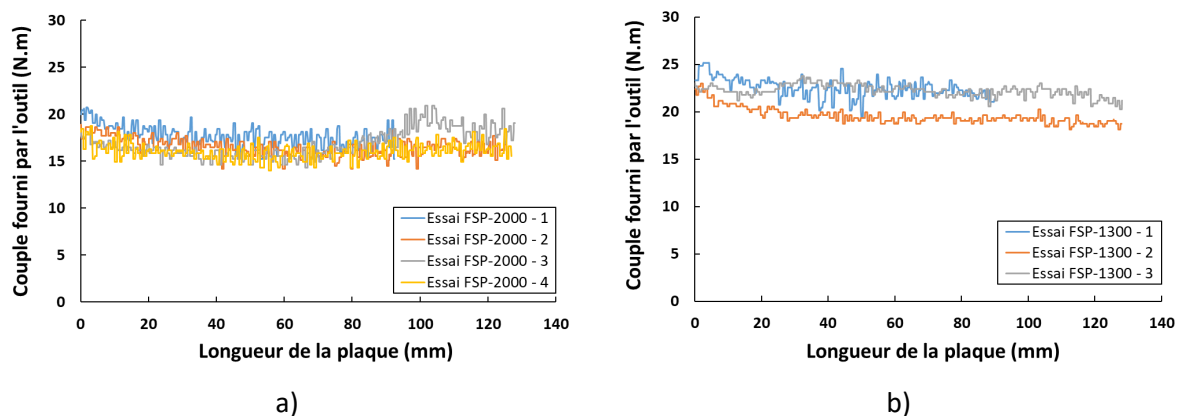


FIGURE 3.12 – Couples fournis par l'outil durant l'essai a) pour les essais FSP-2000 ($\omega = 2000$ rpm) b) pour les essais FSP-1300 ($\omega = 1300$ rpm)

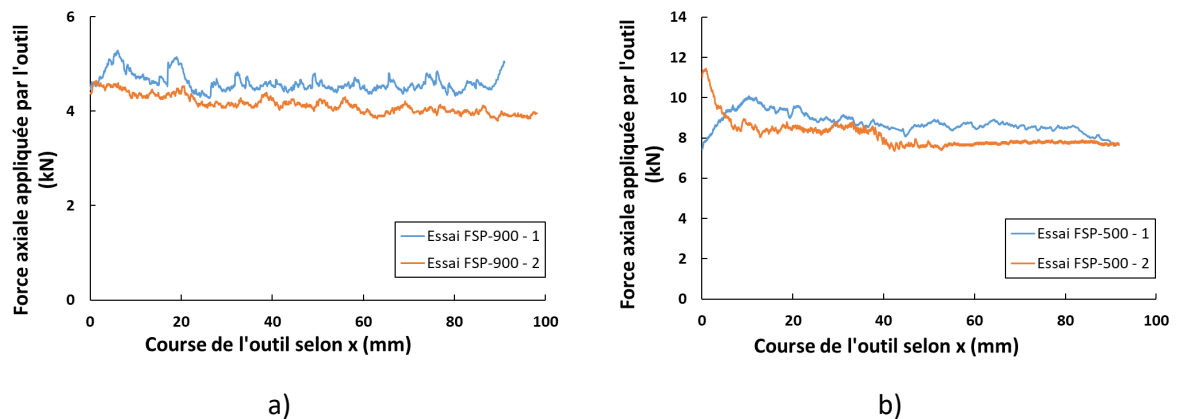


FIGURE 3.13 – Forces axiales appliquées par l’outil durant l’essai a) pour les essais FSP-900 ($\omega = 900$ rpm) b) pour les essais FSP-500 ($\omega = 500$ rpm)

Par précaution, le début et la fin de la plaque ne seront pas étudiés : les 15 premiers millimètres ne font pas partie de la zone d’intérêt, ainsi que et les 15 derniers millimètres sur les échantillons aux passes superposées. Sur les premiers millimètre, la chaleur peut ne pas avoir été répartie de manière homogène. Les 15 derniers millimètres dans les plaques élaborées avec les passes superposées sont affectées par la présence du trou sortant de l’outil laissé lors des passes précédentes. Entre ces deux zones, les valeurs de couples sont stables sur une longueur comprise entre 80 mm et 100 mm selon la longueur de la plaque. Cela peut indiquer une homogénéité microstructurale dans cette zone de la plaque. Cette homogénéité est évaluée via une analyse microstructurale dans le chapitre 4. La position en x à laquelle sont prélevés les échantillons doit donc être repérée afin d’étudier son influence sur la microstructure.

Étude de la puissance introduite dans le matériau

Le couple fourni par l’outil en fonction de la vitesse de rotation est présenté sur la Figure 3.14. Les couples indiqués sur le graphique sont les couples moyens du régime constant des différents essais d’une même vitesse de rotation. Le couple le plus élevé est 28,1 N.m fourni par l’outil pour la vitesse de 500 rpm. Les couples diminuent avec l’augmentation de la vitesse de rotation jusqu’à 16,2 N.m pour 2000 rpm. L’évolution du couple par rapport à la vitesse de rotation est étudiée par Wegloswski pour un alliage d’aluminium, AlSi9Mg : avec l’augmentation de la vitesse de rotation, le couple fourni par la machine afin de modifier la plaque diminue [80]. Cela s’explique par une corrélation entre l’augmentation de la vitesse de rotation et l’augmentation de la température dans la plaque qui permet de déformer le matériau plus facilement.

Cette corrélation peut être mise en valeur par la figure 3.15 qui représente la puissance

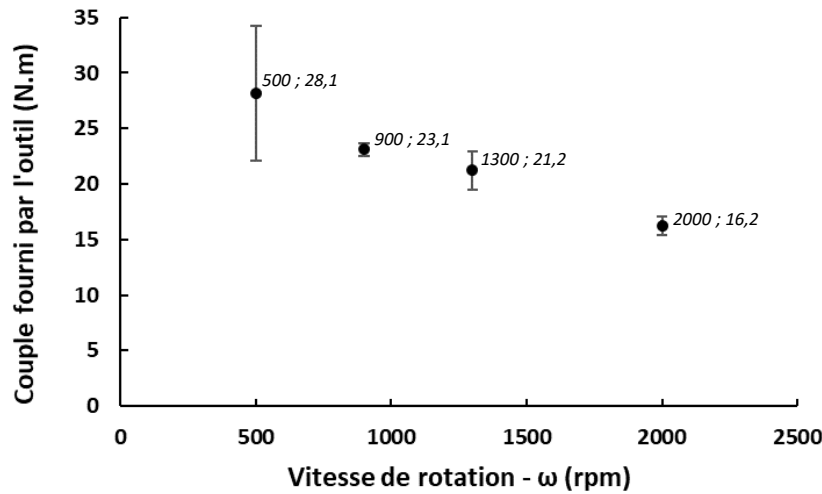


FIGURE 3.14 – Évolution du couple fourni par l'outil en fonction de la vitesse de rotation - Couples moyens calculés sur le régime constant des essais pour chaque vitesse de rotation

introduite dans le matériau en fonction de la vitesse de rotation. La puissance est principalement transformée en chaleur dans le matériau avec un coefficient de rendement $\eta = 0,95$. Dans le calcul de la puissance, donnée par l'équation 3.1, le terme $F_x \times v$ est négligé car il est très inférieur au terme $\omega \times C$. En effet, la force axiale la plus élevée des essais est mesurée pour la condition FSP-500 et vaut 9 kN. Avec une vitesse de $80 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, soit $1,3 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, la puissance introduite dans le matériau est de 12 W, ce qui est négligeable par rapport au terme $\omega \times C$ dont la contribution est de 1675 W.

Le calcul utilisé est donc $P = \omega \times C \times \eta$.

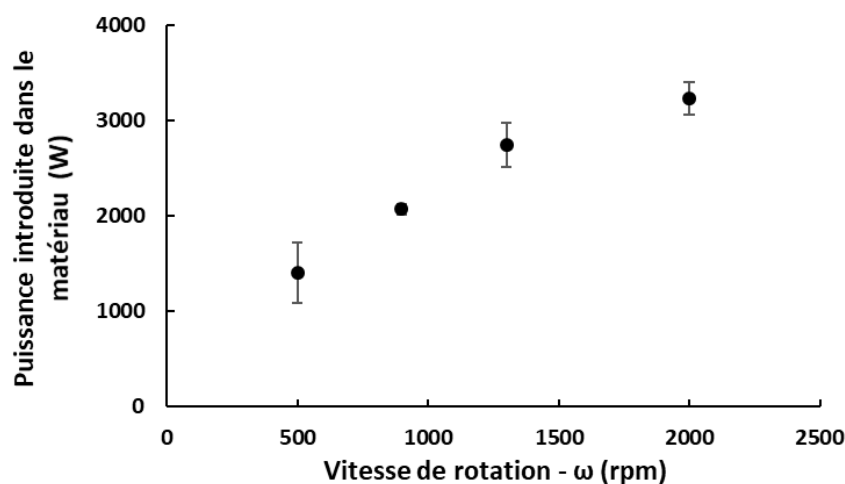


FIGURE 3.15 – Influence de la vitesse de rotation sur la puissance introduite dans le matériau calculée avec un coefficient de rendement $\eta = 0,95$

L'augmentation de la puissance est significative entre 500 et 1300 rpm, de 1589 à 2743

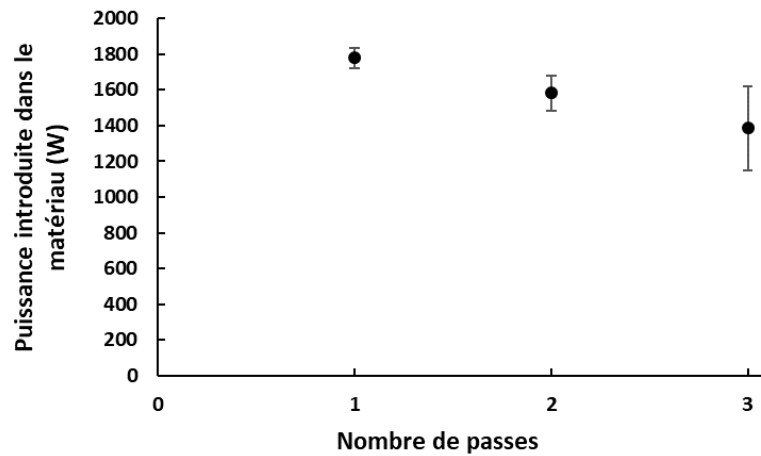


FIGURE 3.16 – Influence du nombre de passes FSP sur la puissance introduite dans le matériau sur une plaque élaborée à une vitesse de rotation de 500 rpm ($\eta = 0,95$)

W; entre 1300 et 2000 rpm, l'augmentation est moins importante, de 2743 à 3229 W. Cette tendance se retrouve dans la littérature, notamment dans les travaux de Shercliff et Colegrove [132]. En effet, ils ont simulé la puissance introduite dans la plaque en fonction de la vitesse de rotation pour un alliage d'aluminium 2024. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation, la puissance augmente jusqu'à atteindre un palier [73]. Ce palier sera discuté dans la section 3.1.2.3 de ce chapitre.

Cas d'une élaboration par FSP à passes superposées

Au vu de l'augmentation de la puissance avec la vitesse de rotation, il est probable que l'augmentation de la vitesse de rotation permette d'augmenter la température dans la plaque, ce qui sera confirmé par la suite par les mesures de températures.

L'influence du nombre de passes sur la puissance introduite dans le matériau au cours d'un essai à 500 rpm est représenté sur la Figure 3.16. La puissance développée par l'outil diminue avec l'augmentation du nombre de passes. Cela peut traduire la modification microstructurale qui a lieu au cours de chaque passe. En effet, la transformation microstructurale impacte le comportement mécanique de l'alliage pour la passe suivante. La diminution de la puissance nécessaire pour malaxer la plaque pourrait donc indiquer une modification microstructurale lors des deux premières passes.

3.1.2.3 Mesures de températures

La faible quantité de matériau disponible a permis d'effectuer trois essais seulement. Il a donc été décidé de mesurer les températures d'essais de trois vitesses de rotation

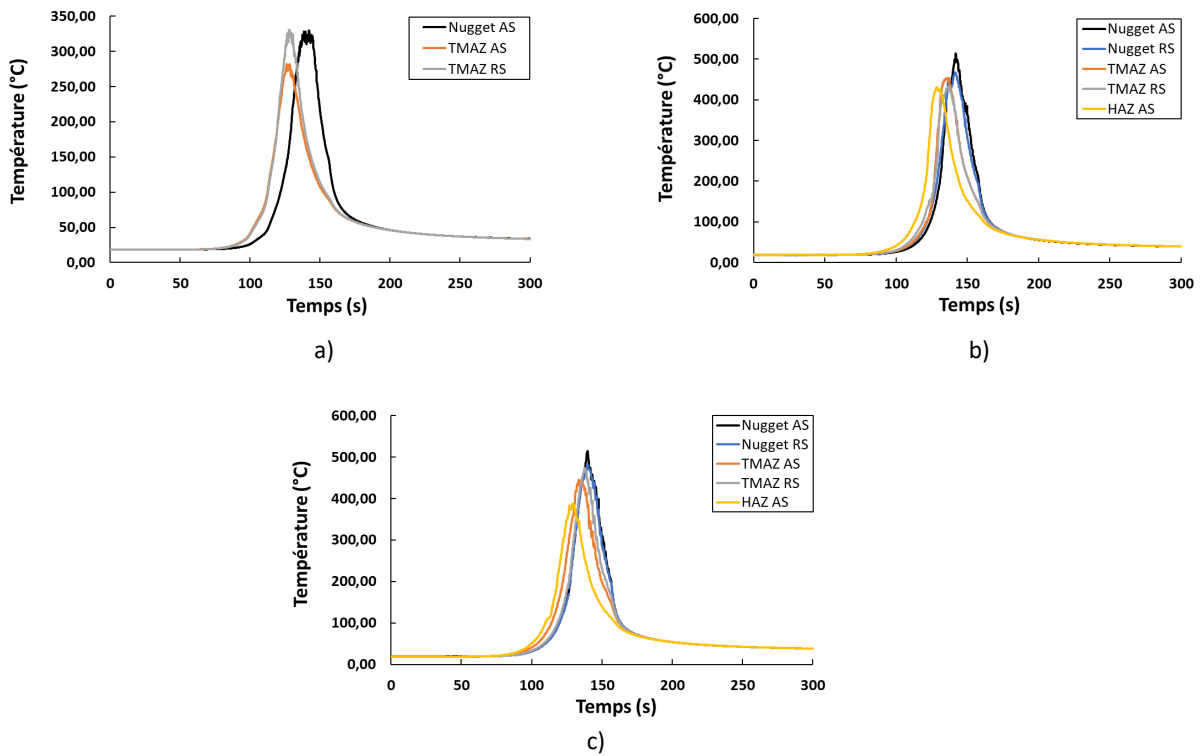


FIGURE 3.17 – Profil des températures mesurées par les thermocouples pour une plaque a) FSP-500 b) FSP-1300 c) FSP-2000

différentes : 500 rpm, 1300 rpm et 2000 rpm. Les vitesses de 500 et 2000 rpm sont les vitesses minimale et maximale utilisées lors de la thèse. La température de l'essai à 1300 rpm a semblé plus intéressante que celle à 900 rpm afin d'étudier l'évolution de la température proche des hautes vitesses de rotation ainsi que par les premières observations microstructurales qui avaient été menées. La reproductibilité de ces mesures n'a donc pas pu être étudiée, les mesures n'ont concerné qu'une seule plaque par vitesse de rotation. Cependant, des études précédentes faites dans le même laboratoire ont montré une reproductibilité avec une procédure identique [83]. Les thermocouples sont positionnés de la même façon pour les plaques FSP-1300 et FSP-2000 - thermocouples 1 à 5. Pour la plaque FSP-500, seules les mesures des thermocouples 1, 3 et 4 sont disponibles. Une fois le dispositif mis en place, les températures sont mesurées au cours des essais. Les courbes de température pour les différents essais sont présentées sur la Figure 3.17. Ces mesures permettent donc d'extraire la température maximale ainsi que la vitesse de refroidissement pour chaque position.

Il est important de noter que les températures mesurées peuvent être inférieures aux températures maximales réelles dans la plaque : la température est mesurée à 2,5 mm de la surface supérieure or il est rapporté que la température maximale est atteinte proche de la surface supérieure et de l'épaule [74]. Le tableau 3.6 synthétise les températures obtenues sur chaque plaque, et le tableau 3.7 les vitesses de refroidissement. Les

Échantillons	Température (°C)				
	TMAZ RS	Nugget RS	Nugget AS	TMAZ AS	HAZ AS
FSP-500	330		330	282	
FSP-1300	432	467	514	454	431
FSP-2000	474	482	514	445	388

TABLEAU 3.6 – Mesures des températures selon les zones étudiées pour chaque échantillon

Échantillons	Vitesse de refroidissement (°C.s ⁻¹)				
	TMAZ RS	Nugget RS	Nugget AS	TMAZ AS	HAZ AS
FSP-500	8		13,5	6,5	
FSP-1300	14,7	17,1	19,8	14,6	14,8
FSP-2000	16	18,9	19,3	15,7	10,8

TABLEAU 3.7 – Mesures des vitesses de refroidissement selon les zones étudiées pour chaque échantillon

températures obtenues au cours du FSP dans la nugget zone sont comprises entre 330 et 514°C.

La comparaison des différents essais permet de constater que les températures dans la nugget zone augmentent avec la vitesse de rotation, Figure 3.18. L'augmentation de température est plus faible entre les moyennes et hautes vitesses de rotation. En effet, les températures des nugget zones AS des plaques FSP-1300 et FSP-2000 sont les mêmes, 514°C et l'écart est faible entre les températures de la zone nugget RS pour ces plaques. Cela peut signifier qu'un palier de température est atteint et que l'augmentation de la vitesse de rotation ne permettra pas de chauffer davantage la plaque. Ces mesures sont cohérentes avec l'analyse de la puissance qui semble saturer lorsque les hautes vitesses de rotations sont atteintes. Les éventuelles différences microstructurales entre les essais FSP-1300 et FSP-2000 à ces positions ne pourront donc pas être étudiées simplement au travers d'une différence de température.

Ce palier de température atteint à partir d'une certaine vitesse de rotation est une évolution observée par Chang et al. sur un alliage de magnésium AZ31 [77]. La température n'augmente que très légèrement lorsque la vitesse de rotation augmente au-delà de 1000rpm, ils observent une augmentation de 10°C entre 1000 et 1800rpm. Au contraire, entre 180 et 1000 rpm, ils observent une augmentation de 120°C.

Il est important de noter que la température maximale atteinte au cours du FSP est toujours inférieure à la température de liquidus de l'alliage Mg-2%Ca qui est très légèrement inférieure à la température de fusion du magnésium, 650°C [64][133]. Cependant la tem-

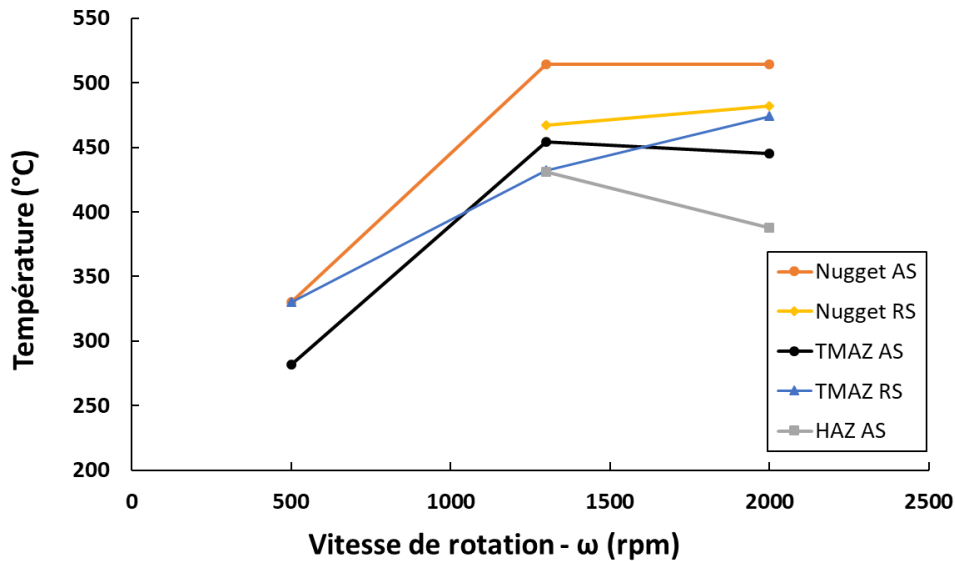


FIGURE 3.18 – Évolution de la température selon la vitesse de rotation des essais FSP en fonction de la zone étudiée

pérature maximum atteinte dans la nugget zone, 514°C , est très proche de la température de solidus, $516,5^{\circ}\text{C}$. La température de solidus est parfois rapportée comme une température maximale lors de l'élaboration de matériau, magnésium et aluminium notamment, par FSP [73][74][134]. En effet, selon Threadgill et al., proche de la température de solidus, la viscosité du matériau diminue ce qui entraînerait une diminution des contraintes d'écoulement nécessaires pour déformer le matériau. Avec la diminution des contraintes d'écoulement, la chaleur générée à l'interface entre l'outil et la plaque serait alors plus faible, ne permettant pas une augmentation supplémentaire de la température. La production de chaleur par frottement induirait donc une température maximale limite pouvant être atteinte lors du FSP. La température pourrait donc être qualifiée d'*auto-limitante*. Cela expliquerait le palier de température observé avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Cependant, lors de l'analyse des microstructures aucune indication de fusion partielle n'a pu être relevée (chapitre 4). Il semble donc que la température de solidus n'ait pas été dépassée même si elle a été approchée.

Les températures maximales sont mesurées dans la nugget zone, Figure 3.18. Pour le FSP-500, la température maximale est également mesurée dans la zone TMAZ-RS. Les plus fortes températures sont logiquement générées à proximité du pion. Cependant, le FSP étant un procédé asymétrique, il convient d'étudier la différence de température entre le côté AS et le côté RS.

Dans la nugget zone, la température est plus importante côté AS que côté RS pour le FSP-1300 et le FSP-2000. En détails, pour le FSP-1300 (respectivement pour le FSP-2000), la température mesurée est de 514°C dans le nugget côté AS (respectivement 514°C) et

de 467°C dans le nugget côté RS (respectivement 482°C). Des différences de 47°C pour le FSP-1300 et de 32°C pour le FSP-2000, sont mesurées pour des zones ayant des positions similaires de part et d'autre du pion.

Ce résultat est observé dans plusieurs travaux effectués sur l'alliage de magnésium AZ31. Hütsch a modélisé le procédé FSP pour un alliage AZ31 modifié avec plusieurs conditions d'élaboration [84]. Son modèle permet de constater que la température maximale d'une plaque se situe au niveau du pion côté AS. Côté RS, la température est légèrement inférieure dans la nugget zone à la température côté AS. La température baisse de manière plus importante du côté RS que du côté AS en s'écartant de la zone modifiée. Ces résultats sont similaires aux simulations, confirmées par des données expérimentales, de Albraki et al., également sur un alliage d'AZ31 [74]. Albakri et al. concluent sur une différence de 20 à 40°C entre le côté AS et le côté RS dans les zones proche du pion. Cette différence de température peut s'expliquer par le flux de matière imposé par l'outil. Ces résultats concordent avec les températures mesurées pour le FSP-1300 et le FSP-2000 pour la nugget zone. Ces différences de températures entre le côté AS et le côté RS de la nugget zone ont une influence sur la microstructure, comme cela sera montré dans le chapitre 4. Il est donc important de bien repérer les zones d'où sont issus les échantillons lors des caractérisations.

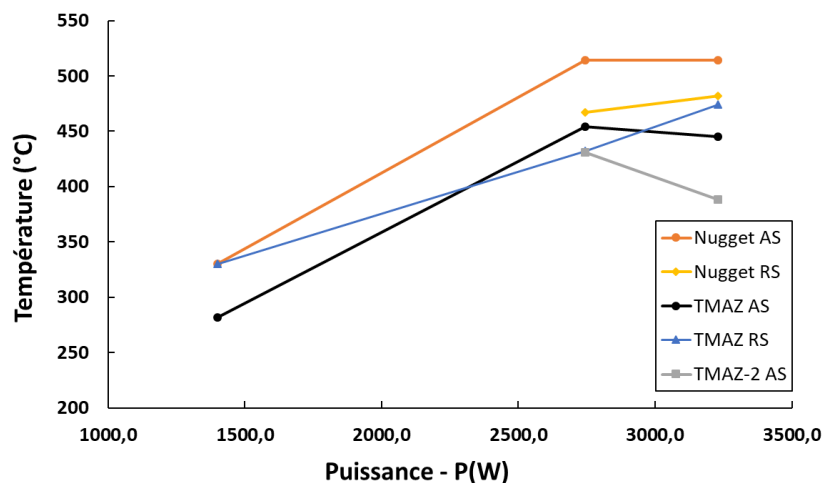


FIGURE 3.19 – Évolution de la température suivant la puissance développée lors des essais FSP en fonction de la zone étudiée

Cependant, quelques différences avec les données présentées dans la littérature peuvent être constatées. Le gradient de température dans les zones AS et RS est inversé pour le FSP-500 et le FSP-2000 lorsque l'on s'écarte de la nugget zone. Les mesures indiquent que les températures dans la TMAZ sont plus élevées côté RS que côté AS. Or la différence de température dans la TMAZ est souvent moins élevée voire inexistante entre le côté

AS et RS comparée aux mesures dans la nugget zone [84][72]. Les échanges thermiques entre les différentes zones mais également avec le support devraient être étudiés afin de mieux comprendre la distribution de la chaleur dans le système plaque-support. La forme de l'outil pourrait être une piste de recherche car elle définit le flux de matière lors du FSP. Cependant ces recherches n'ont pas été approfondies dans le cadre de ce travail.

La figure 3.19 permet de confirmer que lorsque la puissance introduite dans la plaque augmente, la température augmente. C'est donc la puissance développée pendant le procédé qui contrôle la température. Dans cette étude, l'augmentation de la puissance passe par l'augmentation de la vitesse de rotation.

Application du modèle d'Arbegast et Hartley

Les mesures expérimentales présentées peuvent être comparées avec des modèles établis pour le FSP. Le modèle d'Arbegast et Hartley sera discuté dans cette section. Ce modèle développé à l'origine pour des alliages d'aluminium, permet de mettre en relation la température maximale au cours du FSP avec les paramètres d'élaboration [135] :

$$\frac{T}{T_m} = K \left(\frac{\omega^2}{v \times 10^4} \right)^\alpha \quad (3.2)$$

T correspond à la température maximale au cours du FSP (°C), T_m à la température de fusion du matériau - ou de liquidus dans le cas d'un alliage (°C), ω à la vitesse de rotation (rpm), v à la vitesse d'avance (mm.min⁻¹). K et α sont des constantes correspondantes au matériau étudié. D'après Arbegast et Hartley, elles sont généralement comprises entre 0,65 et 0,75, et 0,04 et 0,06 respectivement.

En appliquant ce modèle aux mesures de températures de la nugget zone AS pour les plaques FSP-500, FSP-1300 et FSP-2000, il est possible de déterminer K et α en extrapolant une loi de puissance, Figure 3.20. Le modèle d'Arbegast et Hartley décrit la température maximale atteinte dans le nugget, c'est pourquoi les températures utilisées sont celles de la nugget zone AS. La température de liquidus utilisée est 650°C, bien qu'elle soit dans la réalité très légèrement inférieure, les températures maximum mesurées dans la nugget zone sont utilisées avec les conditions d'élaboration correspondantes. Les termes $\frac{T}{T_m}$ et $\left(\frac{\omega^2}{v \times 10^4} \right)$ sont donc connus et permettent de déterminer $K = 0,637$ et $\alpha = 0,17$. La constante K est proche de la plage déterminée par Arbegast et Hartley, cependant la constante α n'est pas comprise dans l'intervalle de valeurs attendues. Ces constantes ont été déterminées avec seulement trois points, elles pourraient donc être affinées grâce à d'autres mesures.

Les constantes K et α ont été déterminées par Commin et al. pour un alliage de magnésium AZ31 avec des plaques fines de 2 mm. Cependant, les mesures de températures ne sont pas effectuées dans le nugget mais sous l'épaule de l'outil. Les constantes

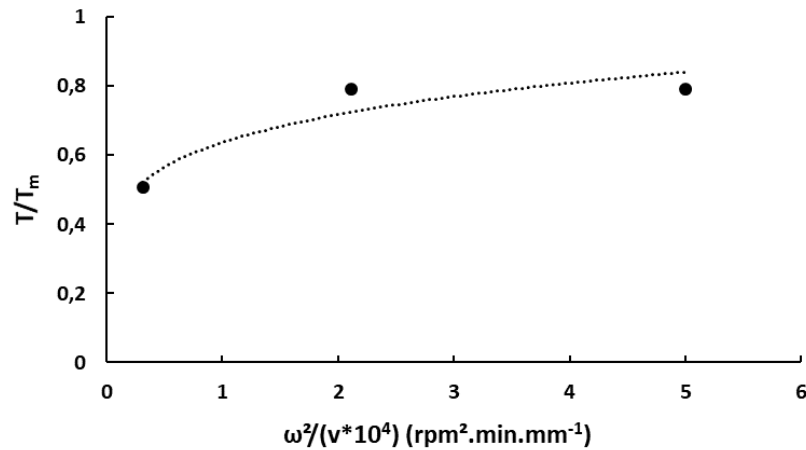


FIGURE 3.20 – Température maximale de la plaque en fonction du ratio ω^2/v afin d'appliquer le modèle d'Arbegast et Hartley

déterminées sont $K = 0,8052$ et $\alpha = 0,0442$ [103]. Chai a également déterminé ces constantes pour un alliage de magnésium AZ91 en mesurant les températures dans la nugget zone : $K = 0,67896$ et $\alpha = 0,11365$ [136]. Les valeurs déterminées lors de ce travail se rapprochent des valeurs déterminées par Chai et al. Il est intéressant de constater que les valeurs de α dépassent la plage de 0,04 à 0,06 déterminée par Arbegast et Hartley. Les alliages AZ31 et Mg-2%Ca ont des microstructures présentant des similitudes. Ce sont deux alliages biphasés avec une importance de la seconde phase sur les propriétés mécaniques du matériau. La constante α pourrait donc être plus élevée car elle représente les propriétés à chaud du matériau. De plus, pour l'alliage Mg-2%Ca les particules de seconde phase Mg_2Ca sont plus résistantes que la matrice alors que pour l'alliage AZ91, les particules de $Mg_{17}Al_{12}$ sont plus maléables. L'alliage d'AZ31 présente lui une quantité de seconde phase assez faible et la constante α déterminée par Commin et al. est faible, 0,04. La sensibilité de la constante α pourrait donc être différente pour un alliage monophasé et un alliage biphasé.

Les constantes déterminées pour l'alliage Mg-2%Ca lors de cette étude pourraient servir à viser une température maximale dans le nugget selon d'autres conditions d'élaboration (vitesses d'avance et de rotation) sans faire de mesures expérimentales. Ce modèle permet également de confirmer l'influence importante de la vitesse de rotation sur la température.

3.2 Élaboration par Extrusion Coudée à Aires Égales - Equal Channel Angular Pressing

L'extrusion coudée à aires égales, ou Equal-Channel Angular Pressing (ECAP), également appelé Equal-Channel Angular Extrusion dans la littérature, est un procédé thermomécanique d'hyper-déformation.

Un échantillon est introduit dans une filière coudée à section carrée constante puis est compressé. La déformation plastique se fait par cisaillement sans modification de la section de l'échantillon déformé. L'ECAP permet théoriquement une déformation infinie ; en effet l'échantillon peut être passé plusieurs fois dans la filière. Ce procédé a pour but de modifier la microstructure et notamment d'affiner drastiquement la taille de grains. Le principe de fonctionnement, l'influence des paramètres d'élaboration et l'utilisation de ce procédé sur des alliages de magnésium sont rapportés dans la section 1.3.2 du chapitre 1.

3.2.1 Contexte expérimental

La mise en place de l'ECAP et son utilisation ont été compliquées par certains facteurs extérieurs. En effet, plusieurs problèmes sur la machine du laboratoire SIMaP, adaptée pour le dispositif ECAP, ont empêché la réalisation des essais. Des essais ont pu être menés grâce à la machine de traction-compression d'un autre laboratoire. Cependant cette machine est devenu hors d'usage à la suite d'un incendie. Très peu de conditions de fabrication ont donc pu être étudiées et d'échantillons développés.

3.2.2 Présentation du dispositif

Le dispositif ECAP a été conçu par Laurent Dupuy au cours de sa thèse [107]. Le dispositif est composé d'une filière coudée à 90° ($\phi = 90^\circ$, $\psi = 0^\circ$) ayant une section d'entrée carrée de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ et de sortie de $9,9 \times 9,9 \text{ mm}^2$. Un système d'éjection par vérin hydraulique monté sur l'avant du dispositif permet d'extraire les échantillons de la filière sans difficulté, Figure 3.21 a). La section de sortie légèrement inférieure à la section d'entrée permet d'empêcher tout problème de dimensions du à une dilatation thermique ou à des retours élastiques de l'échantillon. L'échantillon peut donc être ré-introduit directement après une passe d'extrusion.

Quatre cartouches chauffantes sont insérées dans des trous proche de la filière permettant d'augmenter la température de celle-ci. La température peut varier de la température ambiante à 350°C . Celle-ci est mesurée par deux thermocouples également insérés proches de la filière et contrôlés par un régulateur PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé), Figure 3.21 b).

Ce dispositif doit être monté sur une machine de compression. La machine utilisée est une machine de traction-compression Instron 100 kN. Cette dernière permet d'avoir accès aux données machines telles que la force appliquée par la machine au cours de l'essai et le déplacement de la traverse. Ces données seront utiles pour analyser et comparer les essais entre eux.

Le taux de déformation équivalent engendré par l'ECAP est défini par les angles d'extrusion ϕ et de coude ψ du dispositif. Dans le cas d'un dispositif avec $\phi = 90^\circ$ et $\psi = 0^\circ$, le taux de déformation équivalent pour une passe est de 1,15. L'équation permettant de calculer le taux de déformation équivalent grâce aux angles du dispositif est disponible dans la section 1.3.2 du chapitre 1.

3.2.3 Protocole expérimental

Les échantillons utilisés sont des lingots dont la section est comprise entre $9,90 \times 9,90 \text{ mm}^2$ et $9,95 \times 9,95 \text{ mm}^2$, et la longueur de $45 \pm 1 \text{ mm}$. Les échantillons sont découpés à la micro-tronçonneuse puis les dimensions sont ajustées par polissage avec des papiers abrasifs SiC jusqu'au grain P4000. Les échantillons sont graissés au disulfure de molybdène afin de limiter les frottements avec les parois de la filière ; cette opération est renouvelée entre chaque passe.

Afin d'optimiser l'affinement de la microstructure, la température la plus basse possible est nécessaire, cet aspect est développé dans la section 1.3.2 du chapitre 1. Il a été décidé de reprendre les conditions de fabrication utilisées par Jay qui a travaillé sur un alliage Mg-2%Ca avec le même dispositif au laboratoire SIMaP [4]. Jay a établi qu'à la vitesse d'extrusion de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, les échantillons se sont rompus par cisaillement dans la filière

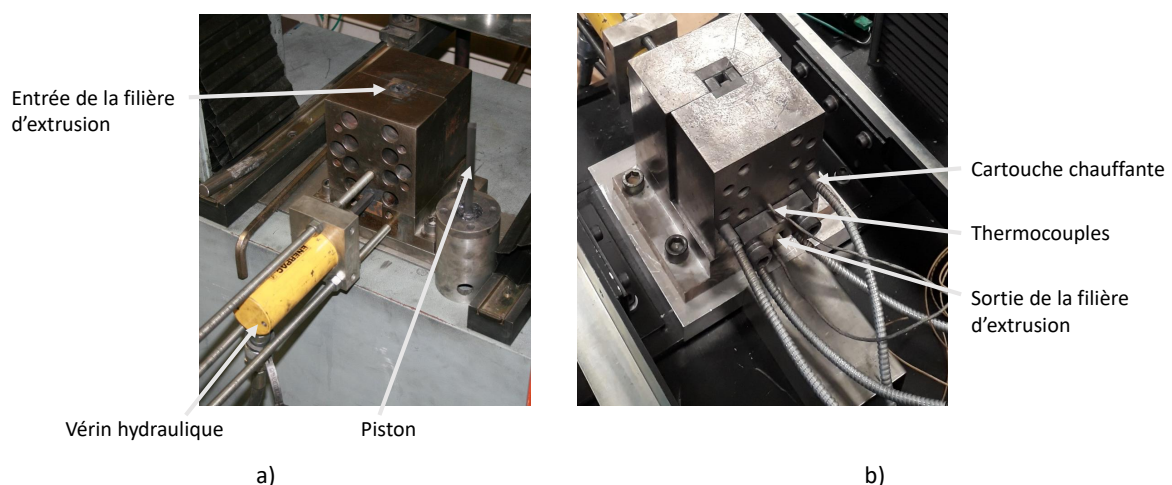


FIGURE 3.21 – Dispositif ECAP monté sur la machine a) vu de l'avant avec le piston qui s'introduit dans le dispositif b) vu de l'arrière

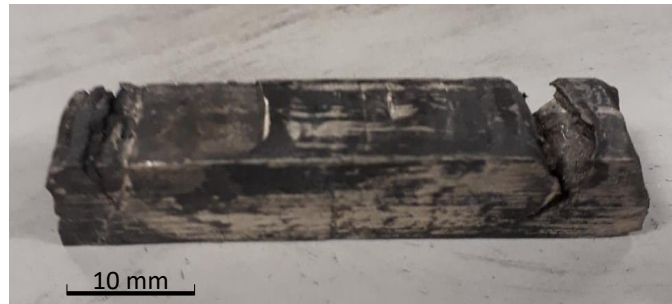


FIGURE 3.22 – Échantillon dont l'avant a été fendu lors d'une passe d'ECAP à une température inférieure à 280°C

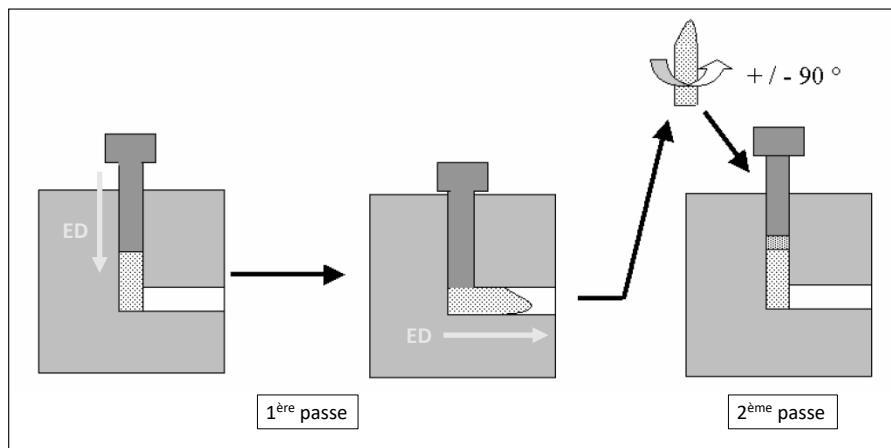


FIGURE 3.23 – Schéma de la route B_A et du principe *top to bottom* [2]

à une température inférieure à 280 °C, Figure 3.22. La température est donc réglée à 280 °C et la vitesse d'extrusion à 5 mm.min⁻¹.

Huit passes sont effectuées suivant une route B_A , l'échantillon est tourné alternativement de +90° et -90°; les différentes routes d'élaboration pour l'ECAP sont détaillées dans la section 1.3.2 du chapitre 1. À chaque passe la forme de l'échantillon change légèrement, la surface avant de l'échantillon se bombe. Afin de compenser cette modification de forme, l'échantillon est inséré suivant la méthode dite *top to bottom*. La partie arrière de l'échantillon, qui est extrudée en dernier, est introduite en premier pour la passe suivante, Figure 3.23. Le piston appuiera en premier lieu sur la partie bombée afin de l'aplanir puis déformera l'échantillon par cisaillements dans la filière coudée.

Avec huit passes effectuées, le taux de déformation équivalent appliqué à un échantillon est de 9,2.

Les échantillons utilisés pour l'ECAP sont fabriqués à partir de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Cet alliage, considéré comme l'alliage de référence, est décrit et caractérisé dans la section 2.4 du chapitre 2.

3.2.4 Développement d'échantillons et zone étudiée

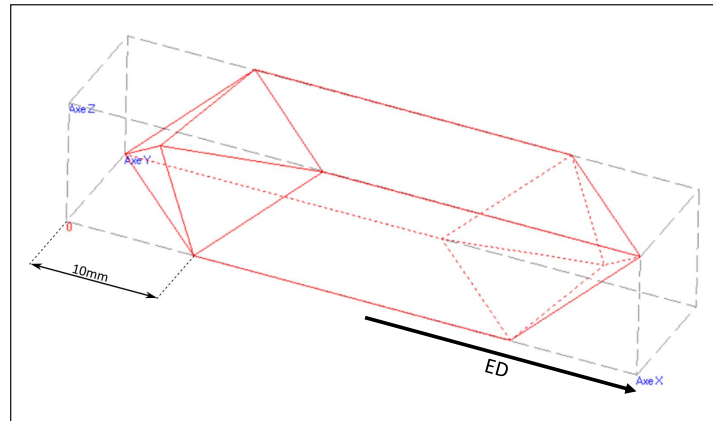


FIGURE 3.24 – Schéma de la zone utile après huit passes en suivant une route B_A , généré avec le logiciel ECAE3D

L'échantillon n'est pas déformé de manière homogène par cisaillement lors de l'ECAP, voir section 1.3.2 du chapitre 1. Certaines zones, telles que les parties avant et arrière de l'échantillon, ne sont pas cisailées. De plus, le nombre de passes et la route utilisée influent sur le volume de la zone utile. La zone utile est la zone où chaque point a subi une déformation par cisaillement avec le taux de déformation équivalent souhaité. La zone utile est la zone dont sont issus les échantillons qui seront caractérisés par la suite. Le volume de la zone utile diminue avec le nombre de passes [108]. Dupuy a développé un logiciel, ECAE3D, permettant de déterminer le volume utile d'un échantillon en fonction de ses dimensions et de la route utilisée lors de l'ECAP [107].

Pour huit passes avec une route B_A , le schéma de la zone utile est disponible sur la figure 3.24. Ce schéma permet de définir des règles pour prélever les échantillons. Les parties avant et arrière de l'échantillon sont découpées sur 10 mm chacune et ne sont pas utilisées. Le haut et le bas de l'échantillon sont également découpés sur 1 mm. De plus, il est possible que l'extrême surface de l'échantillon ne soit pas exploitable, notamment à cause d'une pollution au molybdène causée par la graisse. La surface est donc toujours polie. D'une manière générale, les échantillons sont prélevés au coeur de la zone utile.

3.2.5 Étude des forces nécessaires à l'extrusion

Résultats

La charge appliquée pour extruder l'échantillon et le déplacement de la traverse, mesurés et enregistrés par la machine de traction-compression, permettent d'obtenir les courbes présentées sur la figure 3.25. Une part de l'effort enregistré est liée aux frottements entre le lingot et la filière d'extrusion, ce qui ne permet pas de calculer la contrainte nécessaire à l'extrusion.

Les forces appliquées lors des différentes passes de chaque essai ont une tendance similaire. La force augmente d'abord fortement lors de la mise en contact entre le piston et l'échantillon et le début de la compression. Ensuite, un autre régime est atteint où les variations de forces sont moins importantes. Les forces maximales nécessaires à l'extrusion lors de chaque passe d'ECAP sont rapportées dans le tableau 3.8 et les profils des courbes charge-déplacement au cours de l'ECAP sont présentées sur la figure 3.25.

Échantillons	Nombre de passes							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Mg-2%Ca homogénéisé	39	75,2	40,4	42	29,3	28,7	27,3	29,6

TABLEAU 3.8 – Forces maximales lors des différentes passes d'ECAP pour un échantillon de Mg-2%Ca homogénéisé (kN)

La contrainte maximale atteinte lors de la deuxième passe pour le Mg-2%Ca homogénéisé, 75,2 kN, est bien plus élevée que lors des autres passes, entre 27,3 et 42 kN, Figure 3.25. Il est possible que lors de cette passe, un copeau soit resté collé dans la filière lors de la passe précédente, que l'échantillon n'ait pas été suffisamment graissé ou pas bien aligné avec la filière. L'échantillon n'a pas paru avoir un état particulier après cette passe.

Sur la figure 3.25, deux groupes distincts de passes sont identifiables par la contrainte appliquée sur le matériau : un groupe comprenant les passes 1 à 4 et un groupe comprenant les passes 5 à 8. La contrainte nécessaire pour extruder l'échantillon pour le premier groupe de passes est supérieure à la contrainte nécessaire pour le second groupe de passes. La contrainte diminue significativement entre la passe 4 et la passe 5.

Les charges maximales des passes 1 à 4, en excluant la passe 2, sont comprises entre 39 et 42 kN. Les charges maximales de passes 5 à 8 sont comprises entre 27,3 et 29,6 kN. La différence entre la charge maximale de la passe 4 et de la passe 5 est de 12,7 kN.

Discussion

La diminution de la contrainte à appliquer peut s'expliquer par la modification de la microstructure et de la texture cristallographique après chaque passe.

D'après Kim et al. la limite d'élasticité décroît avec l'augmentation des passes d'ECAP

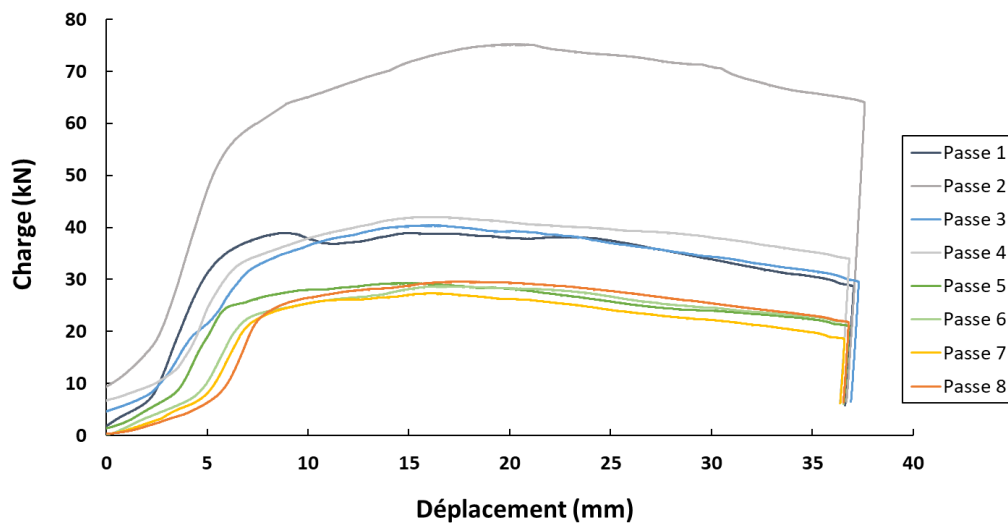


FIGURE 3.25 – Évolution de la charge selon le déplacement de la traverse pour les différentes passes d'une élaboration par ECAP pour un échantillon Mg-2%Ca homogénéisé

pour un alliage de magnésium AZ61 extrudé à 275°C en utilisant une route B_C [118]. Cette diminution est notamment expliquée par le développement d'une texture favorablement orientée pour le glissement du plan basal, qui n'a lieu qu'au-delà de la 4^{ème} passe. Cette tendance est également observée par Biswas et al. en extrudant du magnésium pur en suivant une route A. Ces essais sont menés à une température de 250°C pour les quatre premières passes puis à une température inférieure lors de chaque passe, et une dernière passe à température ambiante. En effet, dans les travaux de Biswas et al., les grains formés au cours des passes d'ECAP ont une orientation favorable au glissement basal, ce qui facilite les déformations lors des passes suivantes [114].

Après quatre passes, la microstructure développée avec l'alliage Mg-2%Ca pourrait donc être plus favorable à la déformation par extrusion que la microstructure initiale, expliquant la diminution de la charge nécessaire à l'extrusion.

Mussi constate également une diminution de la contrainte nécessaire à appliquer lorsque le nombre de passes augmente sur un alliage AZ91 [2]. Cette évolution de la contrainte est expliquée par la diminution de la teneur en aluminium en solution solide entre chaque passe. De plus, la contribution de l'affinement de la microstructure à la diminution de la contrainte à appliquer s'avère faible pour l'AZ91. La contribution de l'affinement de la taille de grains et l'influence de la seconde phase de l'alliage Mg-2%Ca pourraient être différentes. En effet, la phase Mg₂Ca a un impact fort sur les propriétés mécaniques de l'alliage Mg-2%Ca ; des changements importants de la morphologie et de la distribution de cette phase pourraient modifier le comportement à la déformation de l'alliage.

La baisse de la force nécessaire pour extruder l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé entre la

4ème et la 5ème passe indique qu'il pourrait être intéressant de baisser la température à partir de la 5ème passe. La baisse de température par palier entre chaque passe d'ECAP est une méthode déjà utilisée sur un alliage AZ91 par Mussi, cela est abordé dans la section 1.3.2 du chapitre 1 [2]. Cela permet d'atteindre une température plus basse que la température d'élaboration initiale afin d'optimiser l'affinement de la microstructure.

3.3 Comparaison entre le FSP et l'ECAP

Le Friction Stir Processing et l'Equal Channel Angular Pressing sont deux traitements mécaniques induisant des déformations différentes dans le matériau. Une étude des vitesses et des taux de déformation de chacun des procédés permet de mettre en évidence ces différences. Ces différences devraient générer des microstructures variées dans l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé.

Déformation au cours du FSP

La vitesse de déformation au cours du FSP est calculée à partir de l'équation déterminée par Chang et al. [77] :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\omega \times \pi r_e}{L_e} \quad (3.3)$$

Avec ω qui représente la vitesse de rotation de l'outil ; L_e et r_e qui correspondent respectivement au diamètre effectif et à la profondeur effective de la zone modifiée.

Le diamètre et la profondeur effectifs représentent le diamètre et la profondeur moyens pour cette zone dans le matériau. Ils sont égaux au rayon (respectivement à la profondeur) maximum multiplié par $\pi/4$ [77][137]. Les données de taille de la nugget zone utilisées pour les calculs sont fournies dans le chapitre 4 4.1.2.

Sur la base de ce calcul simplifié, le Friction Stir Processing induit dans notre cas des vitesses de déformation du matériau de 36 à 150 s⁻¹, Tableau 3.9. Peu de valeurs de vitesses de déformation pour des alliages de magnésium sont présentés dans la littérature. Néanmoins, les valeurs de deux auteurs peuvent être comparées. Les valeurs calculées sont notamment comprises dans les ordres de grandeur indiqués par Chang et al., entre 10⁰ et 10² s⁻¹, concernant un alliage AZ31 [138]. Une plage de valeurs similaires est trouvée par Ammouri et al. au cours de travaux de simulation sur un alliage de magnésium AZ31B [89]. Ces valeurs sont fortement dépendantes des mesures effectuées sur la zone modifiée, il est donc difficile de les comparer avec exactitude, mais elles permettent de donner un ordre de grandeur au paramètre de Zener-Hollomon.

Le paramètre de Zener-Hollomon permet de décrire la vitesse de déformation compensée par la température de travail, Z est défini selon la formule suivante :

Échantillons	Vitesse de rotation		L_e	$\dot{\varepsilon}$ (s ⁻¹)	Paramètre de Zener-Hollomon, Z (s ⁻¹)		Température(°C)
	r_e	Rm (rps)					
FSP-500	8,3	2,3	1,6	36	$1,8 \times 10^{13}$	330	
FSP-1300	21,7	2,5	1,6	104	$9,4 \times 10^{10}$	514	
FSP-2000	33,3	2,4	1,6	150	$1,5 \times 10^{11}$	514	

TABLEAU 3.9 – Estimations des vitesses de déformation et paramètres de Zener-Hollomon lors des différentes élaborations par FSP pour l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé

$$Z = \dot{\varepsilon} \times \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

où Q est l’énergie d’activation de l’autodiffusion du magnésium, R la constante des gaz parfaits et T la température. La température utilisée est la température maximale de la nugget zone, donc la température de la position nugget AS, Tableau 3.7. L’énergie d’activation définie pour la diffusion dans le réseau de magnésium est de 135 kJ/mol [139][140]. Les vitesses de déformation et les paramètres de Zener-Hollomon sont présentés dans le tableau 3.9. Les paramètres de Zener-Hollomon calculés correspondent également aux intervalles donnés par Chang et al. et Ammouri et al. [77][89]. Les paramètres de Zener-Hollomon des échantillons FSP-1300 et FSP-2000 sont similaires alors que celui du FSP-500 se différencie en étant plus élevé.

Déformation au cours de l’ECAP

L’estimation de la vitesse de déformation lors de l’ECAP est encore sujette à des discussions. Deux modèles géométriques pour calculer la vitesse de déformation moyenne ont néanmoins été développés :

— modèle de Kim et al. [141] : $\dot{\varepsilon} = \sqrt{2}W\varepsilon$

— modèle de Liu et al. [142] $\dot{\varepsilon} = 2\cos^2(\theta)W\varepsilon$

Avec $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}}[2\cot(\frac{\psi}{2} + \frac{\phi}{2}) + \psi\operatorname{cosec}(\frac{\psi}{2} + \frac{\phi}{2})]$, $W = \frac{v}{d\psi}$ et $\theta = \frac{\pi - \psi - \phi}{2}$

Dans ces deux modèles, $\dot{\varepsilon}$ représente la vitesse de déformation moyenne (s⁻¹), ε représente le taux de déformation, v représente la vitesse d’extrusion (mm.s⁻¹), d représente la largeur de la filière (mm), ϕ représente l’angle du canal d’extrusion, ψ représente l’angle de coin de la filière. Ces paramètres d’élaboration sont décrits dans la section 1.3.2 du chapitre 1.

Dans cette thèse l’angle de coin de la filière ψ est nul. Cependant, en pratique, au cours de la déformation un angle de coin se forme sur la pièce déformée car la pièce n’épouse pas parfaitement la géométrie de la filière. Cet angle est difficile à estimer, en effet il dépend de plusieurs paramètres, comme les forces de frictions dans la filière ou des

Angle de coin (°)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)		Z (s ⁻¹)		Température (°C)
	Modèle de Kim	Modèle de Liu	Modèle de Kim	Modèle de Liu	
$\psi = 5^\circ$	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$8,7 \times 10^{11}$	$6,7 \times 10^{11}$	280
$\psi = 12^\circ$	$6,5 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{11}$	$3,1 \times 10^{11}$	280

TABLEAU 3.10 – Estimations des vitesses de déformations et des paramètres de Zener-Hollomon lors de l'élaboration par ECAP pour l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé

paramètres dépendants du matériau utilisé. Pour estimer la vitesse de déformation lors des essais menés dans cette thèse, deux angles qui correspondent à des angles donnés dans la littérature sont utilisés. En simulant la déformation plastique lors de l'ECAP, Kim et al. rapportent des angles de coin de 5° et 12° , selon la taille du maillage, pour un échantillon parfaitement plastique [141]. Ces deux angles permettront d'estimer une plage de vitesses de déformation ayant lieu au cours de l'ECAP.

Les vitesses de déformation calculées sont présentées dans le tableau 3.10, avec le calcul des paramètres de Zener-Hollomon correspondants. Les vitesses de déformation sont comprises entre $5,5 \times 10^{-2}$ et $1,6 \times 10^{-1}$ s⁻¹ selon l'angle de coin.

Discussion

Les vitesses de déformation estimées pour les deux procédés sont assez différentes. En effet, l'ECAP présente des vitesses de déformations de 200 à 3000 fois inférieures à celles du FSP. Les hautes vitesses de déformation du FSP pourraient avoir un impact significatif sur la phase Mg₂Ca. Dans les deux cas, les vitesses de déformation élevées doivent induire une recristallisation dynamique au cours du procédé.

Les températures au cours des deux traitements sont également différentes. La température atteinte lors du procédé FSP varie sur une plage de 330°C à 514°C alors que la température fixée pour l'ECAP est de 280°C . Cette différence pourrait mener à des différences dans la taille de grains des microstructures développées. Cependant, les essais FSP-1300 et FSP-2000 et les essais ECAP ont un paramètre de Zener-Hollomon assez similaires (10^{11} s⁻¹), notamment avec une estimation d'angle de coin de 12° . Or, un lien entre le paramètre de Zener-Hollomon et la taille des grains recristallisés est souvent établie dans la littérature. En effet, Watanabe et al. ont établi un modèle permettant d'estimer la taille des grains recristallisés en fonction du paramètre de Zener-Hollomon sur deux alliages de magnésium, AZ31 et AZ61 [143]. Ce modèle prend en compte la taille de grains initiale, avant déformation. Chang et al. déterminent un modèle différent, lors d'élaboration par FSP sur un alliage AZ31 [77]. Dans ce modèle, la taille de grains initiale

n'est pas prise en compte. C'est également le cas dans la relation établie par Wang et al. sur un alliage AZ31 lors d'extrusion à chaud [144]. Tous ces auteurs s'accordent sur le fait qu'une augmentation du paramètre de Zener-Hollomon entraîne une diminution de la taille des grains recristallisés. Ce constat est également partagé à la suite de tests de compression [145][146]. Les grains recristallisés développés par ECAP et pour les plaques FSP-1300 et FSP-2000 pourraient donc avoir une taille similaire. D'après ces modèles, un paramètre de Zener-Hollomon plus élevé générerait des grains plus fins. Un affinement des grains pour l'échantillon FSP-500 peut donc être envisagé, si la recristallisation est activée.

Les deux procédés pourraient en revanche avoir des impacts différents sur la seconde phase. En effet, la seconde phase présente dans l'alliage homogénéisé, distribuée en cha-pelets de particules rappelant le réseau eutectique de l'alliage brut de fonderie, pourrait être affectée par les vitesses de déformation très importantes du FSP.

Conclusion des traitements thermomécaniques

Deux procédés thermomécaniques, le Friction Stir Processing et l'Equal Channel Angular Pressing, ont permis de développer avec succès des échantillons qui peuvent être caractérisés. Les différences de conditions d'élaboration lors du FSP permettent de faire varier des caractéristiques microstructurales différentes en fonction des échantillons. L'ECAP permet une élaboration avec une vitesse de déformation et une température plus basse, ce qui apporte également des changements microstructuraux particuliers. Le tableau 3.11 récapitule les conditions d'élaboration de ces essais.

Une comparaison entre les conditions d'élaboration est effectuée grâce au paramètre de Zener-Hollomon. D'après cette comparaison, l'échantillon FSP-500 semble se démarquer particulièrement des autres échantillons.

Les microstructures de ces quatre types d'échantillons sont étudiées et comparées avec le matériau de référence dans le prochain chapitre ; des différences de microstructure importantes y sont bien constatées. Il sera important de localiser avec précision la zone de chaque caractérisation car les deux procédés développent des microstructures hétérogènes avec des zones non exploitables.

La transformation microstructurale est un moyen efficace pour modifier le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca. Cela a notamment été étudié dans la littérature par Jay [4], Seong et al. [71] et Parfenov et al. [66]. Les microstructures variées, générées par les traitements thermomécaniques, influencent le comportement électrochimique ; les relations entre les paramètres microstructuraux et les propriétés de dégradation sont discutées dans le chapitre 5.

Echantillon	Traitements thermomécaniques	Conditions d'élaboration	Paramètre de Zener-Hollomon (s^{-1})
ECAP	ECAP	8 passes route B _A , 280°C	10^{11}
FSP-500	FSP	$v = 80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $\omega = 500 \text{ rpm}$	$1,8 \times 10^{13}$
FSP-1300	FSP	$v = 80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $\omega = 1300 \text{ rpm}$	$9,4 \times 10^{10}$
FSP-2000	FSP	$v = 80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $\omega = 2000 \text{ rpm}$	$1,5 \times 10^{11}$

TABLEAU 3.11 – Récapitulatif des matériaux disponibles pour les caractérisations microstructurales et électrochimiques

Chapitre 4

Évolutions microstructurales

Contents

4.1 Développement de microstructures par Friction Stir Processing	101
4.1.1 Définition des zones d'intérêt et positions des caractérisations	101
4.1.2 Influence des paramètres procédés sur la taille des zones développées	103
4.1.3 Homogénéité de la microstructure dans la longueur d'une plaque	106
4.2 Définition des zones d'intérêt pour les microstructures développées par Equal Channel Angular Pressing	108
4.3 Caractérisations des microstructures	109
4.3.1 Rappel de la microstructure initiale : alliage Mg-2%Ca homogénéisé	109
4.3.2 Phase Mg ₂ Ca	110
4.3.2.1 FSP-500	110
4.3.2.2 FSP-2000	111
4.3.2.3 FSP-1300	113
4.3.2.4 ECAP	116
4.3.2.5 Conclusion	116
4.3.3 Taille de grains	117
4.3.3.1 FSP-500	118
4.3.3.2 FSP-2000	120
4.3.3.3 FSP-1300	122
4.3.3.4 ECAP	125
4.3.3.5 Conclusion	125
4.3.3.6 Étude de la densité de dislocations	126
4.3.4 Évolution de la texture	128
4.3.4.1 FSP-500	128

4.3.4.2	FSP-2000	129
4.3.4.3	FSP-1300	130
4.3.4.4	ECAP	131
4.3.4.5	Conclusion	132
4.4	Modification de la microstructure par traitements thermo-	
	mécaniques	133
4.4.1	Recristallisation de l'alliage Mg-2%Ca	133
4.4.1.1	Recristallisation des microstructures FSP	135
4.4.1.2	Recristallisation de la microstructure ECAP	145
4.4.2	Texture cristallographique après FSP	146
4.4.3	Texture cristallographique après ECAP	155
	Conclusion	157

L'objectif du Friction Stir Processing (FSP) est de générer des microstructures variées afin d'étudier leur influence sur les propriétés électrochimiques. L'Equal Channel Angular Pressing (ECAP) apporte également une possibilité de modification de la microstructure supplémentaire. Différents paramètres microstructuraux peuvent être modifiés avec ces deux traitements thermomécaniques. Les paramètres étudiés seront la taille et la distribution des particules de seconde phase Mg_2Ca , la taille de grains et la texture cristallographique. Ces paramètres microstructuraux ont été identifiés comme influant sur le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca. La distribution et la taille des particules de Mg_2Ca semblent notamment être des paramètres de première influence sur la dégradabilité de l'alliage Mg-2%Ca [4][71].

Les microstructures développées doivent être homogènes sur une zone suffisamment grande pour pouvoir être caractérisées électrochimiquement. Une largeur de 5 mm et une épaisseur de 2 mm au minimum sont requises sur les zones souhaitées afin de mener les essais électrochimiques.

Ce chapitre présente la caractérisation des différents paramètres microstructuraux variant en fonction des paramètres procédés du FSP et de l'ECAP. Différents scénarios de transformations microstructurales sont ensuite discutés à l'aide des résultats et des hypothèses présentées dans la littérature. Enfin, des microstructures "types" sont sélectionnées pour caractériser leurs propriétés électrochimiques et leurs vitesses de dégradation. Ces caractérisations permettront d'associer le comportement en corrosion de l'alliage Mg-2%Ca avec les paramètres microstructuraux. Les caractérisations électrochimiques sont présentées dans le chapitre 5.

4.1 Développement de microstructures par Friction Stir Processing

4.1.1 Définition des zones d'intérêt et positions des caractérisations

La nugget zone est la zone principale et caractéristique des échantillons développés par Friction Stir Processing. C'est la zone qui subit les déformations et les températures les plus importantes ; la microstructure y est donc particulièrement modifiée. Il est important de repérer la nugget zone afin d'y mener les différentes caractérisations. En effet, les zones adjacentes à la nugget zone sont des zones de transition, où la microstructure peut être hétérogène et différente de la nugget zone. Les zones de transitions, TMAZ, sont présentées afin d'aider à la compréhension de certains mécanismes de développement microstructuraux. Les caractérisations électrochimiques se situent dans les nugget zones.

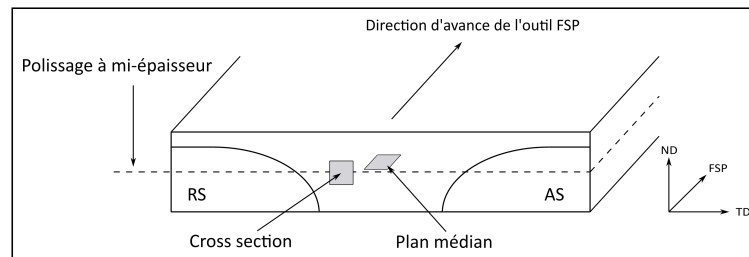


FIGURE 4.1 – Schéma représentant une coupe transversale de la plaque FSP ainsi que les orientations des zones caractérisées

Les microstructures sont présentées selon une coupe transversale de la plaque, la surface observée est dite *cross section* ; la direction d'avance de l'outil FSP, nommée FSP, est donc normale à la surface étudiée. Cette direction est la direction usuelle de caractérisation pour les plaques développées par FSP et permet donc de se comparer aux caractérisations rapportées dans la littérature. De plus, lors de ce chapitre, des caractérisations sur le *plan médian* sont effectuées. Ce plan est défini par la direction FSP et la direction transversale à la plaque TD. Il est donc parallèle à la surface supérieure de la plaque mais se situe à mi-épaisseur. Pour cela, l'échantillon est poli jusqu'à mi-épaisseur afin d'étudier le coeur de la plaque et de la nugget zone. Les directions d'analyses pour les échantillons FSP sont présentées sur la figure 4.1.

La microstructure peut varier, légèrement ou fortement selon les conditions dans la largeur de la plaque, direction TD. En effet, la température et le flux de matière sont différents entre le côté AS et le côté RS de la plaque. Cela a été vérifié par des mesures de température réalisées à différentes positions dans la largeur de la plaque lors du passage de l'outil FSP : le côté AS de la nugget zone est plus chaud que le côté RS, comme cela a été présenté pour les différents échantillons dans le chapitre 3. Ainsi certaines caractérisations sont effectuées à différentes positions dans la largeur de la plaque pour étudier les différences de microstructure qui pourraient être présentes. Ces positions sont repérées dans des zones singulières. Les dimensions des zones peuvent légèrement différer selon les échantillons. Ces zones sont la TMAZ (zone 1), la nugget zone côté RS (zone 2) et la nugget zone côté AS (zone 3), Figure 4.2 et Tableau 4.1 ; elles pourront être mises en relation avec les positions auxquelles ont été mesurées les températures.

En plus de la variation de microstructure dans la largeur de la plaque, une variation de microstructure dans l'épaisseur est également rapportée. Vargas et al. rapportent une différence de taille de gains et de répartition des particules de seconde phase dans l'épaisseur de plaque FSP d'un alliage ZKX50 [101]. Ces différences de microstructures entraînent des différences de micro-dureté d'environ 30 HV. La différence de taille de grains observée dans l'épaisseur est étudiée par Patel et al. sur un alliage AZ31. Une différence de taille de grains est observée avec des grains plus gros dans la partie supérieure de la plaque et des

grains plus fins dans la partie inférieure. Cette différence de taille de grains est expliquée par la chaleur introduite dans le matériau au cours du FSP et la différence thermique entre la surface supérieure et inférieure. En effet, cette différence de taille de grains est accentuée lorsque la plaque support en acier est remplacée par une plaque en cuivre ; la température peut alors diffuser dans le support et un refroidissement plus rapidement a lieu dans la partie inférieure de la plaque. Lorsque le support est peu conducteur thermiquement, la différence de taille de grains est assez faible, de 4,98 à 4,12 μm pour une plaque d'une épaisseur de 6,35 mm.

Les différences de microstructures de l'alliage Mg-2%Ca dans l'épaisseur ne sont pas étudiées dans cette thèse. Néanmoins, afin de s'affranchir d'une éventuelle variation de microstructure entre les plaques, toutes les caractérisations sont effectuées à mi-épaisseur.

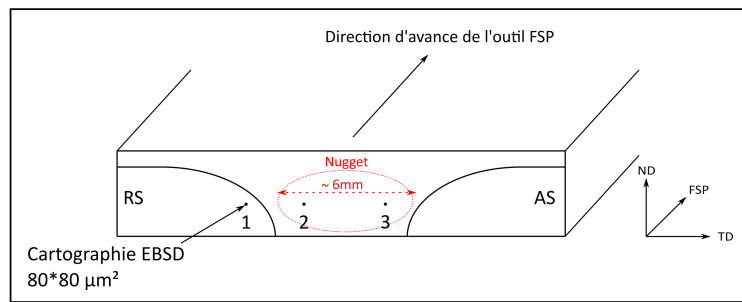


FIGURE 4.2 – Schéma des positions de caractérisation des échantillons développés par FSP associées au tableau 4.1

Numéro de la position	Zone étudiée
1	TMAZ
2	Nugget RS
3	Nugget AS

TABLEAU 4.1 – Positionnement des différentes caractérisations dans la largeur de la plaque sur la figure 4.2. Les numéros servent à identifier les zones sur le schéma, les noms des zones seront utilisés dans le manuscrit.

4.1.2 Influence des paramètres procédés sur la taille des zones développées

La distribution et la taille des particules de la phase Mg_2Ca sont des paramètres microstructuraux de premier ordre pour le Mg-2%Ca. Lors du malaxage produit par la rotation et l'avance de l'outil, cette phase subit des modifications visibles dans la nugget zone. La taille de la nugget zone est donc définie par la distribution de la seconde phase. De plus, c'est un paramètre identifiable au microscope optique, qui est donc plus facile à

mettre en œuvre que d'autres caractérisations, même si la limite nugget zone/TMAZ est parfois complexe à distinguer avec précision.

La taille de la nugget zone ne varie pas avec l'augmentation de la vitesse de rotation, Tableau 4.2. Elle est similaire pour tous les échantillons quels que soient les paramètres procédés utilisés. Cette tendance est observée par Mallmann sur du magnésium pur ainsi que sur du magnésium pur avec ajout de particules de Y_2O_3 pour des vitesses de rotation de 1000 et 1500 rpm et des vitesses d'avance de 300 et 500 $mm.min^{-1}$ [3]. Selon Reynolds et al., la taille et la morphologie de la zone modifiée est fortement dépendante de la taille et de la forme de l'outil [147]. De plus, pour Reynold et al., la largeur de la nugget zone est légèrement plus grande que le diamètre du pion. Cela correspond aux mesures réalisées dans cette thèse : la nugget zone a une largeur d'environ 6 mm, pour un pion de 4 mm de diamètre, Figure 4.3. Toutes les plaques sont développées avec le même outil ; ce dernier n'influence donc pas la taille de la nugget zone.

Des travaux menés par Ma et al. sur un alliage d'aluminium A356, montrent que la forme de la nugget zone pourrait évoluer en fonction de la vitesse de rotation [148]. Cependant, ces variations de forme ne sont pas constatées sur l'alliage Mg-2%Ca.

Dans cette étude, l'outil modifie la plaque sur toute son épaisseur, la profondeur de la nugget zone ne peut pas varier. C'est en accord avec les valeurs mesurées : la profondeur de 2,1 mm correspond à la longueur du pion, 2,3 mm, diminuée d'une zone influencée fortement par l'épaulement proche de la surface supérieure. Cette zone de l'ordre de 200 μm est identifiable au dessus de la nugget zone sur la figure 4.3 car la microstructure est très différente du coeur de la plaque ; les particules de Mg_2Ca ne sont pas visibles au microscope optique dans cette zone.

La microstructure dans la nugget zone peut cependant être hétérogène à certaines vitesses de rotation. La nugget zone décrite comme ayant une forme d'oignon dans la littérature [72], avec des bandes de quelques dizaines de microns formant des couches successives, est bien visible sur les échantillons FSP-500, Figures 4.3 a).

À une vitesse de 1300 rpm, des hétérogénéités sont également observées dans la nugget zone. Une différence de taille et de répartition des particules Mg_2Ca est visible sur une bande de quelques centaines de microns du côté AS de la nugget zone, Figure 4.3 b). Cette bande présentant une microstructure différente de la majorité de la nugget zone n'est pas assez grande pour y mener des caractérisations électrochimiques. Cette bande sera exclue de la microstructure de l'échantillon FSP-1300 afin que la microstructure caractérisée dans cette thèse soit homogène. Cependant, cette zone peut permettre de comprendre les transformations microstructurales au cours du FSP en analysant la taille et la morphologie des particules ainsi que la taille de grains ou la texture cristallographique. Cette différence de microstructure dans la nugget zone est étudiée précisément dans la section 4.3.2.3.

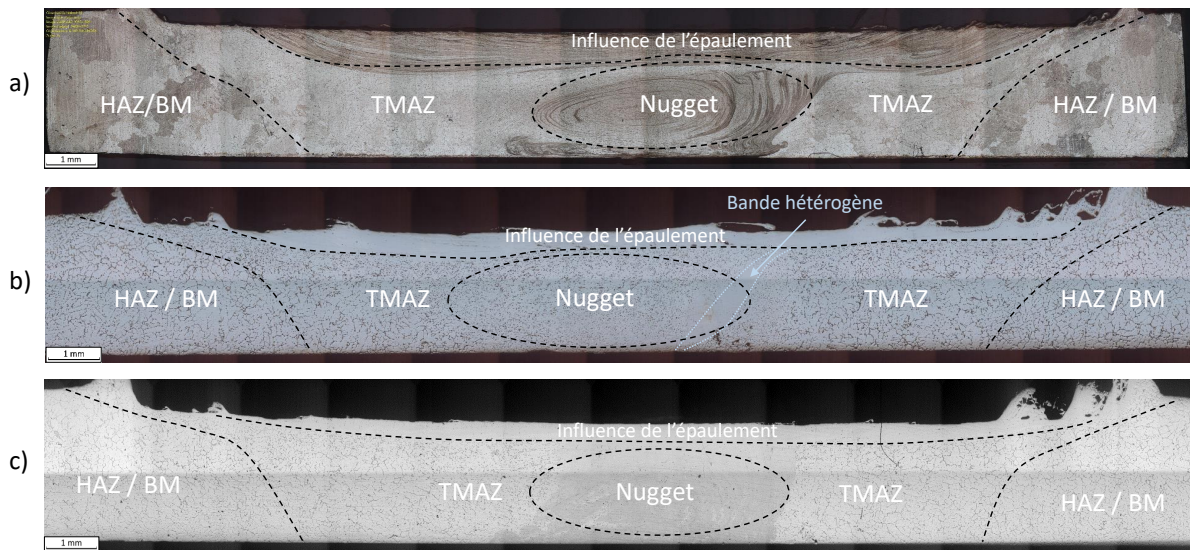


FIGURE 4.3 – Macrographies de cross section des plaques a) FSP-500 une passe après attaque au Nital 5% b) FSP-1300 c) FSP-2000

Échantillons	Largeur maximum de la nugget zone (mm)	Profondeur de la nugget zone (mm)
FSP-500	5,8	2,1
FSP-1300	6,4	2,1
FSP-2000	6	2,1

TABLEAU 4.2 – Tailles des nugget zones des différents échantillons mesurées sur les microscopies optiques présentées sur la figure 4.3

Les nugget zones déterminées grâce à la population de seconde phase sont confirmées par l'étude de la micro-dureté. Les cartographies de micro-dureté des plaques FSP-500, FSP-1300 et FSP-2000 sont présentées sur la figure 4.4. Ces caractérisations ont été effectuées dans la cross section des plaques.

La dureté mesurée pour l'alliage homogénéisé est de $45 \pm 3,4$ HV. Cette valeur correspond aux duretés mesurées pour les plaques FSP-500, FSP-1300 et FSP-2000 dans les zones non affectées par le FSP. Pour la plaque FSP-500, la nugget zone présente une dureté supérieure au reste de la plaque avec une dureté moyenne de 64 ± 2 HV. Cette zone plus dure a des dimensions similaires à la nugget zone identifiée grâce aux particules Mg_2Ca . Une influence de l'épauement est également identifiée, le matériau étant plus dur sur une largeur d'environ 16 mm adjacente à la surface supérieure. Dans la plaque FSP-1300, il est possible de distinguer la bande hétérogène observée par microscopie optique. En effet, une bande plus dure, en jaune sur la figure 4.4 b), est observée côté AS ; dans cette zone la dureté est d'environ 70 HV. La nugget zone côté RS a une dureté moyenne de $59 \pm 4,1$ HV. L'influence de l'épauement est également particulièrement visible avec des valeurs

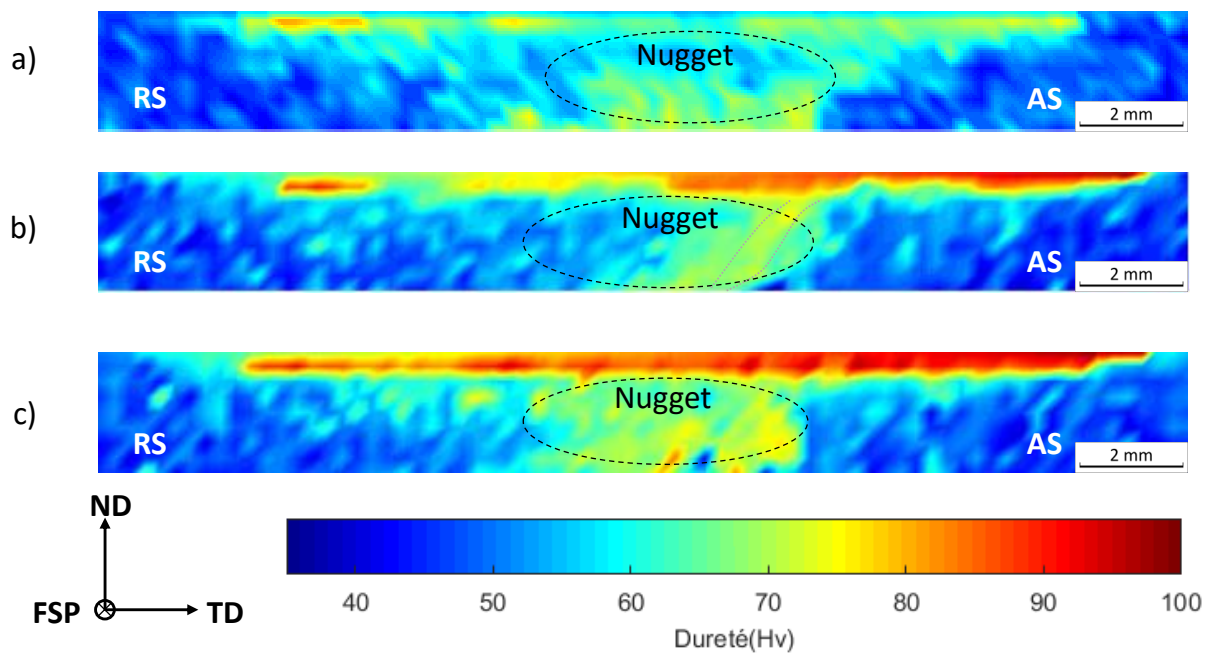


FIGURE 4.4 – Cartographies de micro-dureté des échantillons dans la *cross section* a) FSP-500 b) FSP-1300 c) FSP-2000

de dureté proches de 100 HV sous l'épaulement côté AS. La nugget zone de la plaque FSP-2000 est également identifiable avec des dimensions similaires à celle mesurée par microscopie optique. Dans cette zone, la dureté est plus élevée avec une valeur moyenne de $70 \pm 2,8$ HV. Peu de différences sont constatées dans l'épaisseur de la nugget zone. La zone sous l'épaulement présente également un durcissement très important puisque toute la zone a une dureté proche de 100 HV.

Il est clair que le Friction Stir Processing permet une modification de certaines propriétés mécaniques dans les zones affectées.

4.1.3 Homogénéité de la microstructure dans la longueur d'une plaque

Afin de faciliter l'interprétation des caractérisations électrochimiques, il est nécessaire de s'assurer de l'homogénéité de la microstructure dans la longueur de la plaque. Les efforts et couples mesurés au cours du FSP, présentés dans la section 3.1.2.2 du chapitre 3, sont constants au cours du procédé dans la longueur de la plaque. Une homogénéité microstructurale est donc attendue. Le paramètre microstructural étudié pour vérifier l'homogénéité est la phase Mg_2Ca de manière qualitative (distribution et morphologie des particules).

Pour ce faire, une plaque FSP-500 est découpée à trois positions différentes dans la longueur. Une découpe est effectuée à 15 mm du début de la course de l'outil, une autre

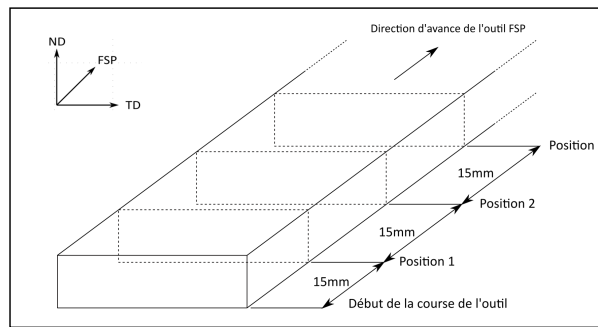


FIGURE 4.5 – Schéma de prélèvements des échantillons pour la vérification d'homogénéité microstructurale dans la longueur d'une plaque FSP

à 30 mm et enfin une troisième à 45 mm comme présenté sur la Figure 4.5.

Les micrographies obtenues à ces différentes positions sont présentées sur la figure 4.6. Les particules de seconde phase sont réparties de manière homogène et ont une taille comprise entre 5 et 20 μm . Les fractions surfaciques des particules Mg_2Ca mesurées pour ces positions sont respectivement de 5,8%, 5,4% et 5,7% et les tailles moyennes des particules sont respectivement de 7,6 μm , 8,2 μm et 7,1 μm . Aucun écart significatif n'est observé entre les différentes positions.

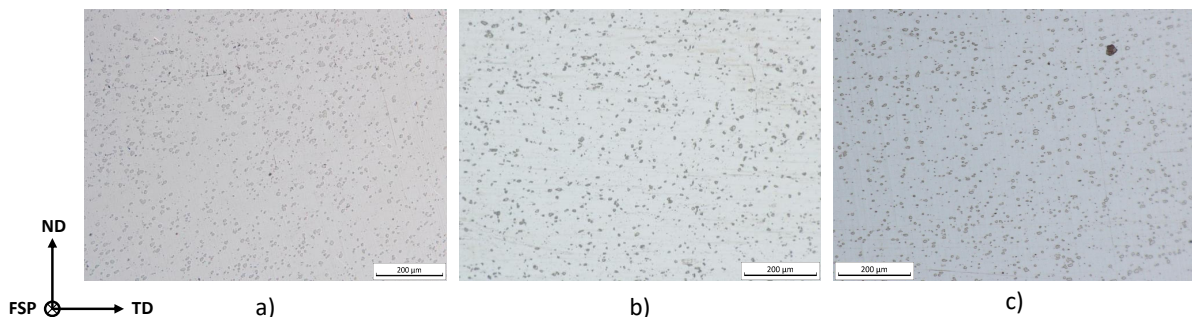


FIGURE 4.6 – Micrographies de la nugget zone centre d'un échantillon FSP-500 - cross section a) position 1 ; b) position 2 ; c) position 3

La répartition et la taille des particules de seconde phase varient peu dans la longueur de la plaque, qui peut donc être considérée comme homogène.

Les échantillons pourront donc être prélevés dans la longueur de la plaque, peu importe la position et être considérés comme représentatifs de la plaque. Cependant, comme vu à la section 4.1.1, les positions des zones à caractériser dans la largeur et l'épaisseur doivent, elles, être repérées avec précision.

4.2 Définition des zones d'intérêt pour les microstructures développées par Equal Channel Angular Pressing

Après élaboration par Equal Channel Angular Pressing, seulement une partie de l'échantillon est considérée comme *zone utile*. Il faut donc prélever les échantillons à caractériser dans cette zone utile. Le logiciel ECAE3D aide à identifier cette zone, section 3.2.4 du chapitre 3. Ce logiciel, développé par Dupuy, permet de déterminer le volume utile de l'échantillon selon ses dimensions, la route utilisée et le nombre de passes [107]. Les échantillons sont donc découpés suivant les indications suivantes : les parties avant et arrière de l'échantillon sont découpées sur 10 mm chacune ; le haut et le bas de l'échantillon sont également découpés sur 1 mm. Ces morceaux ne seront pas étudiés. La zone prélevée est représentée sur la Figure 4.7.

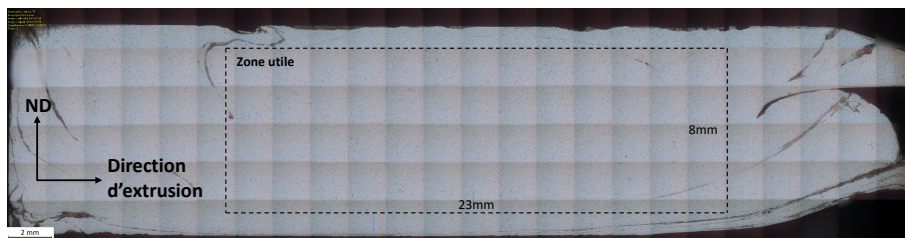


FIGURE 4.7 – Macrographie d'une coupe transversale d'un échantillon ECAP avec la représentation de la zone utile pour les caractérisations

Les caractérisations microstructurales et électrochimiques sont effectuées dans la direction d'extrusion du lingot, Figure 4.8. Les zones caractérisées microstructuralement et électrochimiquement sont positionnées au centre du lingot. Comme pour le FSP, les cartographies EBSD ne permettent pas de caractériser toute la surface étudiée électrochimiquement, mais la caractérisation par microscopie optique permet de s'assurer d'une homogénéité sur la surface caractérisée.

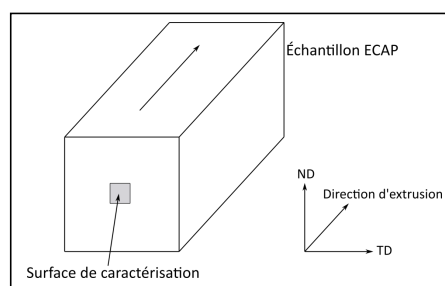


FIGURE 4.8 – Schéma d'un échantillon ECAP représentant l'orientation des caractérisations réalisées et indiquant les différentes directions utilisées au cours du manuscrit

4.3 Caractérisations des microstructures

Dans cette section, les paramètres microstructuraux déterminés comme influant sur le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca sont étudiés pour les différents paramètres procédés. Dans un premier temps, la phase Mg_2Ca est caractérisée, puis la taille de grains et enfin la texture des différentes microstructures sont rapportées.

4.3.1 Rappel de la microstructure initiale : alliage Mg-2%Ca homogénéisé

L'alliage initial, Mg-2%Ca homogénéisé à 315°C pendant 5 heures puis à 515°C pendant 24 heures, présente une matrice de magnésium, avec une taille de grains d'environ 1 mm et des particules de Mg_2Ca d'une taille moyenne de 8,4 μm , Figure 4.9. Ces particules sont réparties en chapelets discontinus, rappelant le réseau eutectique de l'alliage brut de fonderie, et représentent $5,6 \pm 1,1$ % de la surface. Deux types de particules ont été identifiées, des particules grossières et circulaires, représentant 4,9 % de la surface et des particules fines et aciculaires représentant 0,7% de la surface de l'échantillon.

Si l'on fait l'hypothèse que tout le calcium disponible dans l'alliage Mg-2%Ca se retrouve sous forme de Mg_2Ca , cela correspond à environ 5% de particules. Cela conforte donc la faible solubilité du calcium dans le magnésium.

Afin de quantifier la distribution spatiale des particules Mg_2Ca , le nombre de particules dans un rayon de 50 μm autour de chaque particule a été compté. Dans l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, le nombre moyen de particules dans un rayon de 50 μm autour d'une particule est de $6,4 \pm 2,4$. Cette mesure permettra de comparer la distribution des particules Mg_2Ca avec les autres échantillons.

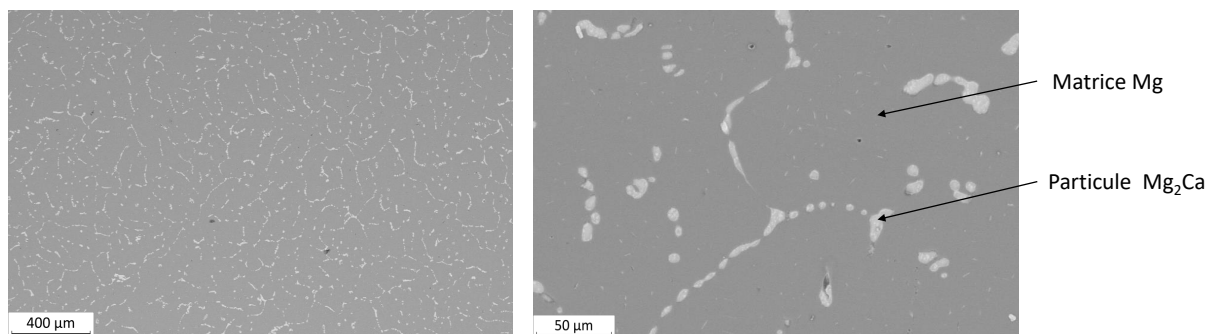


FIGURE 4.9 – Micrographies des particules Mg_2Ca en chapelets dans l'alliage homogénéisé, Mg-2%Ca homogénéisé - MEB BSE

4.3.2 Phase Mg_2Ca

L'alliage $Mg-2\%Ca$ est un alliage biphasé, dont la seconde phase, Mg_2Ca , semble jouer un rôle important dans son comportement électrochimique. En effet, la continuité ou non du réseau de seconde phase, ainsi que la taille des particules, pourraient modifier la propagation de la corrosion. Ces aspects rapportés par Seong et al. [71], Parfenov et al. [66] et Jay [4], sont traités dans la section 5.3.1 du chapitre 5. Il convient donc d'étudier la distribution, la taille et la morphologie des particules Mg_2Ca .

4.3.2.1 FSP-500

À la suite du traitement FSP à une vitesse de rotation de l'outil de 500 rpm, le squelette de particules de Mg_2Ca est dispersé, Figure 4.10. Les particules sont réparties de manière homogène dans la nugget zone. Deux types de population de particules sont identifiables : des particules grossières présentant une taille moyenne de $7,3 \mu m$ et des particules fines inférieures à $1 \mu m$ de forme aciculaire, Figure 4.11.

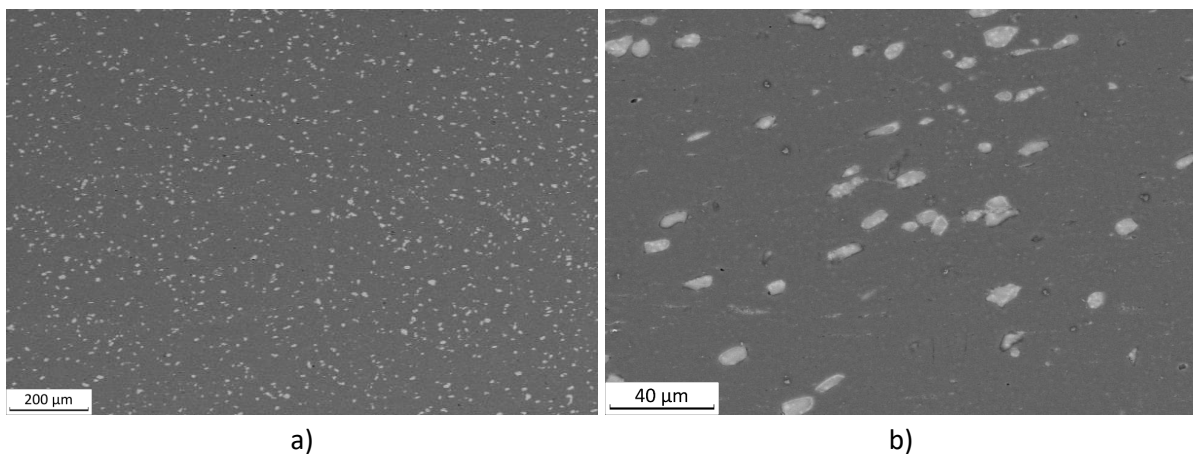


FIGURE 4.10 – Micrographies de la distribution des particules Mg_2Ca dans la nugget zone centre pour l'échantillon FSP-500 une passe, cross section a) vue globale de la nugget zone ; b) particules Mg_2Ca de la nugget zone - MEB BSE

La fraction surfacique totale des particules de Mg_2Ca est de 5,3% dont 4,9% de particules grossières. Ces mesures sont donc similaires à celles de l'alliage homogénéisé tant sur la fraction surfacique que sur la taille moyenne des particules. Cependant la distribution spatiale des particules est différente, les chapelets de particules ne sont plus observés et les particules semblent distribuées dans la microstructure. Pour estimer cela, le nombre de particules Mg_2Ca dans un rayon de $50 \mu m$ autour d'une particule a été compté. Le nombre moyen de particules voisines à moins de $50 \mu m$ pour l'échantillon FSP-500 est de $13 \pm 2,7$, contre 6,4 pour l'alliage homogénéisé. Une particule Mg_2Ca dans l'échantillon FSP-500 a donc plus de particules voisines que dans l'alliage initial ; ce qui

peut suggérer une répartition plus homogène dans la microstructure des particules Mg_2Ca .

La fraction surfacique, la répartition ainsi que la taille des particules Mg_2Ca semblent donc indiquer que les particules de seconde phase n'ont pas été fragmentées mais dispersées au cours du FSP.

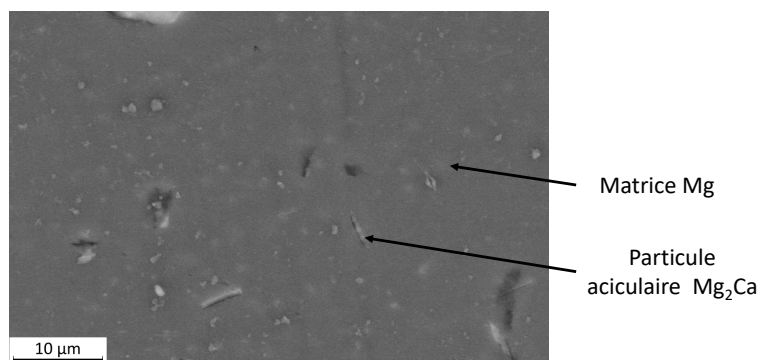


FIGURE 4.11 – Fines particules aciculaires de Mg_2Ca - MEB BSE

4.3.2.2 FSP-2000

Pour les plaques développées par FSP à une vitesse de rotation de 2000 rpm, les particules présentent une taille inférieure aux particules de l'alliage homogénéisé et de l'échantillon FSP-500. Cette différence de taille permet de distinguer très clairement la nugget zone de la TMAZ, Figure 4.12.

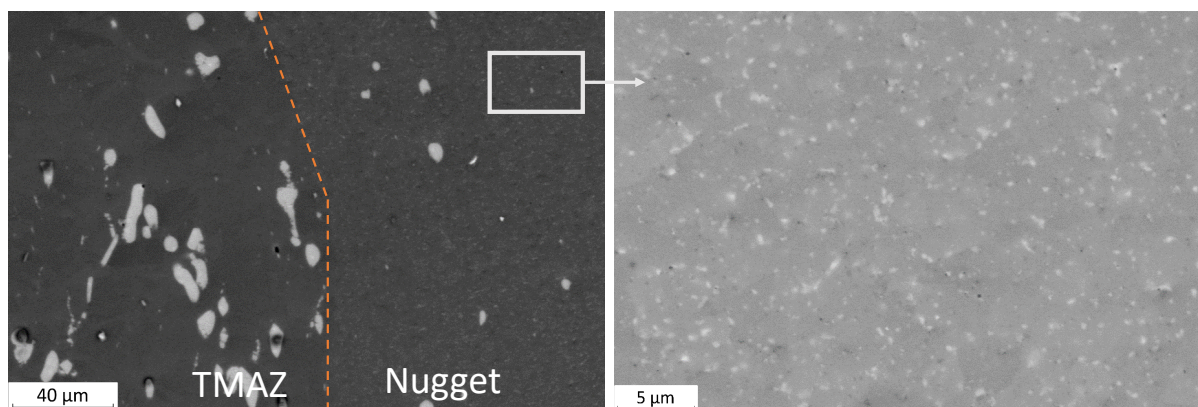


FIGURE 4.12 – Limite entre la TMAZ et la nugget zone pour un échantillon FSP-2000, cross section - MEB BSE

Dans la TMAZ les particules sont grossières, leur taille est identique à celles du $Mg-2\%Ca$ homogénéisé (une dizaine de microns). En revanche, dans la nugget zone, les particules de Mg_2Ca sont fines et réparties de manière homogène; cela est visible sur la micrographie de la nugget zone centre, Figure 4.13.

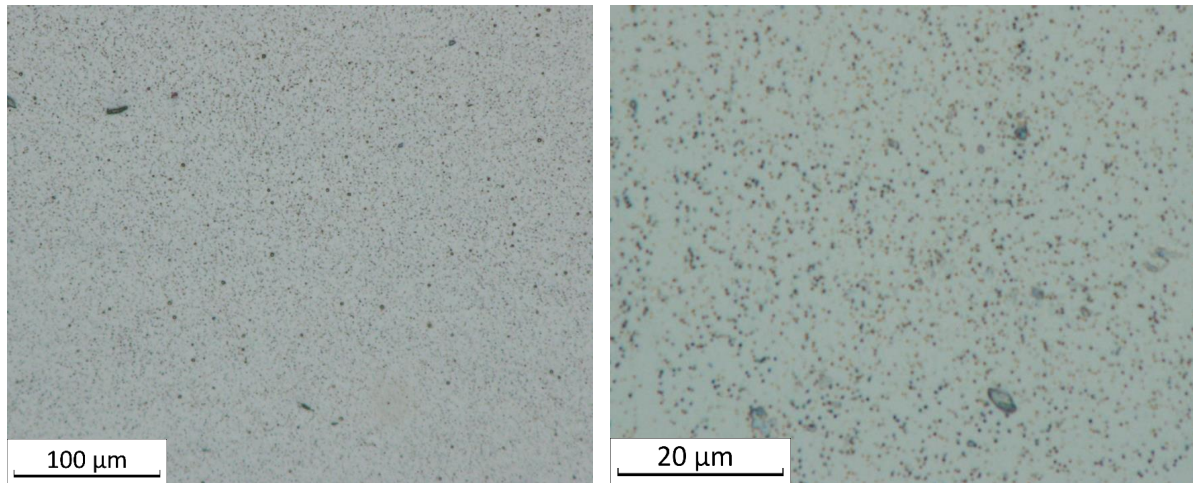


FIGURE 4.13 – Microscopies optiques de la nugget zone centre d'un échantillon FSP-2000 - cross section

Les images en microscopie électronique en transmission permettent d'estimer la taille et la morphologie des particules, Figure 4.14. Elles ont une forme circulaire, et sont différentes des particules de petite taille présentes dans l'alliage homogénéisé qui présentent une forme aciculaire. Ces particules Mg_2Ca aciculaires ne sont pas retrouvées dans la nugget zone de l'échantillon FSP-2000. Les particules de Mg_2Ca sont notamment présentes aux joints de grains du matériau ainsi qu'à l'intérieur des grains. Leur taille est comprise entre 50 et 500 nm. De plus quelques très rares particules d'une taille de 5 μm sont présentes dans la nugget zone et ont pu être observées au MEB. Leur taille moyenne mesurée est de 270 nm.

L'analyse de la fraction surfacique est plus délicate sur cet échantillon du fait de la taille des particules. En effet, les particules sont trop fines pour déterminer une taille moyenne grâce aux images MEB et les images MET ne permettent pas de caractériser suffisamment de particules pour avoir une image représentative. Cependant, grâce au volume observé par MET, au nombre de particules observées et à leur taille moyenne, il est possible d'estimer une fraction volumique. Le volume est estimé avec la surface observé multiplié par l'épaisseur de la lame (environ 100 nm). En prenant en compte les particules visibles, la fraction volumique mesurée est d'environ $5,5 \% \pm 1,3\%$. Cette valeur, à prendre avec précaution, est du même ordre de grandeur que les fractions de particules mesurées pour les microstructures FSP-500 et de l'alliage homogénéisé.

Le FSP a donc modifié de façon radicale à la fois la taille et la distribution spatiale des particules de Mg_2Ca . Cette évolution sera discutée dans la section 4.4.1 de ce chapitre.

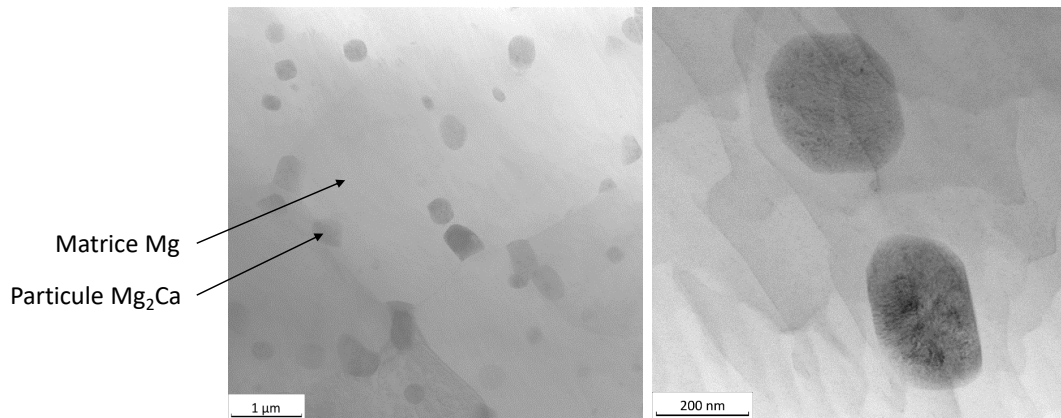


FIGURE 4.14 – Particules Mg_2Ca dans la nugget zone centre d'un échantillon FSP-2000 observées au MET afin de déterminer la taille des particules, cross section

4.3.2.3 FSP-1300

La nugget zone de l'échantillon FSP-1300 est hétérogène entre le côté AS et le côté RS, comme l'indique la Figure 4.3 b). La présentation de cet échantillon intervient après celle des échantillons FSP-500 et FSP-2000, car la nugget zone présente des similitudes rappelant ces deux échantillons.

La micrographie 4.15 est issue de la zone d'intérêt du FSP-1300, c'est-à-dire de la partie homogène de la nugget zone, à la position nugget RS. Cela n'inclut pas la bande de la nugget zone côté AS où la microstructure semble particulière, cette zone sera étudiée indépendamment. La figure 4.15 présente la microstructure de l'échantillon FSP-1300 observée au microscope optique.

La phase Mg_2Ca dans la nugget zone des échantillons FSP-1300 se présente sous forme de particules dispersées de manière homogène dans la microstructure. La distribution des particules Mg_2Ca est modifiée par rapport à celle de l'alliage homogénéisé.

Comme pour les plaques FSP-500, deux populations de particules de seconde phase sont identifiées. Des particules grossières, d'une taille comprise entre 5 et 20 μm , et des particules plus fines et aciculaires, inférieures à 1 μm . La taille moyenne des particules de Mg_2Ca est de 6 μm , légèrement inférieure à celles de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Ces particules avoisinent en moyenne $10 \pm 3,5$ particules dans un rayon de 50 μm . C'est supérieur au nombre de particules voisines pour l'alliage initial. La fraction surfacique de seconde phase mesurée pour l'échantillon FSP-1300 est de 5,5% dont 4,7% de particules grossières et 0,8% de particules aciculaires.

Les particules grossières sont vraisemblablement les particules présentes dans l'alliage homogénéisé qui ont été malaxées et distribuées dans la microstructure. La répartition et la taille des particules de seconde phase de la nugget zone RS et de la nugget zone centre du FSP-1300 ressemblent fortement à celles du FSP-500.

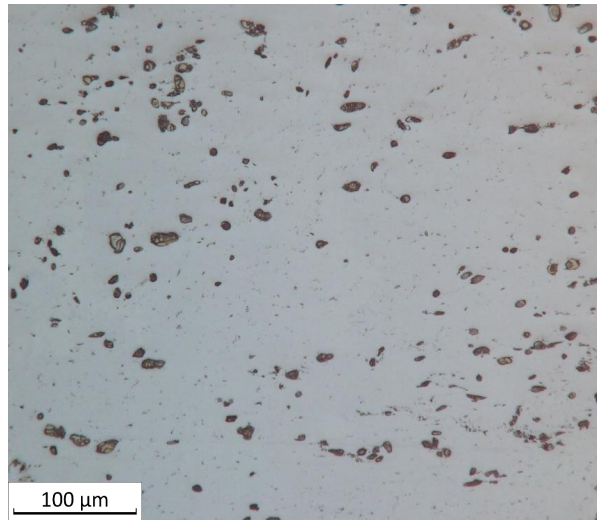


FIGURE 4.15 – Distribution des particules de Mg_2Ca dans la nugget zone centre d'un échantillon FSP-1300, cross section - microscope optique

Particularité de la bande côté AS

La nugget zone des échantillons FSP-1300 présente une hétérogénéité. Du côté AS de la nugget zone notamment, la répartition et la taille des particules Mg_2Ca est différente du centre et du côté RS. Cela s'observe sur la figure 4.3 de la section 4.1.2. Cette bande est observée au MEB sur la figure 4.16. De chaque côté de la bande, les particules Mg_2Ca grossières ont été attaquées et ont laissé des cavités. Or, dans la bande, il ne semble pas y avoir de cavités. Il y a pourtant bien des particules Mg_2Ca présentes dans cette zone comme cela est visible sur la figure 4.17 b). Les particules de seconde phase Mg_2Ca ont une taille inférieure à 1 μm alors que les autres particules sont d'une taille comprise entre 5 et 20 μm dans le reste de la nugget zone. La répartition et la taille des particules de Mg_2Ca est comparable à celles de l'échantillon FSP-2000. Cette zone de l'échantillon FSP-1300 n'a pas été étudiée au MET, il n'est donc pas possible d'avoir des informations plus précises sur la taille et la fraction surfacique de la seconde phase pour les comparer avec l'échantillon FSP-2000.

La nugget zone de l'échantillon FSP-1300 semble donc être une microstructure de transition entre les échantillons FSP-500 et FSP-2000. La nugget zone RS et centre correspond à une redistribution de particules Mg_2Ca similaire à l'échantillon FSP-500 alors que la nugget zone AS correspond à un affinement important des particules de Mg_2Ca similaire à l'échantillon FSP-2000.

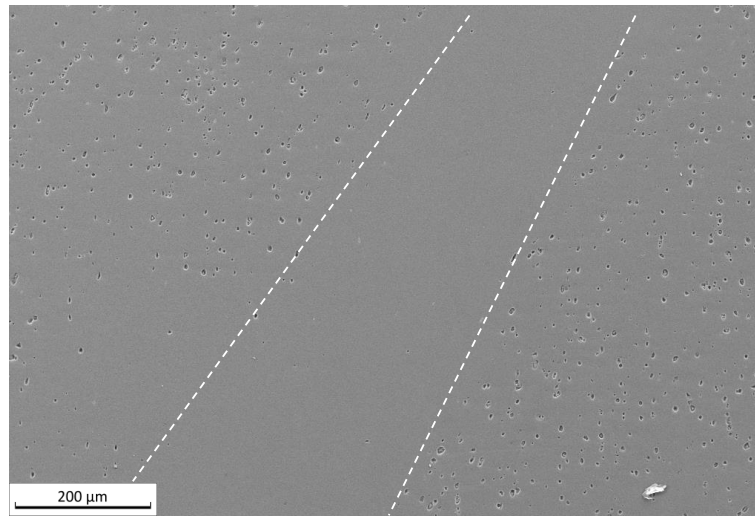


FIGURE 4.16 – Particularité du FSP-1300 avec une bande microstructuralement différente dans la nugget zone AS représentée par des bandes pointillées, cross section - MEB SE

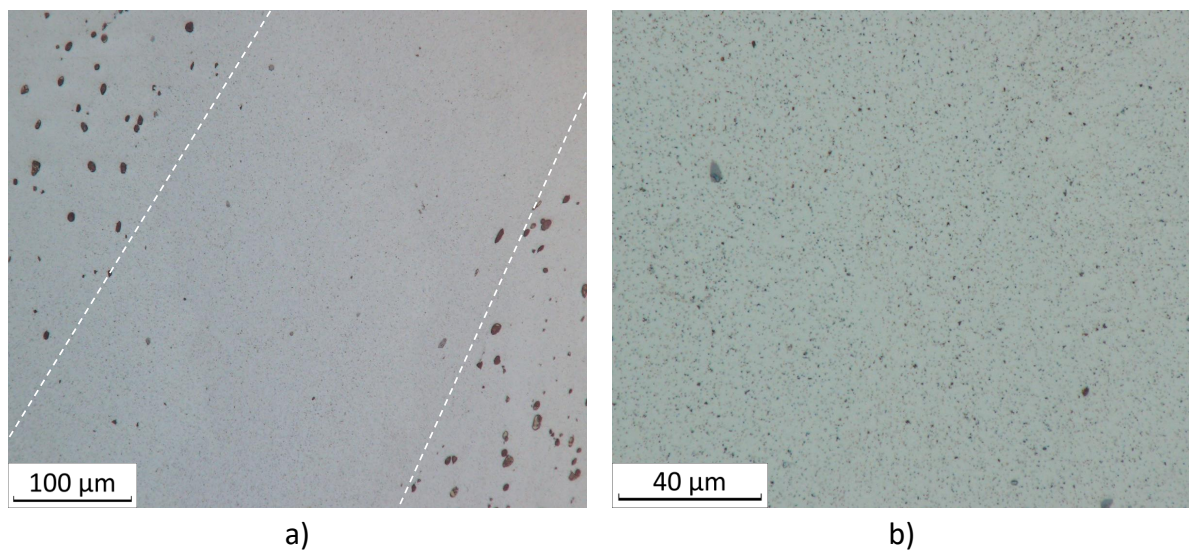


FIGURE 4.17 – a) Vue rapprochée de la différence de particules Mg_2Ca entre la microstructure de l'échantillon FSP-1300 et la bande hétérogène b) Microstructure de la bande avec des particules Mg_2Ca d'une taille inférieure à $1 \mu m$ - cross section, microscopie optique

4.3.2.4 ECAP

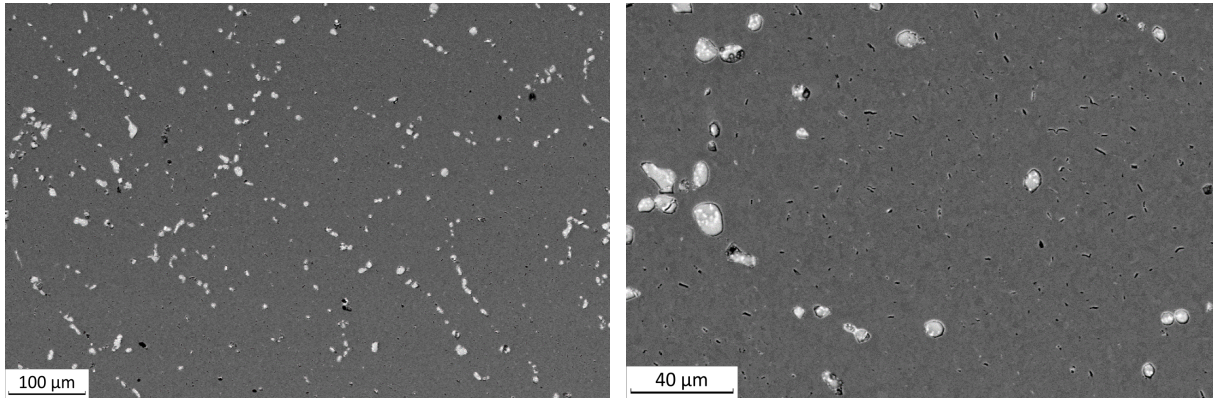


FIGURE 4.18 – Distribution des particules Mg_2Ca dans un échantillon Mg-2%Ca homogénéisé après ECAP - MEB

Après ECAP, l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente une distribution de seconde phase comparable à la distribution de l'alliage homogénéisé. En effet, le squelette de particules de Mg_2Ca présent dans l'alliage homogénéisé est dispersé et étiré, mais les particules ne sont pas réparties de manière homogène, Figure 4.18. Elles peuvent former des lignes, des chapelets ou des groupes de particules très proches, agglomérés. Le nombre de particules Mg_2Ca voisines dans un rayon de 50 μm est proche de celui de l'alliage homogénéisé avec $8 \pm 2,9$ particules. Comme dans l'alliage initial, cela peut signifier que certaines particules sont proche les unes des autres et qu'il y a également des zones pauvres en grosses particules Mg_2Ca .

Deux populations de particules de Mg_2Ca sont présentes après ECAP. La taille des particules n'a pas été modifiée, la taille moyenne des particules grossières est de 8,1 μm , très proche de la taille moyenne de l'alliage homogénéisé (8,4 μm). Les particules n'ont pas été fragmentées lors de ce traitement. La fraction surfacique est estimée à 5,6% dont 5,2% de particules grossières.

4.3.2.5 Conclusion

Les traitements thermomécaniques effectués, par FSP et ECAP, permettent de modifier la taille et la distribution de la seconde phase, comme synthétisé dans le tableau 4.3. En effet, pour les microstructures FSP-500, ECAP et la majeure partie de la nugget zone de l'échantillon FSP-1300, les particules de Mg_2Ca présentent la même taille et la même fraction surfacique que l'alliage initial mais une distribution spatiale différente. Dans ces échantillons, la seconde phase a été redistribuée au sein de la microstructure. La mesure du nombre de particules voisines indique que les particules sont réparties de manière plus

homogène pour les échantillons après FSP que dans l'alliage initial. Cela est confirmé par une analyse qualitative des micrographies où le pseudo-réseau de l'alliage homogénéisé, hérité de la microstructure brute de solidification, n'est plus présent dans les échantillons FSP-500 et FSP-1300.

Cependant, l'échantillon FSP-1300 présente une microstructure hétérogène dans la nugget zone. En effet, à la position nugget AS, la taille des particules de seconde phase a été grandement réduite. Cette morphologie de particule est retrouvée dans la nugget zone de l'échantillon FSP-2000, où une taille moyenne de particules de 270 nm est mesurée. Cette réduction de la taille de particules s'accompagne également d'une redistribution spatiale de la seconde phase. Dans cet échantillon et dans la nugget zone AS de l'échantillon FSP-1300, la seconde phase ne semble pas avoir été simplement redistribuée, elle a également été fragmentée.

Microstructures	Taille des particules grossières Mg ₂ Ca	Fraction surfacique - particules grossières	Fraction surfacique - particules aciculaires	Particules voisines
Homogénéisé	8,4 ± 2,6 μm	4,9%	0,7 %	6,4 ± 2,4
FSP-500	7,3 ± 3,4 μm	4,9%	0,4%	12,9 ± 2,7
FSP-1300 - RS/centre	6 ± 2,7 μm	4,7 %	0,8%	10 ± 3,5
FSP-1300 - AS	< 1 μm			
FSP-2000	270 ± 130 nm	5,5 %	0 %	
ECAP	8,1 ± 1,9 μm	5,2 %	0,4 %	8 ± 2,9

TABLEAU 4.3 – Caractérisations des particules Mg₂Ca pour les différentes conditions FSP et ECAP

4.3.3 Taille de grains

Compte-tenu des difficultés expérimentales pour mettre au point une attaque chimique qui permet de révéler de façon fiable les joints de grains, des cartographies EBSD ont été réalisées pour mesurer la taille de grains par méthode d'interception linéaire. Les textures issues de ces analyses sont présentées dans la section 4.3.4. Les zones qui n'ont pas pu être indexées correspondent aux zones sombres. Deux explications peuvent être apportées :

- le pointé est fait sur une particule de Mg₂Ca, alors la zone a une taille et une forme correspondant à une particule dans l'échantillon observé. Cela peut se vérifier en superposant la cartographie EBSD avec une image MEB de la zone cartographiée, Figure 4.19.

- une impossibilité d'indexation liée à la superposition de plusieurs diagrammes de Kikuchi ; cela peut indiquer des zones avec des grains de taille inférieure à la paire d'interaction.

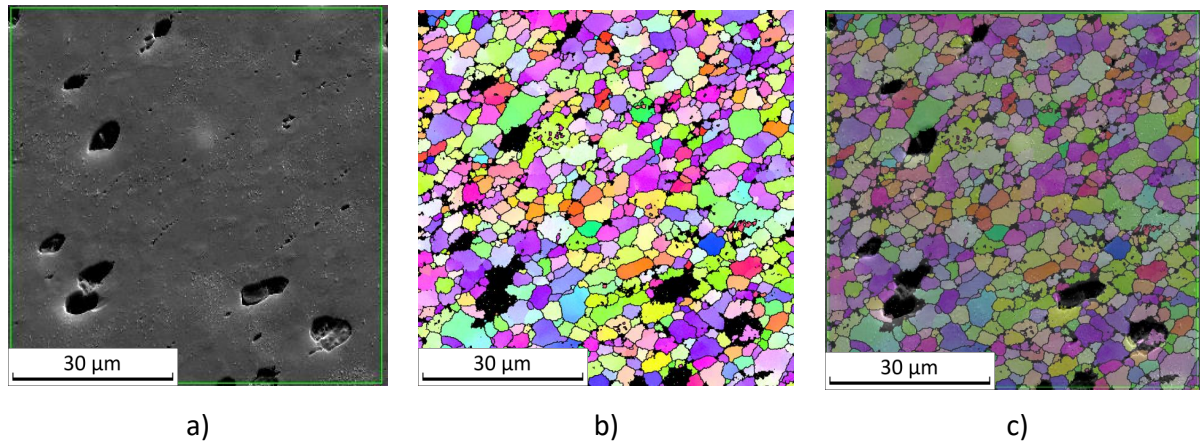


FIGURE 4.19 – Correspondance entre la microstructure de la zone étudiée vue au MEB et la cartographie EBSD. Ces caractérisations proviennent de la position nugget AS de la microstructure FSP-500. a) Image MEB de la zone cartographiée b) cartographie EBSD c) superposition des deux images

Parfois, des grains présents sous une particule de Mg_2Ca déchaussée peuvent être indexés. Cependant, cela semble peu fréquent sur les cartographies étudiées.

Pour les plaques FSP, la taille de grains est mesurée dans plusieurs zones, comme présenté dans la section 4.1.1. Ces zones seront étudiées selon deux directions différentes ; une observation dans la direction d'avance de l'outil FSP, cross section et une observation normale à la plaque, plan médian.

4.3.3.1 FSP-500

Observation dans la cross section

La taille de grains de l'échantillon FSP-500 est affinée par rapport à l'alliage homogénéisé. Les cartographies présentées sur la figure 4.20 mettent en évidence une différence de taille de grains entre la TMAZ et la nugget zone. Dans les deux positions de la nugget zone, la taille de grains est comprise entre 1 et 1,7 μm . La taille de grains de la TMAZ est de 3,5 μm . La taille de grains est fortement réduite par rapport à l'alliage homogénéisé dont les grains sont millimétriques. De plus, les grains côté AS de la nugget zone sont plus gros que les grains côté RS. La microstructure semble recristallisée avec des grains très fins. Les cartographies ne révèlent pas de macles aux positions étudiées. La figure 4.21 présente la distribution de la taille de grains aux différentes positions. Dans la nugget zone, les grains sont distribués autour d'une seule taille qui correspond à la taille

moyenne. La différence de taille de grains entre les positions nugget RS et nugget AS est mise en évidence sur les histogrammes avec des grains plus gros à la position nugget AS.

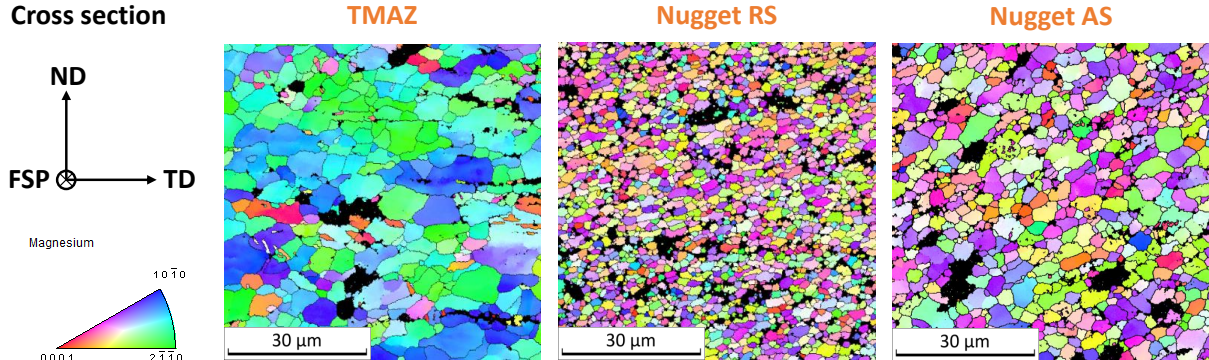


FIGURE 4.20 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-500 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur, cross section. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP.

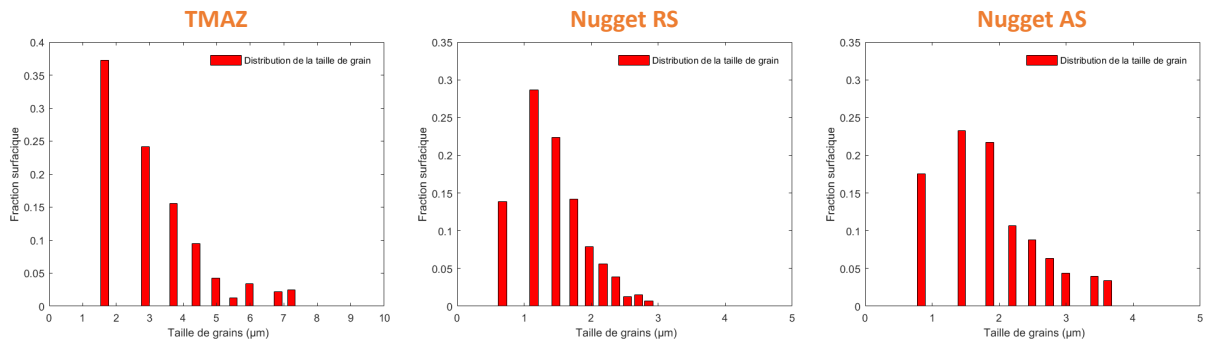


FIGURE 4.21 – Distribution de la taille de grains pour l'échantillon FSP-500 aux différentes positions étudiées dans la cross section

Observation du plan médian à mi-épaisseur

Les cartographies EBSD présentées sur la figure 4.22 permettent d'obtenir la taille des grains sur le plan médian de l'échantillon. Les grains observés dans cette direction sont légèrement plus gros que dans la cross section. En effet, la taille de grains dans la TMAZ est de 4,7 µm, et est comprise entre 2 et 2,3 µm dans la nugget zone. Le développement de grains plus gros côté AS que côté RS est confirmé dans cette direction, de même que l'affinement des grains entre la TMAZ et la nugget zone.

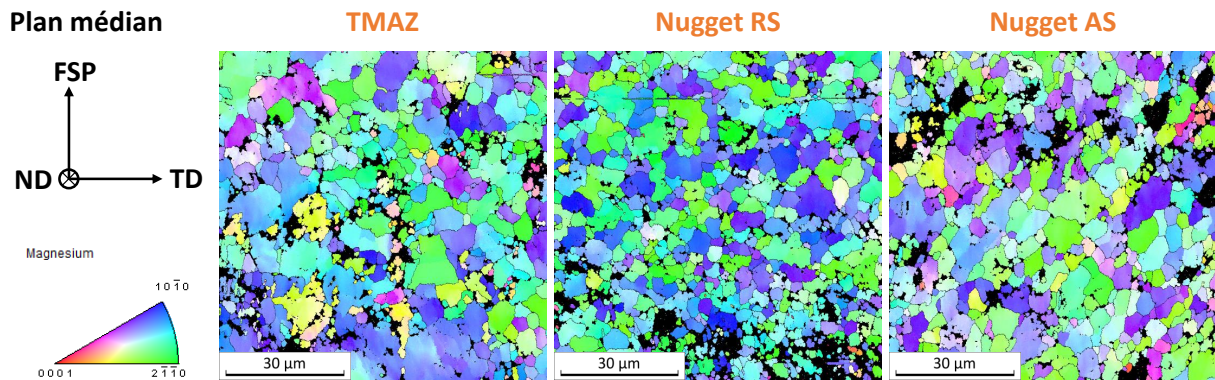


FIGURE 4.22 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-500 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur sur le plan médian. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP.

4.3.3.2 FSP-2000

Observation dans la cross section

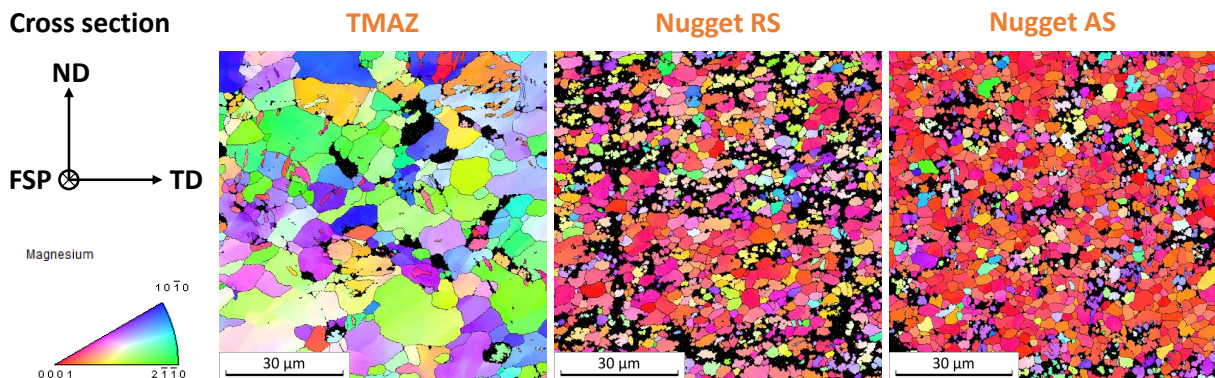


FIGURE 4.23 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-2000 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur, cross section. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP

Les cartographies de l'échantillon FSP-2000 de la cross section dans la nugget zone et la TMAZ sont présentées sur la Figure 4.23. Un affinement très important de la taille de grains est observé dans la TMAZ et la nugget zone par rapport à l'alliage homogénéisé. Les grains de la nugget zone ont une taille moyenne de 1,3 à 1,4 μm selon la position et les grains de la TMAZ une taille moyenne de 3,5 μm . Il y a donc peu de différences dans la taille moyenne de grains entre les positions nugget RS et nugget AS, mais la distribution des grains est légèrement différente, Figure 4.24. À la position nugget RS, les grains ont une taille plus hétérogène qu'à la position nugget AS mais il y a une proportion plus importante de grains fins. À la position nugget AS, la distribution de taille de grains est

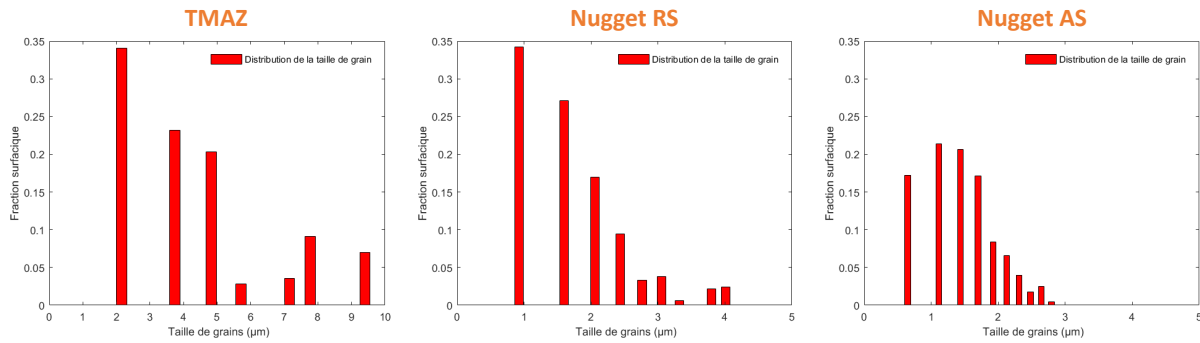


FIGURE 4.24 – Distribution de la taille de grains pour l'échantillon FSP-2000 aux différentes positions étudiées dans la cross section

plus homogène.

La microstructure à la position TMAZ présente des macles, comme confirmé par la figure 4.26 a), qui présente la désorientation entre les grains dans la TMAZ. La présence de macles est mise en évidence par une forte proportion d'angles de désorientation proches de 87° .

Observation du plan médian à mi-épaisseur

La figure 4.25 présente les cartographies EBSD de l'échantillon FSP-2000 du plan médian à mi-épaisseur. La taille de grains moyenne mesurée pour la position nugget RS est de $2,1 \mu\text{m}$ et de $1,7 \mu\text{m}$ pour la position nugget AS. Ces tailles de grains sont légèrement plus grandes que celles mesurées lors de l'observation dans la direction FSP. Une légère différence de taille est constatée entre la nugget zone AS et la nugget zone RS dont les grains sont plus gros. Une taille moyenne de $4,6 \mu\text{m}$ est mesurée pour la TMAZ.

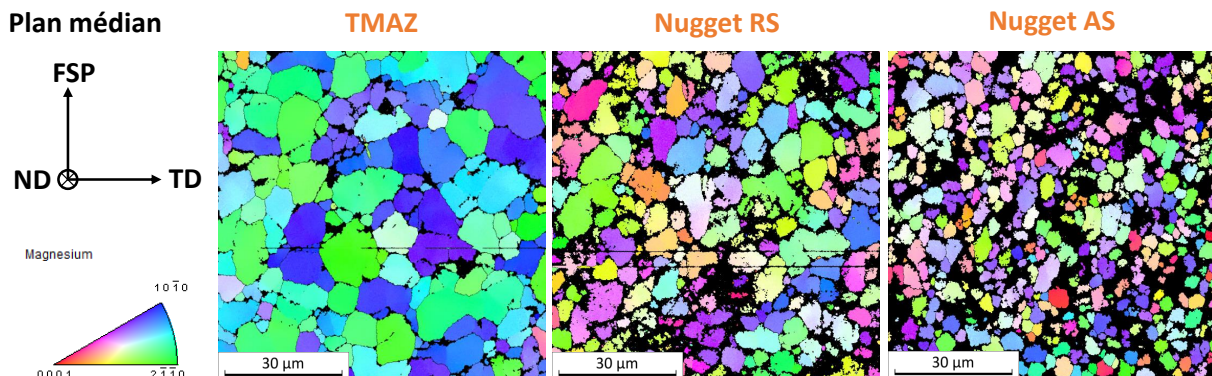


FIGURE 4.25 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-2000 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur sur le plan médian. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP.

La figure 4.26 présente le profil de désorientations entre les grains à la position TMAZ

dans la cross section. Des macles sont identifiés avec un pic de désorientation proche de 87° .

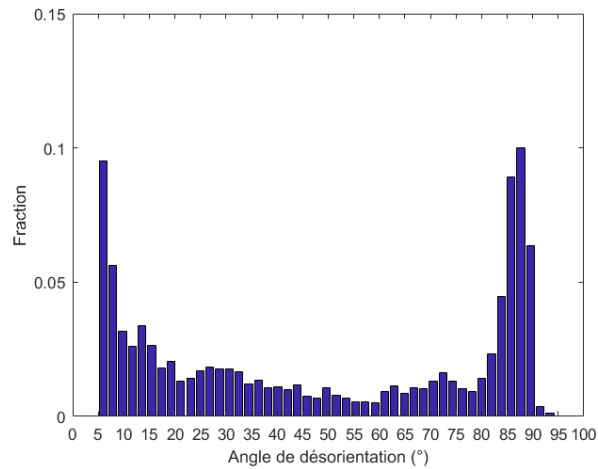


FIGURE 4.26 – Distribution des désorientations entre les grains à la position TMAZ de l'échantillon FSP-2000 - cross section

4.3.3.3 FSP-1300

Observation dans la cross section

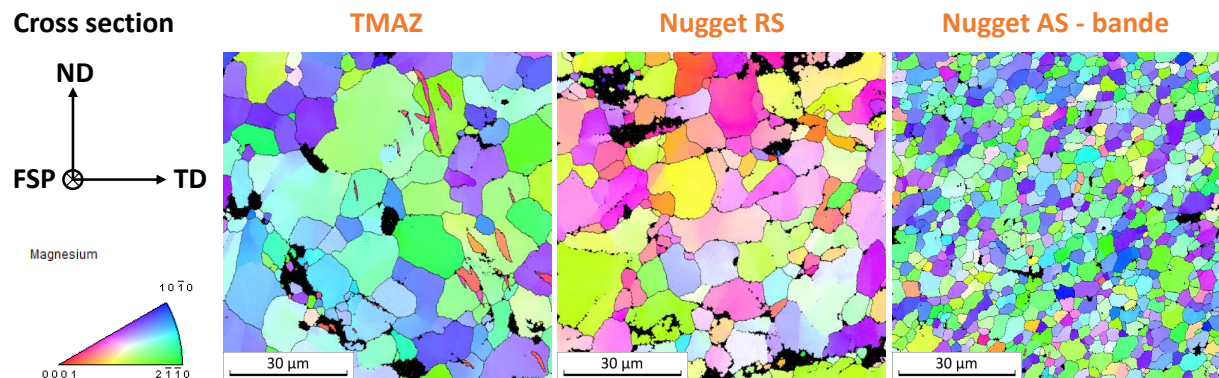


FIGURE 4.27 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-1300 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur, cross section. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP.

Les grains de l'échantillon FSP-1300 sont affinés par rapport à l'alliage homogénéisé, Figure 4.27. En effet, les grains de la TMAZ présentent une taille moyenne de $8\ \mu\text{m}$, et la nugget zone des grains d'une taille comprise entre $1,9$ et $7,3\ \mu\text{m}$. Une différence nette est observable entre la position nugget RS et la position nugget AS ; la nugget zone AS correspond à la zone en forme de bande avec des particules Mg_2Ca plus fines. Les tailles de grains sont différentes, les grains sont plus fins pour la position nugget AS, avec une

taille moyenne de $1,9 \mu\text{m}$ dans la bande particulière alors que la position nugget RS présente une taille de grains de $7,3 \mu\text{m}$. Cette différence est très nettement identifiable avec les distributions de taille de grains, figure 4.28. Cette observation confirme la différence importante de microstructure observée lors de la caractérisation des particules Mg_2Ca pour l'échantillon FSP-1300.

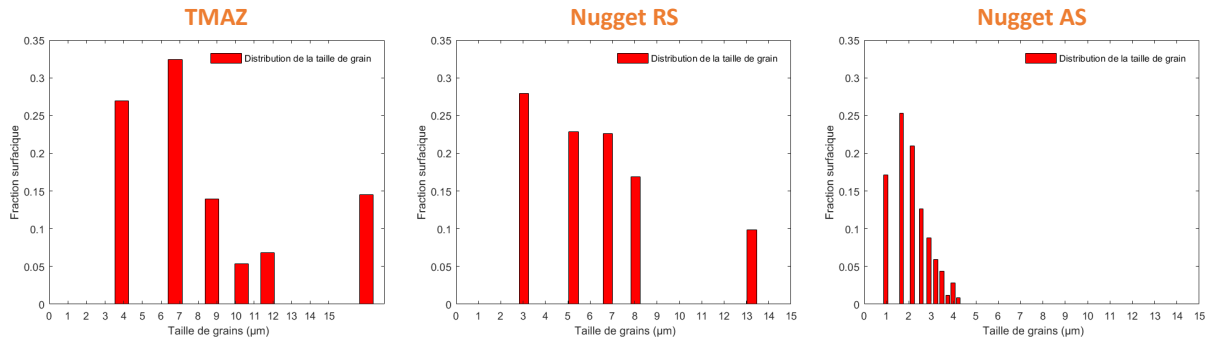


FIGURE 4.28 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-2000 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur, cross section

La position TMAZ présente des macles. La figure 4.29 représente les désorientations entre les grains pour la TMAZ (a) et la position nugget RS (b). Un pic proche de 87° est identifiable sur la figure 4.29 a) qui indique la présence des macles pour la position TMAZ. Sur la figure 4.29 b), il n'y a pas de pic à 87° , les macles présentes dans la TMAZ ne sont donc pas présentes à la position nugget RS.

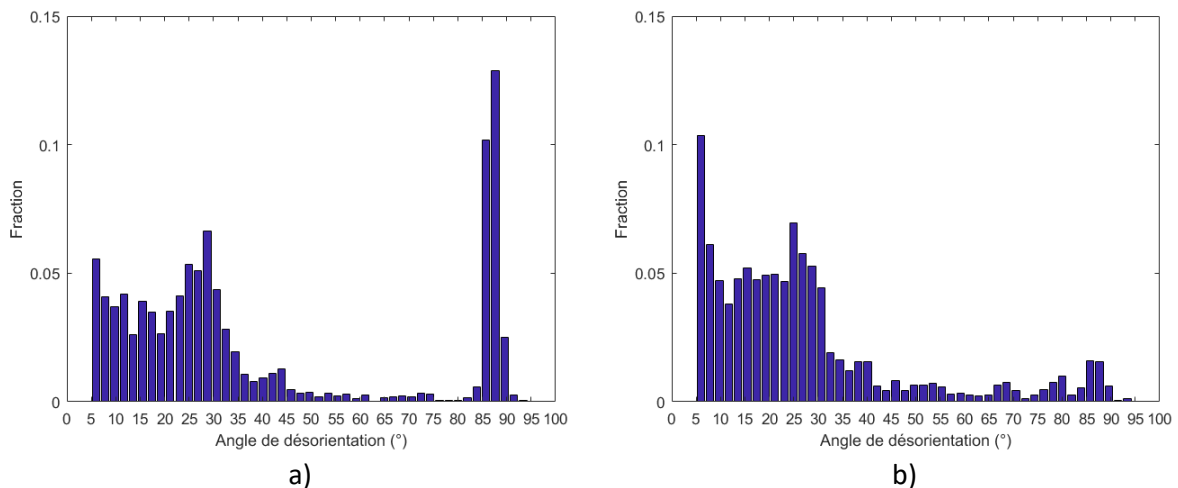


FIGURE 4.29 – Distribution des désorientations entre les grains de l'échantillon FSP-1300, cross section pour les positions a) TMAZ; b) nugget RS

Observation du plan médian à mi-épaisseur

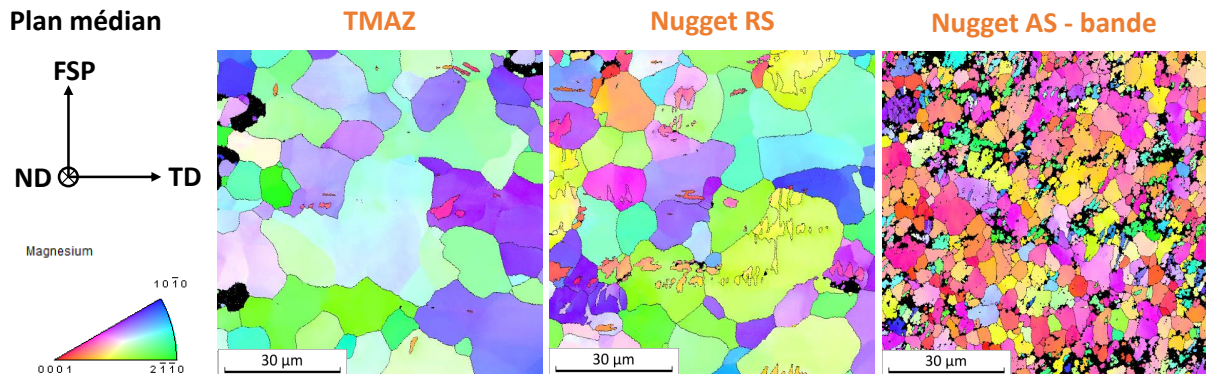


FIGURE 4.30 – Cartographies EBSD de l'échantillon FSP-1300 dans les différentes zones étudiées, réalisées à mi-épaisseur sur le plan médian. Les orientations cristallographiques sont déterminées par rapport à la direction FSP

Dans la direction normale (ND) à la plaque, les tailles de grains mesurées sont similaires aux tailles de grains dans la cross section. Les grains dans la TMAZ ont une taille légèrement supérieure avec une taille de 8,8 µm. Les grains de la zone nugget RS ont une taille de 9,6 µm et ceux de la zone nugget AS une taille de 2,6 µm. Les grains de la nugget zone RS sont plus gros que les grains de la zone nugget AS. Cette tendance correspond aux observations de la cross section mais est différente des autres échantillons FSP-500 et FSP-2000 où les nugget zones AS ont une taille de grains similaire ou supérieure à celle de la nugget zone RS.

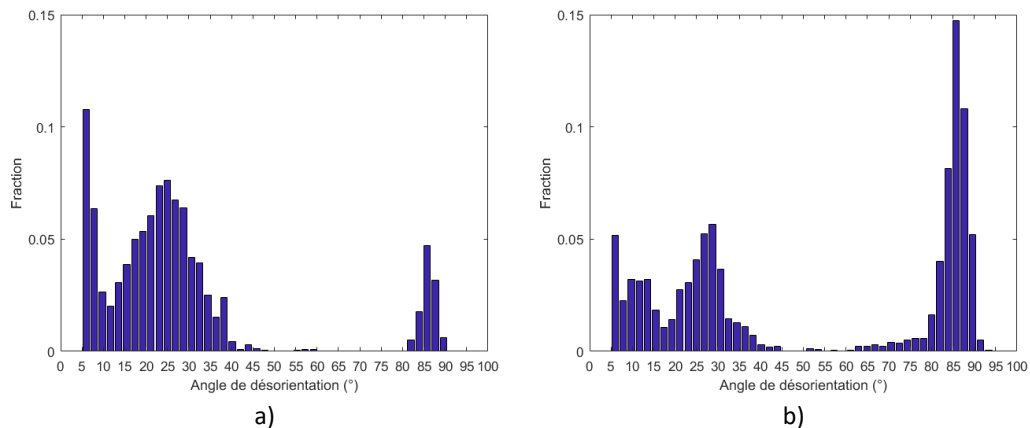


FIGURE 4.31 – Distribution des désorientations entre les grains de l'échantillon FSP-1300, cross section pour les positions a) TMAZ ; b) nugget RS

Quelques macles sont identifiables sur les cartographie EBSD aux positions TMAZ et nugget RS. Cela est confirmé par la figure 4.31 où un léger pic est présent à 87° pour la position TMAZ et un pic plus important est présent à 87° pour la position nugget RS. La

microstructure de la position nugget RS observée sur le plan médian est donc légèrement différente de celle observée dans la cross section car elle présente des macles.

4.3.3.4 ECAP

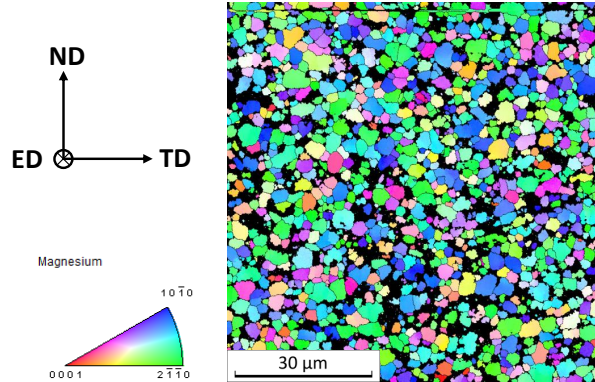


FIGURE 4.32 – Cartographies EBSD de l'échantillon ECAP. Les orientations des grains sont déterminées par rapport à la direction d'extrusion

La figure 4.32 présente une cartographie EBSD de l'échantillon ECAP réalisée dans le cœur de la zone d'intérêt, dans la direction d'extrusion et les orientations des grains sont déterminées selon la direction d'extrusion. Les grains dans cet échantillon ont été affinés de manière très nette par rapport à l'alliage homogénéisé avec une taille moyenne de 1,5 μm . Cette taille de grains est comparable à la taille moyenne de grains obtenue pour les microstructures FSP-500 et FSP-2000.

4.3.3.5 Conclusion

Les traitements thermomécaniques effectués ont permis de réduire drastiquement la taille de grains. À partir d'un matériau avec des grains millimétriques, des grains microscopiques ont été développés.

Les tailles moyennes de grains mesurées pour les échantillons développés par FSP et ECAP sont rapportées dans le tableau 4.4.

Pour tous les échantillons développés par FSP, les grains présentent une taille similaire entre les deux directions d'observation. Aucune direction de croissance ne semble donc privilégiée lors de ce traitement thermomécanique. Le FSP-500 et le FSP-2000 présentent des tailles moyennes de grains comparables malgré les différences importantes de morphologie des particules Mg_2Ca . La taille de grains de ces deux échantillons a été grandement réduite par rapport à l'alliage initial pour atteindre une taille comprise entre 1 et 2 μm selon les positions dans la nugget zone. L'échantillon FSP-500 présente une légère aug-

mentation de la taille de grains sur le côté AS par rapport au côté RS de la nugget zone. L'échantillon FSP-1300 présente une microstructure hétérogène entre le côté AS et RS. La taille de grains dans la majeure partie de la nugget zone est proche de 10 μm . Dans la bande, côté nugget zone AS, présentant une taille de particules Mg_2Ca plus fine que le reste de la nugget zone, la taille moyenne de grains est de l'ordre de 2 μm , soit inférieure au reste de la nugget zone.

Des macles sont observées aux positions TMAZ des microstructures FSP-1300 et FSP-2000, ainsi qu'à la position nugget RS de la microstructure FSP-1300.

L'échantillon développé par ECAP présente des grains d'une taille moyenne de 1,5 μm , tableau 4.4. Cette taille est proche des tailles moyennes mesurées pour les échantillons FSP-500 et FSP-2000.

Microstructures	Taille de grains (μm)		
	TMAZ	Nugget RS	Nugget AS
FSP-500-cross section	3,5	1	1,7
FSP-500-plan médian	4,7	2	2,3
FSP-1300-cross section	8	7,3	1,9
FSP-1300-plan médian	8,8	9,6	2,6
FSP-2000-cross section	3,5	1,3	1,4
FSP-2000-plan médian	4,6	2,1	1,7
ECAP		1,5	

TABLEAU 4.4 – Tailles moyennes de grains des échantillons aux différentes positions étudiées.

Pour le FSP-1300, la position Nugget AS correspond à la bande présentant une morphologie de Mg_2Ca particulière.

NB : Le Mg-2\%Ca homogénéisé a des grains d'une taille millimétrique

4.3.3.6 Étude de la densité de dislocations

En plus des informations sur la taille des grains, les cartographies EBSD permettent également d'extraire des informations sur la densité de dislocations géométriquement nécessaires des différentes microstructures. Ces dislocations sont les dislocations nécessaires pour rendre compatibles les différentes parties du réseau déformé, elles témoignent des désorientations locales. Bien que ce paramètre n'ait pas été étudié dans le détail, faire apparaître la densité des dislocations géométriquement nécessaires (*GND*) sur les cartographies permet d'avoir une idée des différences qui peuvent exister entre les microstructures. De plus, cela pourrait aider à comprendre les mécanismes de recristallisation qui sont discutés dans la section 4.4.1 de ce chapitre.

Les *GND* dans les microstructures FSP-500, FSP-2000 et FSP-1300 sont présentées, respectivement, sur les figures 4.33, 4.34 et 4.35.

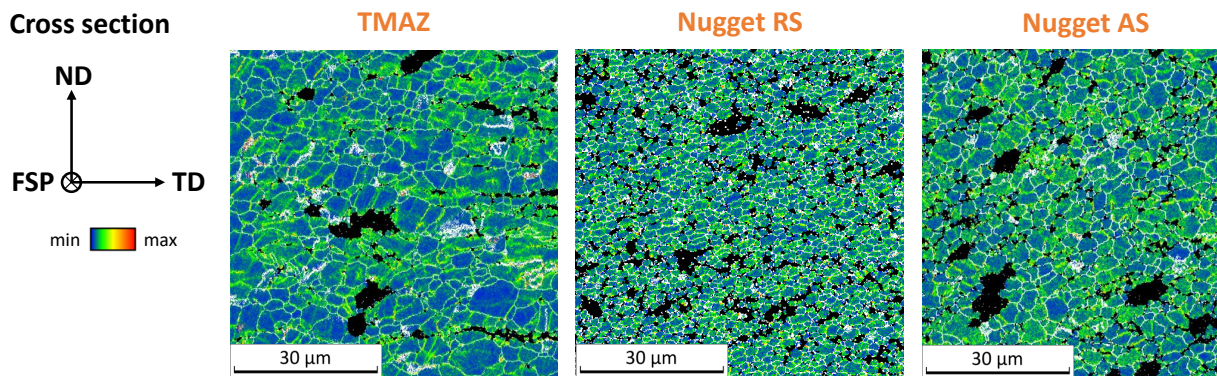


FIGURE 4.33 – Densité de dislocations géométriquement nécessaires dans la microstructure FSP-500. Les joints de grains sont tracés en blanc - cartographie EBSD

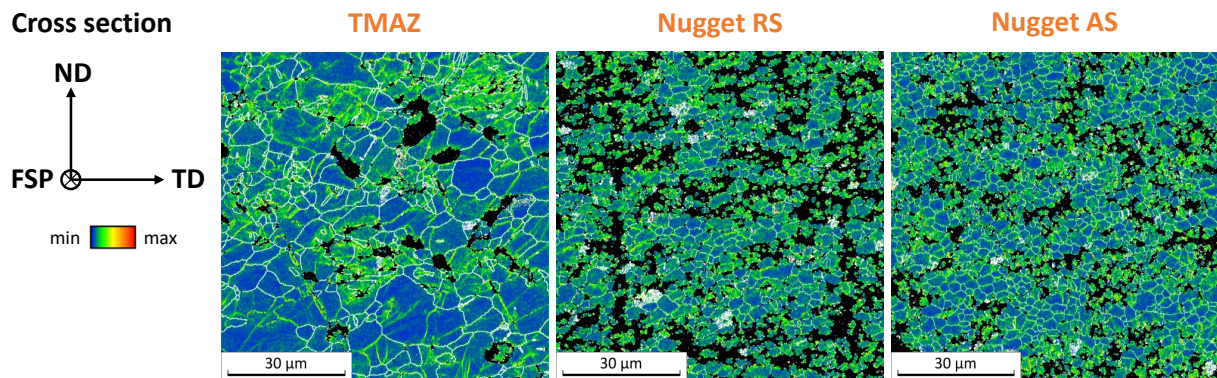


FIGURE 4.34 – Densité de dislocations géométriquement nécessaires dans la microstructure FSP-2000. Les joints de grains sont tracés en blanc - cartographie EBSD

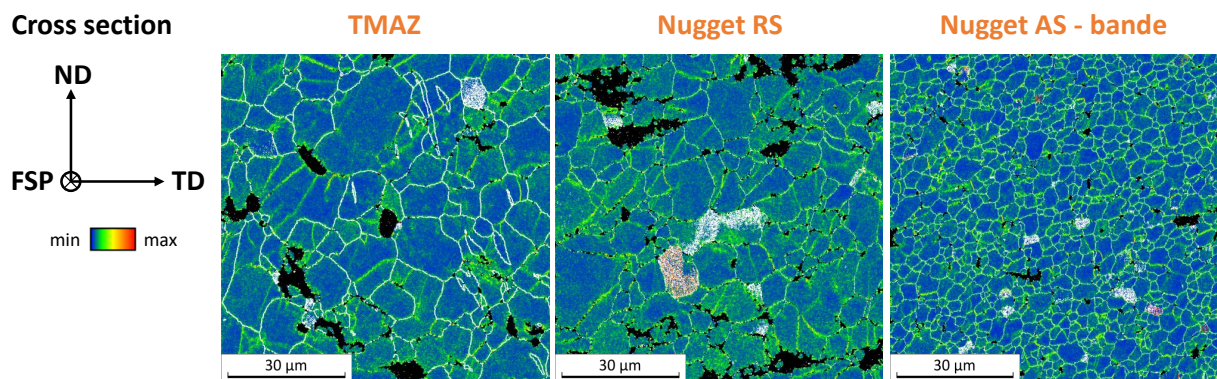


FIGURE 4.35 – Densité de dislocations géométriquement nécessaires dans la microstructure FSP-1300. Les joints de grains sont tracés en blanc - cartographie EBSD

Des dislocations sont observables aux différentes positions des microstructures étudiées. Ces dislocations semblent notamment présentes à proximité des joints de grains. Pour les microstructures FSP-500 et FSP-2000 aux positions nugget RS et AS, certaines zones présentent une densité de dislocations plus importante (en vert clair). Cependant,

en comparant ces zones aux cartographies présentant les grains dans les sections précédents, il apparaît que ce sont des zones proche de zones mal indexées ou avec des grains qui pourraient être très fins. Il est donc plus difficile d'étudier les dislocations géométriquement nécessaires dans ces zones. Dans les zones bien indexées, où les grains sont légèrement plus gros, les dislocations sont positionnées à proximité des joints de grains. Peu de différences sont observées entre les nugget zones des microstructures FSP-500 et FSP-2000.

La microstructure FSP-1300 présente des grains plus gros aux différentes positions par rapport aux deux autres microstructures ; les dislocations géométriquement nécessaires sont bien identifiables aux joints de grains dans la nugget zone (RS et AS) et dans la TMAZ.

Pour les trois microstructures aux différentes positions, la densité de dislocations géométriquement nécessaires est de l'ordre de 10^{14} m^{-2} . Il y a donc peu de variations entre les microstructures mais également entre la TMAZ et la nugget zone des différents microstructures.

4.3.4 Évolution de la texture

La texture semble jouer un rôle sur le comportement électrochimique du magnésium pur et de ses alliages [45][47][149] et sera donc caractérisée pour les différents échantillons FSP-500, FSP-1300 et FSP-2000.

Pour rappel, les figures de pôles sont issues des cartographies EBSD, effectuées à trois positions : TMAZ, Nugget RS et Nugget AS. À ces positions, deux cartographies sont effectuées, une dans la direction d'avance FSP à mi-épaisseur, selon une coupe transversale de la plaque (cross section) et une sur le plan médian de la plaque avec un polissage à mi-épaisseur (Figure 4.1).

Les figures de pôles de la direction $\{0001\}$ (ou axe $\langle c \rangle$) sont présentées dans cette section. Cette direction permet de visualiser l'orientation du plan basal à chaque position.

4.3.4.1 FSP-500

La figure 4.36 présente les figures de pôles associées à la direction $\{0001\}$ de l'échantillon FSP-500. Une orientation préférentielle de l'axe $\langle c \rangle$ est observable dans toutes les positions étudiées, l'échantillon présente donc une forte texture basale.

Les deux directions d'observation permettent de valider la texture mesurée. En effet, les deux directions indiquent un axe $\langle c \rangle$ proche de la normale à la plaque ND, perpendiculaire à la direction d'avance de l'outil FSP. L'axe $\langle c \rangle$ forme un angle compris entre 10° et 30° par rapport à la direction ND vers la direction FSP. Pour la position TMAZ,

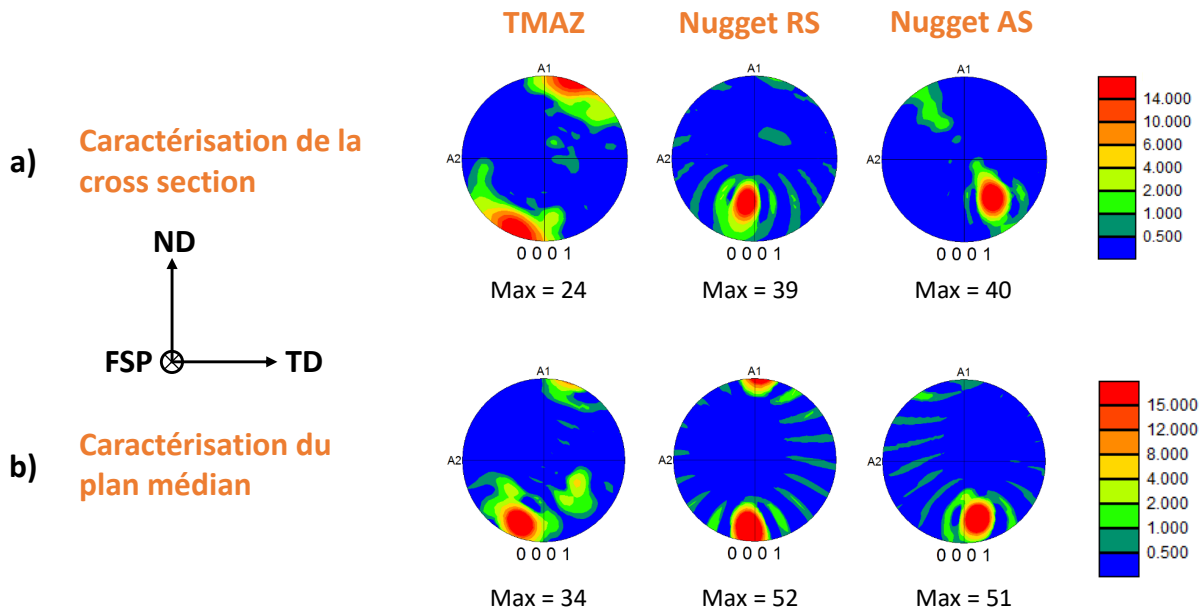


FIGURE 4.36 – Figures de pôles de la direction $\{0001\}$ des différentes positions de l'échantillon FSP-500 a) cross section b) plan médian

la texture semble moins prononcée que pour les positions nugget RS et nugget AS où le matériau est fortement texturé. La texture est plus diffuse et l'intensité principale moins élevée ; à cette position l'axe $\langle c \rangle$ est également proche de la normale à la plaque ND. Des raies d'intensité plus faibles sont également constatées sur plusieurs figures de pôles de la nugget zone. Ces intensités plus faibles pourraient correspondre à une texture de fibre, avec des grains orientés dans des directions similaires autres que la direction principale. Ces raies ont également été observées par d'autres auteurs après FSP sur des alliages de magnésium [76][84].

L'axe $\langle c \rangle$ semble tourner en suivant la rotation de l'outil, autour de la direction FSP selon la position dans le nugget. En effet, dans la position nugget RS, la direction $\{0001\}$ est plus intensément dirigée dans la direction TD vers le côté RS avec un angle de 15° par rapport à la direction FSP. Au contraire, à la position, nugget AS elle est dirigée vers le côté AS de la direction TD selon un angle de 30° par rapport à la direction FSP. Les maximums d'intensité pour la direction $\{0001\}$ sont proches de 40 dans la nugget zone observée dans la direction d'avance FSP et avoisinant de 50 dans la nugget zone observée sur le plan médian.

4.3.4.2 FSP-2000

Les figures de pôles associées à la direction $\{0001\}$ des échantillons FSP-2000 sont présentées sur la figure 4.37. Sur les figures de pôles réalisées lors des caractérisations dans la direction d'avance FSP (Figure 4.37 a)), un pic principal et un pic secondaire

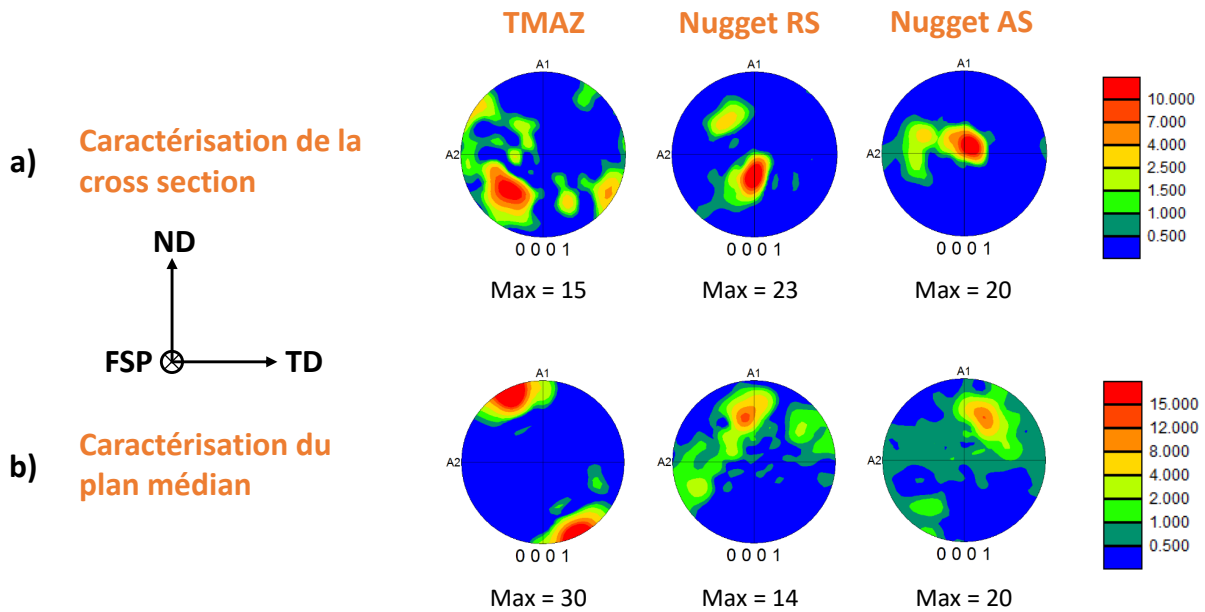


FIGURE 4.37 – Figures de pôles de la direction $\{0001\}$ des différentes positions de l'échantillon FSP-2000 a) cross section b) plan médian

moins intense sont identifiables aux positions nugget RS et nugget AS. Les figures de pôles du plan médian (Figure 4.37 b)) présentent une texture plus diffuse où un seul pic d'intensité semble se dégager, combiné à d'autres orientations d'une intensité plus faible. L'intensité des pics principaux des positions nugget RS et nugget AS est respectivement de 23 et 20 pour la direction d'avance FSP et de 14 et 20 pour le plan médian. Dans la nugget zone, l'orientation principale de l'axe $\langle c \rangle$ est proche de la direction d'avance FSP lors de la caractérisation dans la direction FSP. La seconde orientation de l'axe $\langle c \rangle$ est inclinée plus proche de la normale à la plaque ND pour la position nugget RS, et plus proche de la direction transversale TD pour la position nugget AS. L'angle entre les deux pics est de 75° pour les positions nugget RS et de 60° pour la position nugget AS. La seconde orientation de l'axe $\langle c \rangle$ semble donc évoluer selon la position observée. Les caractérisations effectuées sur le plan médian présentent une texture avec un axe $\langle c \rangle$ principalement orienté entre la direction FSP et la normale ND, avec un angle d'environ 60° avec la direction FSP.

4.3.4.3 FSP-1300

D'après les figures de pôles présentées sur la figure 4.38, la microstructure de l'échantillon FSP-1300 est fortement texturée. La texture est légèrement différente entre les deux directions d'observation. Lorsque la texture est analysée sur le plan médian, deux pics d'intensité sont identifiables aux différentes positions de la nugget zone. Pour la position nugget RS, le second pic d'intensité correspond aux macles déterminées sur la figure 4.31.

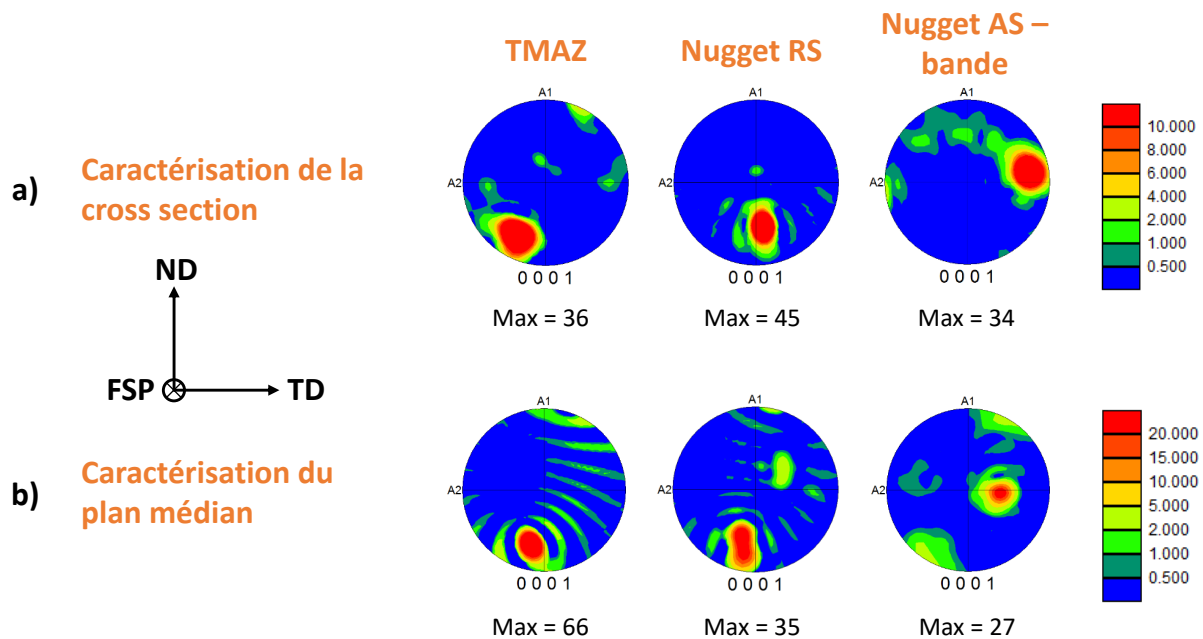


FIGURE 4.38 – Figures de pôles de la direction $\{0001\}$ des différentes positions de l'échantillon FSP-1300 a) cross section b) plan médian

L'orientation principale de l'axe $\langle c \rangle$ est similaire entre les deux directions d'observation : l'axe $\langle c \rangle$ est situé entre la normale à la plaque ND et la direction d'avance de l'outil FSP pour la positions nugget RS selon un angle d'environ 55° par rapport à la direction FSP. Une différence est observable pour la position nugget AS où l'axe $\langle c \rangle$ est orienté entre la direction FSP et la direction transversale TD, selon un angle de 44 ou 75° avec la direction FSP selon la surface caractérisée.

L'axe $\langle c \rangle$ présente une orientation différente pour chaque position dans la nugget zone et paraît tourner autour de la direction d'avance de l'outil. Côté nugget AS, l'axe $\langle c \rangle$ s'oriente d'un angle de 75° vers la direction transversale à la plaque pour la cross section et de 44° vers la direction transversale pour le plan médian. Comme pour la seconde phase et l'analyse des grains, la position nugget AS semble se démarquer de la positions nugget RS.

À la position TMAZ, l'échantillon FSP-1300 présente une texture basale avec l'axe $\langle c \rangle$ orienté proche de la direction normale à la plaque ND. Cette texture est comparable à la texture observée pour l'échantillon FSP-500 à la position TMAZ.

4.3.4.4 ECAP

La figure de pôles de la direction $\{0001\}$ pour l'échantillon ECAP est présentée sur la figure 4.39. Deux pics sont observables sur cette figure ; le pic principal est orienté parallèlement à la direction normale à l'extrusion ND. L'intensité de ce pic est de 12,7. La seconde orientation, moins présente (intensité de 6) est orientée entre la direction normale

ND et la direction d'extrusion ED, elle forme un angle de 21° avec la direction ND. Une forte texture basale est donc présente dans la direction ND.

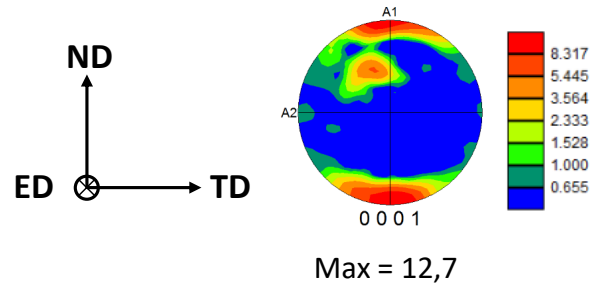


FIGURE 4.39 – Figure de pôles de la direction $\{0001\}$ de l'échantillon ECAP

4.3.4.5 Conclusion

Les traitements thermomécaniques effectués ont permis de développer des échantillons avec des textures variées et marquées. La texture évolue selon leurs paramètres procédés. Les microstructures FSP-500 et FSP-2000 présentent des textures nettement distinctes, et la microstructure FSP-1300 semble être une transition entre ces deux textures en fonction de la position étudiée.

Les microstructures FSP-500 et FSP-1300 présentent des textures similaires aux positions TMAZ et nugget RS. L'axe $\langle c \rangle$ est orienté proche de la normale à la plaque. Une transition de l'orientation cristallographique selon la vitesse de rotation lors du FSP est observée, l'axe $\langle c \rangle$ tendant à s'orienter de la direction normale ND vers la direction FSP avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

L'échantillon ECAP présente une texture basale selon la direction normale à l'extrusion ND, avec une orientation secondaire située entre la direction normale ND et la direction d'extrusion ED.

4.4 Modification de la microstructure par traitements thermomécaniques

L'influence des traitements thermomécaniques sur la microstructure des alliages de magnésium est un sujet documenté, notamment dans le but de pouvoir modifier les propriétés mécaniques ou électrochimiques. Il est donc intéressant de discuter les changements microstructuraux observés dans l'alliage Mg-2%Ca après FSP et ECAP. L'influence de la déformation sur la recristallisation, les secondes phases ainsi que la texture est étudiée.

4.4.1 Recristallisation de l'alliage Mg-2%Ca

Les traitements thermomécaniques appliqués au magnésium et à ses alliages permettent d'affiner la taille de grains. En effet, des mécanismes de recristallisation dynamique peuvent être activés lors de déformations à hautes températures [140][150][151]. La recristallisation dans les alliages de magnésium est complexe mais il est rapporté que les joints de grains, les secondes phases ainsi que les macles peuvent être des sites de germination pour les grains recristallisés [152]. Ces trois paramètres microstructuraux doivent donc être étudiés pour comprendre la recristallisation dans l'alliage Mg-2%Ca.

Plusieurs questions peuvent se poser dans le cadre de la recristallisation des alliages de magnésium, notamment pour les microstructures générées par FSP [153]. Il faut statuer si la recristallisation est complète ou non et si elle a lieu dans des conditions statiques ou dynamiques.

Pour l'alliage Mg-2%Ca après FSP et ECAP, la recristallisation semble complète. En effet, la microstructure initiale présente des grains d'une taille millimétrique. Or ces grains grossiers ne sont pas retrouvés dans les microstructures après traitements thermomécaniques. Les grains après FSP et ECAP sont bien plus fins, de l'ordre du micron. Par ailleurs, une distribution bimodale avec des grains très fins et des résidus de grains grossiers serait observée avec une recristallisation partielle ; ce n'est pas le cas dans les microstructures étudiées. De plus, si certaines zones n'avaient pas recristallisé, elles apparaîtraient particulièrement déformées. Or, d'après les cartographies EBSD effectuées pour étudier la taille de grains et la densité de dislocations, aucun gros grain ou aucune zone n'apparaît plus déformé que le reste de la microstructure.

Par ailleurs, lors de l'étude des cartographies de densité de dislocations des différentes microstructures, des dislocations géométriquement nécessaires sont constatées. La microstructure est donc entièrement recristallisée et la présence de dislocations pourrait indiquer que cela pourrait avoir lieu dans des conditions dynamiques.

Barnett et al. ont montré l'influence de la taille de grains initiale et du paramètre

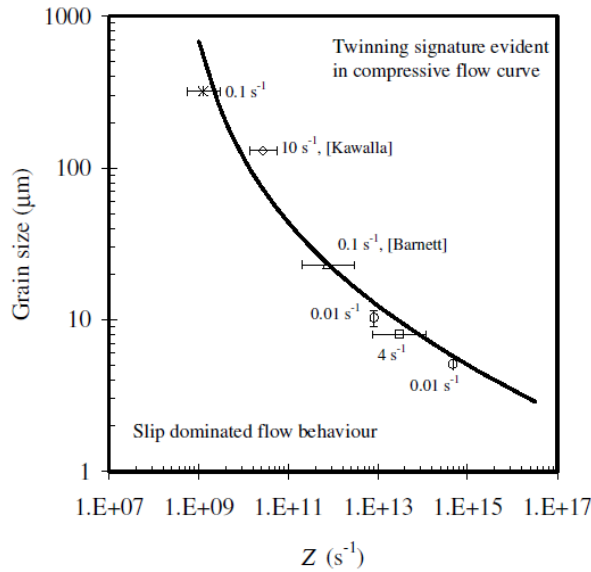


FIGURE 4.40 – Mécanisme de déformation en fonction du paramètre de Zener-Hollomon et de la taille de grains [140]

de Zener-Hollomon sur l'activité du maclage et du glissement de dislocation lors de la déformation, Figure 4.40 [140]. Si des gros grains sont présents avant déformation, la déformation s'effectue par maclage. Lorsque la taille de grains ou le paramètre de Zener-Hollomon diminue, il est possible d'activer le glissement des dislocations. Si la déformation entraîne des macles, celles-ci pourront avoir un rôle sur la recristallisation.

Dans cette thèse, l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, avant traitement thermomécanique, présente une microstructure composée d'une matrice de magnésium et de particules de Mg_2Ca . Les grains ont une taille millimétrique et les particules une taille moyenne de 8,4 μm réparties en chapelet. De plus, des particules de Mg_2Ca beaucoup plus fines et aciculaires, d'une taille inférieure à 1 μm sont dispersées dans la matrice de magnésium. Ces particules fines pourraient avoir précipité au cours du refroidissement du traitement thermique.

Avec une taille de grains de l'ordre du millimètre, et au vu des valeurs de paramètre de Zener-Hollomon calculées (Tableau 4.5) pour les traitements thermomécaniques FSP et ECAP, la déformation génère vraisemblablement du maclage dans cet alliage. Les macles peuvent donc jouer un rôle dans la recristallisation en début de déformation. Cependant, avec des grains recristallisés plus fins au cours de la déformation, le mouvement des dislocations est facilité. Les sites de germination sont alors probablement les joints de grains et les secondes phases.

La seconde phase peut jouer deux rôles selon la taille des particules dans le processus de recristallisation. Des particules grossières, supérieure à 1 μm peuvent favoriser la germination en jouant un rôle de *Particulate Stimulating Nucleation (PSN)* [154]. Cet effet

est mentionné par Nene et al. dans un alliage AXM541 lors de la recristallisation pendant le FSP [155]. Des particules Al_2Ca et Al_8Mn_5 sont affinées avec une taille supérieure à 1 μm et réparties dans la microstructure. Ces particules jouent un rôle PSN en permettant à de nouveaux grains de germer sur ces sites, affinant la taille de grains pour atteindre une taille de 4,5 μm après FSP.

Des particules fines, elles, vont avoir un effet de "pinning" et bloquer la croissance cristalline [156]. Chang et al. ont étudié l'impact de la taille des particules sur l'efficacité du pinning. Une simulation entre différentes tailles de particules, à fraction volumique constante, permet de mesurer que des particules de secondes phases plus fines améliorent l'effet de pinning [157].

Après FSP et ECAP, deux évolutions de la seconde phase ont été constatées. Les microstructures FSP-500, FSP-1300 et ECAP présentent une redistribution spatiale de particules grossières de Mg_2Ca . La microstructure FSP-2000, et une bande côté nugget zone AS de l'échantillon FSP-1300, présentent des particules affinées et réparties dans la microstructure. Ces différences importantes de morphologie de seconde phase entraînent probablement des modifications dans le processus de recristallisation pour ces microstructures.

4.4.1.1 Recristallisation des microstructures FSP

Taille de grains contrôlée par le paramètre de Zener-Hollomon

Afin de comprendre l'influence de la déformation sur la recristallisation, l'étude du paramètre de Zener-Hollomon est pertinente. En effet, pour le magnésium et ses alliages, la taille des grains recristallisés au cours de traitements thermomécaniques peut souvent être corrélée à ce paramètre [143][144][146][152].

Lors du Friction Stir Processing, les déformations activent les mécanismes de recristallisation dynamique. Le FSP est donc usuellement utilisé pour affiner la microstructure d'alliage de magnésium tels que des alliages Mg-Al-Zn ainsi que parfois des alliages contenant des terres rares. L'alliage AZ31 est souvent étudié pour ses bonnes propriétés mécaniques et sa disponibilité commerciale. Pour cet alliage, un affinement important de grains est rapporté dans la nugget zone après FSP. Tripathi et al. rapportent une diminution de la taille de grains initiale de 46 μm à 7 ou 12 μm après FSP selon les paramètres utilisés [158]. Chang et al. mentionnent également un affinement de la taille de grains de 75 μm pour l'alliage AZ31 de base jusqu'à 2,4 ou 8,1 μm après FSP selon les paramètres procédés [77]. Cet affinement est retrouvé par Commin et al. qui obtiennent des grains d'une taille comprise entre 1,6 et 5,1 μm après FSP d'un alliage AZ31 [103].

Les alliages Mg-Al-Zn présentent une microstructure biphasée avec une seconde phase, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. La phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ne va pas avoir de rôle important sur la croissance des grains

recristallisés, il n'y a pas d'effet de pinning. En effet, la phase $Mg_{17}Al_{12}$ est peu stable thermiquement et est en grande partie dissoute lors du FSP. C'est notamment le cas pour Luo et al. qui étudient la recristallisation d'un alliage AZ61 après FSP. Selon eux, la seconde phase est majoritairement dissoute dans la phase α du magnésium durant le FSP. La dissolution de cette phase est due à une température élevée ainsi que des déformations importantes au cours du FSP, permettant de mettre l'aluminium en solution solide [95][159].

La dissolution d'une part importante de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ au cours du FSP est également rapportée pour des teneurs en aluminium plus importante. En effet, Huang et al. observent une dissolution de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ sur un alliage AZ80 [98]. Ils rapportent que la phase $Mg_{17}Al_{12}$ n'est plus présente dans la nugget zone après FSP car la température de remise en solution de cette phase est atteinte durant le procédé. Les déformations importantes accompagnées par l'élévation de la température permettent également de modifier la phase $Mg_{17}Al_{12}$ dans l'alliage AZ91. En effet, selon Feng et al., la phase $Mg_{17}Al_{12}$ initialement en réseau continu aux joints de grains est distribuée en fines particules aux joints de grains [160]. De plus, la concentration en aluminium de la matrice augmente après FSP, mettant en évidence la dissolution d'une partie de la seconde phase.

Dans les alliages Mg-Al-Zn communément utilisés par FSP, la phase $Mg_{17}Al_{12}$ ne semble donc pas jouer de rôle majeur pour la recristallisation dynamique au cours du procédé.

Dans ces alliages, la recristallisation semble principalement contrôlée par le paramètre de Zener-Hollomon. Une relation permettant de lier la taille des grains recristallisés au paramètre de Zener-Hollomon a notamment été proposée pour le FSP sur un alliage de magnésium AZ31 par Chang et al. [77].

Cette relation a été développée en calculant le paramètre de Zener-Hollomon à partir des mesures de températures expérimentales et une estimation de la vitesse de déformation au cours du FSP comme présenté dans la section 3.3 du chapitre 3. Chang et al. ont ensuite combiné les paramètres de Zener-Hollomon des différentes conditions avec la taille des grains recristallisés et en ont déduit la relation suivante :

$$\ln d_{nugget} = 9,0 - 0,27 \ln Z \quad (4.1)$$

Cette relation a également été vérifiée par Ammouri et al. [89] et Darras et al. [88] sur un alliage AZ31. En effet, ils ont rapporté des constantes légèrement différentes mais une corrélation entre la diminution de la taille des grains recristallisés et l'augmentation du paramètre de Zener-Hollomon.

De plus, bien que la microstructure de l'alliage AZ61 présente une proportion de seconde phase $Mg_{17}Al_{12}$ plus importante que l'alliage AZ31, Luo et al. retrouvent un

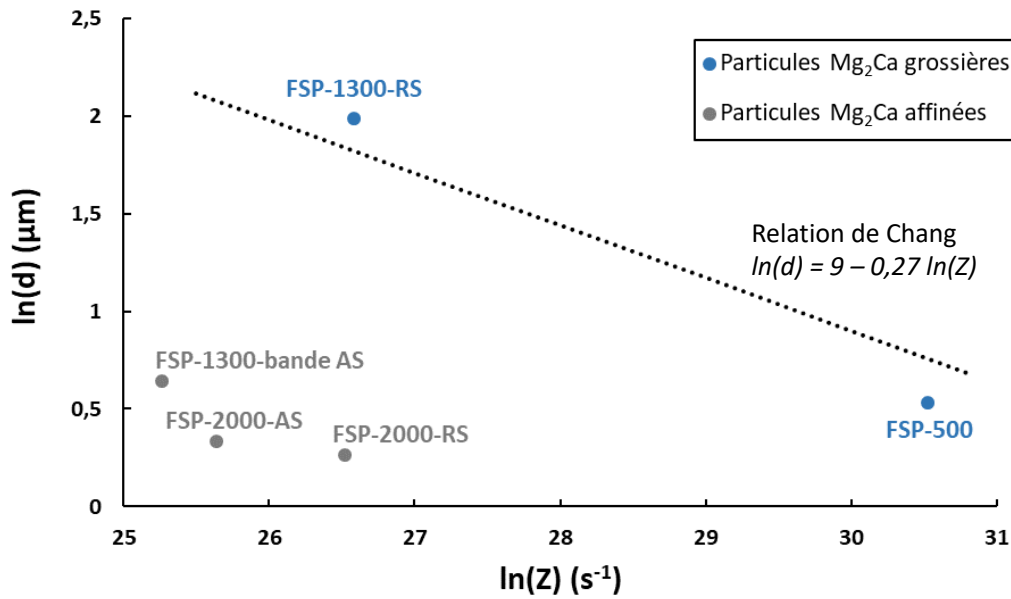


FIGURE 4.41 – Relation entre la taille de grains et le paramètre de Zener-Hollomon pour les microstructures développées par FSP, identifiées selon la taille des particules Mg_2Ca dans la zone étudiée

comportement à la recristallisation similaire à l'alliage AZ31 [87]. Une relation similaire à celle proposée par Chang et al. est rapportée pour l'alliage AZ61. Cela confirme l'influence mineure de la phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ dans la recristallisation dynamique.

Afin d'étudier l'influence du paramètre de Zener-Hollomon sur la recristallisation de l'alliage Mg-2%Ca, l'évolution de la taille de grains est tracée en fonction du paramètre de Zener-Hollomon sur la figure 4.41. Sur cette figure, la droite pointillée représente la relation de Chang et al. Il apparaît que la taille des grains recristallisés pour les microstructures FSP-500 et FSP-1300 nugget RS suit une relation similaire à la relation de Chang et al. En revanche, les microstructures FSP-2000 et FSP-1300-bande AS présentent un comportement différent.

Comme les alliages Mg-Al-Zn, l'alliage Mg-2%Ca présente également une microstructure biphasée avec la présence de la phase Mg_2Ca . Cependant cette seconde phase se distingue de la phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ par sa stabilité thermique. En effet, le calcium est très peu soluble dans le magnésium, contrairement à l'aluminium (voir section 1.2.6 du chapitre 1). La phase Mg_2Ca pourrait alors être plus stable lors des traitements thermomécaniques. Durant le FSP à basses vitesses de rotation, les particules grossières de Mg_2Ca ne sont pas, ou très peu, dissoutes et elles sont donc retrouvées en proportion importante après le FSP. La seconde phase semble donc jouer un rôle différent des phases $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ sur la recristallisation dans l'alliage Mg-2%Ca.

Les microstructures FSP-500 et FSP-1300 nugget RS présentent des particules de secondes phases grossières, d'une taille moyenne respectivement de 7,3 et 6 μm . Ces parti-

Échantillons (cross section)	Zener-Hollomon (s ⁻¹)		Taille des particules Mg ₂ Ca (µm)		Taille de grains (µm)	
	Nugget RS	Nugget AS	Nugget RS	Nugget AS	Nugget RS	Nugget AS
FSP-500		1,8×10 ¹³		7,3	1	1,7
FSP-1300	3,5×10 ¹¹	9,4×10 ¹⁰	6	< 1	7,3	1,9
FSP-2000	3,3×10 ¹¹	1,4×10 ¹¹		0,27	1,3	1,4
ECAP	10 ¹¹ -10 ¹²		8,1		1,5	

TABLEAU 4.5 – Paramètres microstructuraux des différentes microstructures associés aux paramètres de Zener-Hollomon

Note : la position Nugget AS du FSP-1300 correspond à la bande hétérogène de la nugget zone

cules représentent environ 5% du volume de la microstructure. La morphologie de ces secondes phases est donc comparable à celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Cependant, le FSP a permis de disperser ces particules, pour obtenir une répartition plus homogène. Les chapelets de particules présents dans l'alliage homogénéisé ne sont plus observables et les particules sont moins agglomérées. La distribution des particules est plus homogène, comme peut l'attester l'augmentation de particules dans un voisinage de 100 µm dans les échantillons après FSP. Une particule Mg₂Ca dans l'échantillon FSP-500 avoisine en moyenne 13 particules dans une zone de 100 µm, dans un échantillon FSP-1300 le nombre de particules voisines est de 10 alors que dans l'alliage homogénéisé une particule Mg₂Ca avoisine en moyenne 6,4 particules.

Cette distribution homogène de particules grossières dans la microstructure pourrait permettre du PSN, avec un effet pinning attendu quasiment inexistant. Pour ces microstructures, la taille de grains doit donc être principalement contrôlée par la germination et les particules Mg₂Ca n'ont pas d'effet de pinning sur les grains.

Lorsque les microstructures de l'alliage Mg-2%Ca présentent des particules grossières de Mg₂Ca, la recristallisation dynamique semble donc contrôlée par le paramètre de Zener-Hollomon. Ce comportement à la recristallisation est donc comparable à celui des alliages Mg-Al-Zn. Contrairement aux alliages Mg-Al-Zn, la phase Mg₂Ca n'est pas dissoute lors du FSP, elle est redistribuée spatialement. La fraction surfacique et la taille des particules de Mg₂Ca ne sont donc pas modifiés au cours du FSP. Le rôle de PSN de cette phase semble mineur puisque les différences observées avec la relation de Chang et al. sont minimales.

Au contraire, la recristallisation des microstructures FSP-2000 et FSP-1300 dans la bande côté AS semble différente : la diminution du paramètre de Zener-Hollomon est cou-

plée à une diminution de la taille de grains. Ces microstructures présentent des particules de secondes phases affinées qui pourraient donc jouer un rôle dans la recristallisation et entraîner un comportement différent par rapport aux autres microstructures de l'alliage Mg-2%Ca et des alliages Mg-Al-Zn.

Affinement de la phase Mg₂Ca

La morphologie de la seconde phase dans la nugget zone de l'échantillon FSP-2000 (ainsi que de la bande de la nugget zone côté AS de l'échantillon FSP-1300) est très différente des microstructures des échantillons élaborés à plus basse vitesse de rotation. Les particules de Mg₂Ca n'ont pas seulement été dispersées, leur taille a également diminué. Les particules ont une taille comprise entre 50 et 500 nm, avec une taille moyenne de 270 nm, et ne sont donc plus comparables aux particules de l'alliage homogénéisé. Les causes de cet affinement sont probablement assez complexes, plusieurs mécanismes pouvant contribuer à une réduction de la taille des phases Mg₂Ca durant le FSP. En effet, les particules grossières pourraient être dissoutes grâce aux températures élevées et aux déformations apportées lors du FSP puis re-précipitées en fines particules ; elles pourraient également être fragmentées mécaniquement. Ces phénomènes ne sont pas opposés mais pourraient coexister et avoir lieu simultanément ou successivement. De plus, la contribution de chaque phénomène pourrait différer d'une particule à une autre, notamment en fonction de leur taille. Ces phénomènes ont déjà été rapportés, notamment par Li et al. sur un alliage Mg-Gd-Y-Zn-Zr modifié par FSP [161]. Selon eux, certaines phases sont dissoutes du fait des températures élevées atteintes lors du FSP alors que d'autres, plus stables thermiquement, sont fragmentées au cours du procédé. Les phases dissoutes vont ensuite re-précipiter et jouer un rôle avec les phases fragmentées dans la recristallisation pour permettre le développement de grains très fins. Pour l'alliage Mg-2%Ca cela est discuté dans les paragraphes suivants.

Les déformations très importantes imposées au matériau lors du FSP placent l'alliage Mg-2%Ca dans un état hors équilibre. Il est donc possible qu'avec une température élevée et des déformations intenses, la phase Mg₂Ca puisse être dissoute au cours du FSP. Une dissolution similaire, stimulée mécaniquement par hyper-déformation, est étudiée par Liu et al. sur un alliage aluminium-cuivre déformé par ECAP [162]. L'énergie apportée par l'ECAP permet de dissoudre des particules inter-métalliques ; cette dissolution est d'autant plus facile si la particule est petite et que l'énergie mécanique apportée est importante.

La microstructure de l'échantillon FSP-1300 peut conforter cette hypothèse. En effet, la nugget zone de cet échantillon est hétérogène et présente deux morphologies de particules

Mg₂Ca différentes. Dans la partie RS de la nugget zone, les particules de Mg₂Ca ne sont pas affinées et ont simplement été redistribuées. Dans la partie AS de la nugget zone (la bande), les particules sont affinées. Les mesures de températures, présentées dans le chapitre 3, indiquent une différence de température de l'ordre de 50°C entre le côté RS et le côté AS de la nugget zone, avec une température plus chaude côté AS, très proche de la température eutectique (514°C). Il se pourrait donc que dans le cas de l'échantillon FSP-1300, seul le côté AS de la nugget zone respecte les conditions nécessaires, température/déformations, à la dissolution des particules Mg₂Ca.

Les températures mesurées dans la nugget zone de l'échantillon FSP-2000 et celle côté RS de l'échantillon FSP-1300 sont très proches de la température eutectique. En effet, les températures maximales mesurées sont 514 °C et la température eutectique est de 516 °C. De plus, ces températures mesurées sous-estiment probablement les températures maximales atteintes dans le matériau. En effet, celles-ci seraient atteintes au coeur de la nugget zone. Il est donc possible que la température eutectique soit franchie au cours du FSP.

Un autre argument similaire est apporté par la zone sous l'épaulement dans les différents échantillons, Figure 4.42. Sur cette figure, la zone sous l'épaulement est présentée ; on y observe donc la transition entre la TMAZ et la zone influencée par l'épaulement. Cette zone n'a pas été étudiée en détail mais les particules Mg₂Ca y sont grandement affinées pour tous les échantillons. La morphologie des particules Mg₂Ca est donc similaire à celle que l'on peut trouver dans la nugget zone de la microstructure FSP-2000. Selon Albakri et al. la zone directement en contact avec l'épaulement est la zone où les déformations sont les plus sévères et les températures les plus élevées au cours du FSP [74]. Lors du FSP sur l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, les conditions pourraient donc être réunies dans cette zone pour que les particules Mg₂Ca soient dissoutes pour les paramètres utilisés.

Il est important de noter que les particules Mg₂Ca affinées sont présentes dans la microstructure après FSP. Si elles ont été dissoutes, elles ont alors reprécipité. Cela peut s'expliquer par le fait que la limite de solubilité du calcium dans le magnésium est faible, le calcium ne peut donc pas rester en solution solide. La phase Mg₂Ca va donc reprécipiter sous la forme de particules très fines.

Comme cela a déjà été évoqué, un autre mécanisme peut également être évoqué : la fragmentation mécanique des particules Mg₂Ca. Tout d'abord, les particules de Mg₂Ca dans les échantillons FSP-2000 ont été analysées ; des images MET de ces particules sont présentées sur la Figure 4.43. Certaines particules Mg₂Ca apparaissent particulièrement déformées, Figure 4.43 a). Le contraste visible dans cette particule suggère une forte déformation subie durant le FSP. La morphologie de ces particules laisse penser qu'elles ont été fragmentées et déformées.

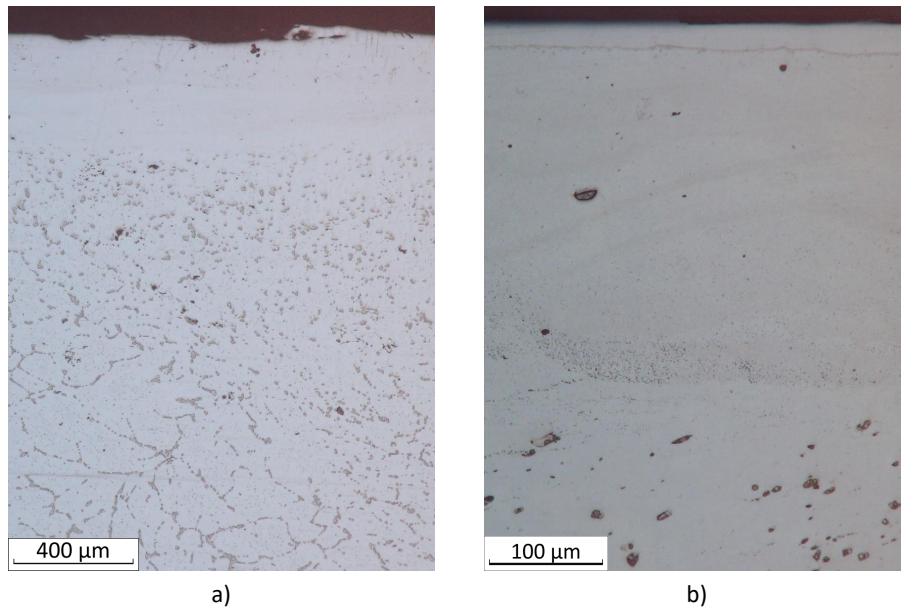


FIGURE 4.42 – Zone proche épaulement a) FSP-2000 b) FSP-1300

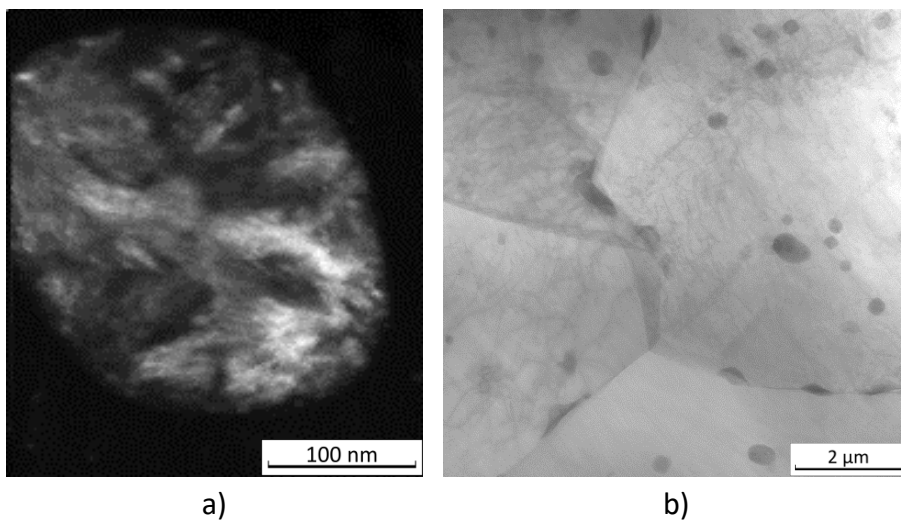


FIGURE 4.43 – a) Particules Mg_2Ca circulaires aux joints de grains et dans les grains de magnésium b) Particule observée en champ sombre virtuel avec le logiciel ACOM - MET

Selon certains auteurs, atteindre une taille fine de particules intermétallique par fragmentation mécanique peut être compliqué. C'est notamment le cas de Hannard et al. qui étudient un alliage d'aluminium 6065 modifié par FSP. Les particules intermétalliques sont alors réduites jusqu'à une taille d'environ 1 μm [163]. Malgré l'augmentation du nombre de passes, le FSP ne permet pas de réduire plus finement ces particules intermétalliques. Cependant, une fragmentation de particules intermétalliques menant à des particules plus fines a été rapportée par plusieurs auteurs, notamment par Zhang et al. sur un alliage Mg-Al-Ca-R.E [95] ou par Li et al. sur un alliage Mg-Gd-Y-Zn-Zr [161]. Les particules peuvent alors atteindre quelques dizaines de nanomètres.

Pour le FSP-2000, la taille des particules après FSP (comprise entre 50 et 500 nm) nécessite donc de s'interroger sur la possibilité de fragmentation. Il est possible qu'une fragmentation des particules intervienne pour en diminuer la taille mais il se pourrait que la taille finale ne soit pas exclusivement due à ce mécanisme.

Il est donc difficile de définir la contribution de chacun de ces mécanismes (fragmentation ou dissolution/précipitation). Il est vraisemblable que ces scénarios coexistent dans l'affinement des particules Mg_2Ca . En effet, la dissolution de la phase est d'autant plus probable et aisée si les particules sont fragmentées et ont une taille plus petite.

La fragmentation et la dissolution des particules ainsi que la recristallisation des grains déformés peuvent intervenir de façon combinée. En effet, les particules pourraient être fragmentées mécaniquement par l'outil, puis dissoutes à la faveur de températures élevées, de déformations intenses et d'une plus petite taille. Dans le même temps, la recristallisation peut avoir commencé. Dans ce cas, les particules fragmentées mais également les particules re-précipitées à la suite de la dissolution vont jouer un rôle dans la recristallisation. Les particules seraient alors déformées moins sévèrement, dans la TMAZ derrière l'outil, après précipitation.

Ces mécanismes liés à l'affinement des particules interviennent donc dans la recristallisation des microstructures. Les particules affinées vont avoir un rôle dans la croissance cristalline en bloquant le mouvement des joints de grains.

Taille de grains contrôlée par pinning

Pour confirmer le rôle des particules dans la taille de grains, il apparaît qu'une part importante des particules sont présentes aux joints de grains. Cet effet, dit de "pinning" des particules dans le processus de recristallisation, est visible sur la figure 4.43 b). Cela peut être confirmé par l'équation de Zener-Smith :

$$D_{max} = \frac{2r}{3f} \quad (4.2)$$

Cette équation permet de déterminer la taille limite que peut atteindre un grain, D_{max} , selon la taille moyenne des particules r et la fraction surfacique f et donc déterminer l'effet du pinning sur la recristallisation.

En appliquant l'équation (4.2) à la microstructure FSP-2000, la taille de grains limite calculée est d'environ 3 μm pour des particules d'une taille moyenne de 270 nm. La taille de grains calculée est assez proche de la taille de grains mesurée expérimentalement (entre 1,3 et 1,8 μm).

L'affinement des particules de Mg_2Ca à hautes vitesses de rotation permet donc de limiter la croissance de grains par effet de pinning malgré un paramètre de Zener-Hollomon faible.

Un effet de pinning suite à la fragmentation de particules de seconde phase par FSP est mentionné par Zhang et al. [95]. Ils rapportent un affinement important de la phase Al_2Ca par FSP sur un alliage Mg-Al-Ca-R.E. L'alliage initial présente avant FSP un réseau de seconde phase principalement composé de phases Al_2Ca ; après FSP les particules Al_2Ca , stables thermiquement, ont été fragmentées et leur taille est comprise entre 20 et 100 nm. Un affinement des grains de 5-7 μm à 0,8-1 μm est observé et est expliqué par deux aspects. La taille des grains peut être due à la faible température générée par une vitesse d'avance élevée ($v = 1500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) mais également par le rôle des particules. La taille des particules évolue au cours du FSP, elles vont donc avoir un impact sur la taille de grains qui varie en deux temps. Dans un premier temps, les particules ont une taille grossière et peuvent donc avoir un rôle de stimulation de la recristallisation dynamique. Dans un second temps, les particules sont fragmentées mécaniquement par le FSP et vont devenir des obstacles à la croissance cristalline par un effet de pinning des grains recristallisés au début du processus.

Cette évolution de la seconde phase et le rôle qu'elle joue dans la recristallisation sont des différences majeures avec les alliages Mg-Al-Zn tels que l'AZ91 ou l'AZ80 où la phase $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ est principalement dissoute lors du FSP [98][85].

La taille des particules Mg_2Ca dans la microstructure FSP-2000 peut permettre un comportement similaire. La taille grossière initiale (8,4 μm) des particules Mg_2Ca favorise la germination comme pour les microstructures FSP-500 et FSP-1300, et après affinement de ces particules, elles bloquent la croissance cristalline par un effet de pinning dû à leur taille (270 nm). Des grains très fins peuvent alors être générés, comme mesurés expérimentalement (1,4 μm).

L'effet de pinning induit par la présence des particules fines de Mg_2Ca entre donc en concurrence avec la diminution du paramètre de Zener-Hollomon et ne permet plus de corréler la recristallisation des grains avec ce paramètre.

Cette différence de comportement à la recristallisation selon la taille des particules peut être mise en évidence dans la nugget zone de l'échantillon FSP-1300. En effet, la

nugget zone présente deux microstructures distinctes. La majeure partie de la nugget zone, côté RS et au centre présente une microstructure avec des grains de l'ordre de 8 μm et des particules d'une taille moyenne de 6 μm . Côté AS de la nugget zone, une bande de quelques centaines de microns de large présente une microstructure affinée, avec des grains d'une taille de 1,9 μm et des particules fines, de taille inférieure à 1 μm .

Côté RS, la recristallisation est donc contrôlée par le paramètre de Zener-Hollomon avec une influence faible des particules Mg_2Ca . Côté AS, l'affinement des particules empêche les grains recristallisés de croître par un effet de pinning.

Le fait que la recristallisation soit impactée par la présence des particules fines implique que les particules sont présentes au moment de la croissance cristalline.

Synthèse

En conclusion, le FSP engendre deux types de microstructures différentes. À basse vitesse de rotation, dans le cas du FSP-500, les particules de seconde phase sont redistribuées spatialement dans la microstructure et ont un impact faible sur la croissance des grains. Dans ce type de microstructure, la taille de grains est liée au paramètre de Zener-Hollomon, une diminution de la température ou une augmentation de la vitesse de déformation entraîne un affinement de la taille de grains.

À haute vitesse de rotation, dans le cas du FSP-2000, les particules de seconde phase sont fragmentées, donc affinées et redistribuées spatialement dans la microstructure. Dans ce cas, les particules ont un impact sur la croissance des grains car leur taille permet un effet de pinning des particules sur la croissance cristalline. La taille des grains est donc limitée par la présence et la taille des particules de seconde phase.

La transition entre ces deux régimes de recristallisation semble se situer à une vitesse de rotation de 1300 rpm, où les deux morphologies de particules sont présentes dans la nugget zone. L'affinement des particules pourrait donc s'effectuer à une vitesse de déformation d'environ 100 s^{-1} et une température proche de 510 $^\circ\text{C}$. La microstructure de la nugget zone de l'échantillon FSP-1300 est donc une transition entre les deux types de microstructures développées. Ce point mériterait probablement d'être approfondi en considérant d'autres vitesses de rotation, voire d'autres vitesses d'avance.

4.4.1.2 Recristallisation de la microstructure ECAP

L'ECAP est également un procédé thermomécanique utilisé pour affiner la microstructure du magnésium et de ses alliages et pourrait donc avoir un impact fort sur la seconde phase. La température imposée et les déformations sévères générées au cours du procédé permettent la recristallisation dynamique dans la microstructure. La température et la route utilisée au cours de l'ECAP ont une influence sur la taille des grains recristallisés. La réduction de la taille de grains par ECAP semble limitée par la température. En effet, la température favorise la croissance cristalline, il conviendrait donc de baisser la température pour affiner les grains. Cependant, lorsque la température est trop faible, les systèmes de glissement non basaux ne sont pas, ou peu, activés et l'échantillon peut se briser lors de l'extrusion.

L'ECAP effectué sur du magnésium pur met en évidence un affinement de la microstructure. Beausir et al. ont extrudé par ECAP des lingots de magnésium pur selon les routes A, B_C et C à une température de 250°C [117]. À la suite de quatre passes pour toutes les routes, les grains présentent une taille de 20 µm (un dixième de la taille initiale). La diminution de la température entre les passes est une méthode utilisée pour réduire la taille de grains de manière plus importante. Biswas et al. effectuent, en suivant une route A, quatre passes à 250°C puis réduisent la température de 50°C par passe jusqu'à la 8ème passe qui est effectuée à température ambiante sur du magnésium pur. Les grains ainsi obtenus ont une taille de 250 nm [114].

Une réduction de la taille des grains après ECAP est également rapportée pour des alliages de magnésium. Figueiredo et al. étudient l'évolution microstructurale d'un alliage AZ31 et d'un alliage ZK60 extrudés à 200°C par une route B_C [164]. Ils définissent une relation dans laquelle l'homogénéité de la distribution ainsi que la taille des grains recristallisés après une passe d'ECAP sont corrélées à la taille de grains initiale (avant chaque passe). Une taille initiale de grains critique serait nécessaire pour atteindre une distribution homogène. Si la taille de grains initiale est supérieure à la taille critique, la distribution sera alors bimodale avec une recristallisation partielle. Des grains fins recristallisés ont germé aux joints de grains des anciens gros grains, mais ceux-ci sont toujours présents. Au contraire, si la taille de grains initiale est inférieure à la taille critique, la distribution sera homogène avec une recristallisation totale. La taille critique ne dépend pas seulement de l'alliage étudié mais également de la température d'extrusion, qui permet l'activation des plans de glissement non basaux. Une distribution homogène de grains avec une taille moyenne de 1,6 µm après six passes est rapportée pour une taille de grains initiale de 9,4 µm pour l'alliage AZ31. Concernant l'alliage ZK60, la taille de grains initiale

est de $2,9\ \mu\text{m}$; cette taille de grains permet d'affiner de manière homogène les grains en une seule passe, avec une taille moyenne de grains de $0,8\ \mu\text{m}$. Ce modèle est retrouvé par Kim et al. sur un alliage AZ61 [118]. Après quatre passes effectuées avec une route B_C à 275°C , ils observent une distribution bimodale de la taille de grains, des petits grains ayant germé entre les gros grains non recristallisés. Après 8 passes, suivant la même route à la même température, les grains ont une taille homogène de $8\ \mu\text{m}$. Ils sont affinés par rapport aux grains d'une taille de $24\ \mu\text{m}$ initialement présents dans l'alliage. Ils mettent également en évidence l'importance de la microstructure initiale sur les grains recristallisés après ECAP en comparant les résultats obtenus sur l'alliage AZ61 avec un alliage AZ61 recuit. Cet alliage AZ61 recuit a une taille de grains de $400\ \mu\text{m}$. Un affinement des grains est observé, avec une taille de grains après ECAP de $23\ \mu\text{m}$. Cependant un écart important avec l'alliage non recuit est constaté, l'alliage non recuit présentant des grains après ECAP de $8\ \mu\text{m}$.

L'influence de l'ECAP sur la microstructure d'un alliage Mg-2%Ca est étudié par Jay [4]. Il rapporte un affinement important de la taille de grains pour atteindre une taille de $2\ \mu\text{m}$ après 8 passes d'une route B_A à 280°C . Les particules Mg_2Ca d'une taille comprise entre 100 et $600\ \text{nm}$ ne sont pas réparties de manière homogène et forment des amas. Des nano-grains de magnésium, issus des lamelles de magnésium de la phase eutectique, sont présents à proximité des amas, mais la seconde phase semble jouer un rôle secondaire dans la recristallisation des grains. Un effet de pinning pourrait avoir lieu grâce à la taille des particules, mais elles ne sont pas réparties de manière homogène dans la microstructure.

Dans cette thèse, l'alliage initial présente des grains d'une taille de l'ordre du millimètre. Plusieurs passes sont vraisemblablement nécessaires afin d'obtenir des grains totalement recristallisés. Après 8 passes, la distribution de grains est homogène et ils présentent une taille de $1,5\ \mu\text{m}$. L'affinement par ECAP a donc été efficace. La microstructure ECAP pourrait avoir un comportement à la recristallisation similaire à la microstructure FSP-500. En effet, les particules Mg_2Ca ont été redistribuées spatialement et ont gardé leur taille initiale. La répartition spatiale est différente mais la morphologie des secondes phases, leur fraction surfacique ainsi que la taille des grains recristallisés sont similaires entre les microstructures ECAP et FSP-500. Il est donc probable que la seconde phase joue un rôle mineur dans la germination et n'impacte pas la croissance cristalline.

4.4.2 Texture cristallographique après FSP

En plus de modifier la seconde phase et la taille de grains, le Friction Stir Processing a permis de développer des échantillons présentant des textures cristallographiques différentes. L'analyse de la texture doit être effectuée en prenant en compte avec précision les positions des mesures dans la plaque. En effet, des évolutions de la texture suivant la

position d'analyse dans les plaques FSP sont habituellement rapportées dans la littérature.

Influence des paramètres procédés sur l'orientation dans la nugget zone

La texture cristallographique développée par FSP varie en fonction des paramètres procédés. En effet, la vitesse de déformation, la déformation et le flux matériau développés par l'outil sont différents lorsque la vitesse de rotation et d'avance évoluent.

Cette évolution peut être étudiée, à nouveau, grâce au paramètre de Zener-Hollomon qui combine la température et la vitesse de déformation générées par un traitement thermomécanique. Yu et al. rapportent une forte texture basale dans la nugget zone accompagnée d'une évolution de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ en fonction du paramètre de Zener-Hollomon au cours du FSP sur un alliage AZ31 présentant avant FSP une forte texture basale (l'axe $\langle c \rangle$ étant parallèle à la normale à la plaque ND) [76]. Ils calculent pour chaque condition le paramètre de Zener-Hollomon en estimant la température de la nugget zone en utilisant la relation d'Arbegast et Hartley [135](équation 3.2 du chapitre 3), ainsi que la vitesse de déformation subie par le matériau en utilisant la relation de Chang [77](équation 3.3 du chapitre 3). Une relation est ensuite établie entre les valeurs du paramètre de Zener-Hollomon et les textures développées par FSP. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon est compris entre 10^{10} et 10^{11} s^{-1} , l'axe $\langle c \rangle$ est orienté parallèlement à la direction FSP avec parfois un second pic d'intensité normal à la plaque. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon augmente au-delà de 10^{12} s^{-1} , l'axe $\langle c \rangle$ s'oriente proche de l'axe normal à la plaque, formant un angle de 40° avec la normale à la plaque dans la direction FSP. Cette évolution de la texture en fonction du paramètre de Zener-Hollomon est présentée sur la figure 4.44 issue du travail de Yu et al.

Yu et al. expliquent alors que si des macles de traction $\{10\bar{1}2\}$ sont générées au cours de la déformation, la texture orientée parallèlement à la direction FSP se réoriente de 90° en direction de la normale à la plaque. Cette tendance est retrouvée par Suhuddin et al. en étudiant la microstructure d'un alliage AZ31 au cours du FSP [165]. Le procédé est stoppé en cours et le matériau est trempé pour figer sa microstructure. Dans la TMAZ proche de la nugget zone, Suhuddin et al. rapportent une proportion importante de macles à 86° par rapport à la texture initiale. Des grains avec une orientation proche de 90° par rapport à l'orientation principale sont également observés par Hütsch sur un alliage AZ31 après FSP à une vitesse d'avance de $1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ et une vitesse de rotation de 2000 rpm [166].

Il est rapporté que les macles pourraient être générées seulement au dessus d'une valeur critique du paramètre de Zener-Hollomon [145]. Barnett et al. mentionnent une valeur critique de mûlage comprise entre 10^{10} et 10^{14} s^{-1} pour un alliage AZ31 en fonction de

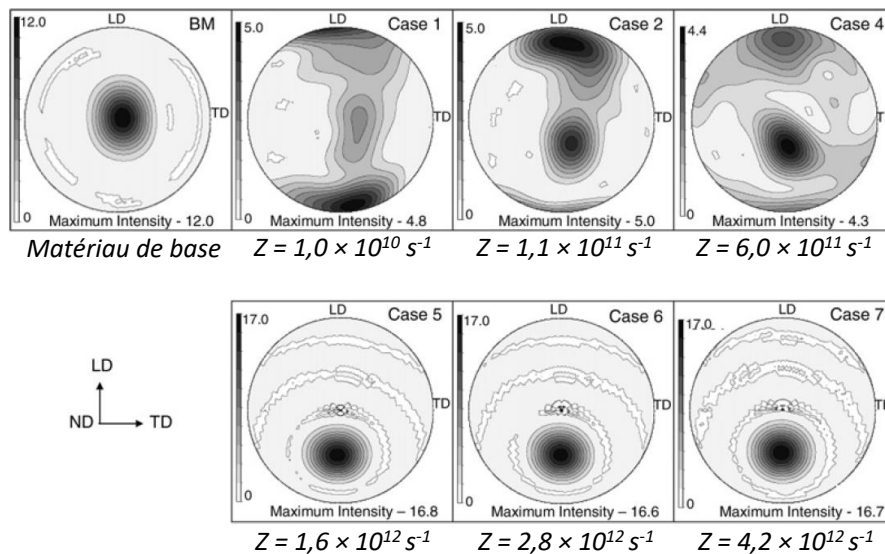


FIGURE 4.44 – Figures de pôle $\{0002\}$ effectuées dans la nugget zone pour six cas différents ainsi que l’alliage de base AZ31. Evolution de la texture en fonction du paramètre de Zener-Hollomon [76]

la taille de grains, Figure 4.40 [140]. Cette plage de valeur est en bonne corrélation avec la valeur critique de mâclage déterminée par Yu et al. également sur un alliage AZ31, proche de 10^{12} s^{-1} [167]. Lorsque Z est inférieur à cette valeur, les macles ne seraient pas générées dans le matériau lors de la déformation et n’auraient donc pas d’influence sur le processus de recristallisation.

Une évolution de l’orientation cristallographique selon l’évolution des paramètres procédés FSP est également rapportée par Hütsch sur un alliage AZ31 [166]. Sans évoquer la température dans la nugget zone, Hütsch corrèle la tendance de l’axe $\langle c \rangle$ à s’orienter dans la direction FSP avec l’augmentation de la vitesse d’avance. Pour les différentes microstructures générées (paramètres procédés variés), Hütsch mesure une texture basale forte et une variation de l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$. Lorsque la vitesse d’avance augmente, l’axe $\langle c \rangle$ s’oriente majoritairement de la direction ND vers la direction FSP, Figure 4.45. Selon Hütsch, l’orientation du plan basal est corrélée à celle du plan de cisaillement : le plan basal s’oriente parallèlement à ce dernier. Le plan de cisaillement est lié à la forme de l’outil ainsi qu’aux autres paramètres procédés. En fonction de la vitesse d’avance, la température générée est différente et le plan de déformation s’oriente selon des angles différents, Figure 4.46. L’orientation du plan basal généré est alors différente. Cependant, la vitesse d’avance n’est pas le seul paramètre à être modifié lors du développement des différentes microstructures par Hütsch, il est donc possible que d’autres facteurs tels que l’angle de l’outil ou la vitesse de rotation jouent également un rôle sur les différences de déformation. Il est donc complexe d’établir un lien direct entre la vitesse d’avance et la texture développée. L’évolution selon le paramètre de Zener-Hollomon semble plus

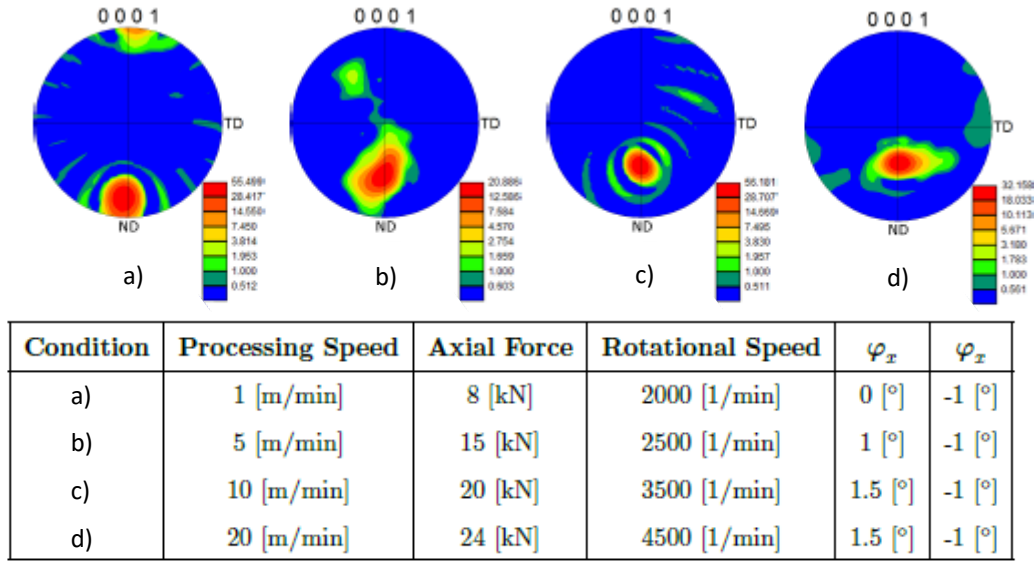


FIGURE 4.45 – Évolution de l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ en fonction de plusieurs paramètres procédés FSP pour un alliage AZ31. Figures de pôles publiées par Hütsch [166]

pertinente car il regroupe l’impact des différents paramètres procédés grâce à la vitesse de déformation et la température.

Le Friction Stir Processing développe donc une texture basale dont l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ dépend fortement des paramètres procédés pour l’alliage AZ31 comme vu précédemment mais également pour des alliages AZ61 [99], AZ80 [98] ou ZKX50 [101]. L’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ varie selon le paramètre de Zener-Hollomon avec des orientations allant de la normale à la plaque ND à la direction FSP.

Les textures des différentes microstructures développées pour l’alliage Mg-2%Ca par FSP présentent également une évolution en fonction des paramètres procédés. Cette évolution peut être discutée en fonction du paramètre de Zener-Hollomon correspondant aux différentes microstructures. De plus, il est important de noter que contrairement aux alliages mentionnés précédemment, dans cette thèse l’alliage homogénéisé ne présente pas une texture basale forte.

L’axe $\langle c \rangle$ présente une orientation différente selon le paramètre de Zener-Hollomon des microstructures FSP. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon est élevé, cas de la microstructure FSP-500 ($Z = 1,8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$), l’axe $\langle c \rangle$ est proche de la normale à la plaque dans la nugget zone. Cette orientation développée à partir d’un paramètre de Zener-Hollomon élevé correspond aux résultats de Yu sur un alliage AZ31 [76]. Cependant, l’intensité de la texture de la microstructure FSP-500 (entre 39 et 50) est bien plus élevée que celle rapportée par Yu et al. (≈ 17). Le paramètre de Zener-Hollomon pour le FSP-500 est également plus élevé que celui calculé par Yu et al. concernant les échantillons étudiés.

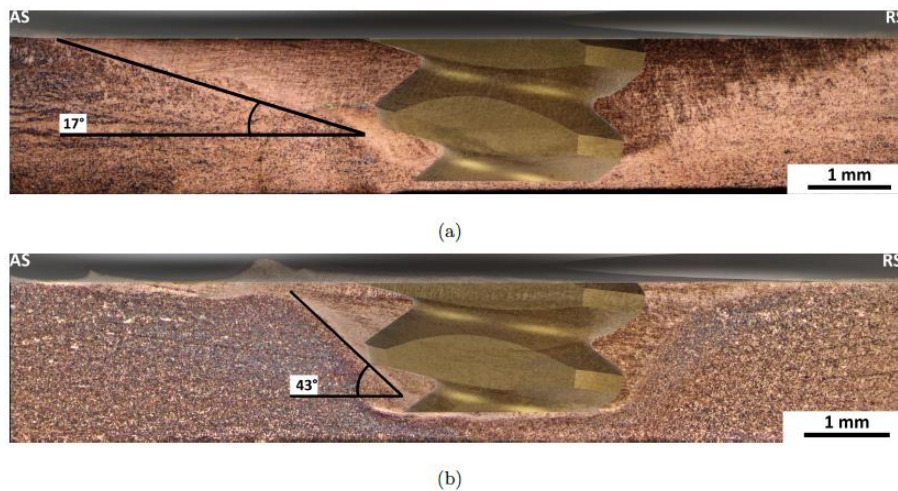


FIGURE 4.46 – Macrographie d’une coupe transversale d’une plaque d’AZ31 après FSP avec une représentation de l’outil et de l’angle du plan de déformation pour différents paramètre a) $v = 1 \text{ m.min}^{-1}$, $\omega = 2000 \text{ rpm}$; b) $v = 20 \text{ m.min}^{-1}$, $\omega = 4500 \text{ rpm}$ [166]

Cette différence dans le paramètre de Zener-Hollomon pourrait entraîner une différence dans les systèmes de glissement activés lors du FSP et agir sur la production de macles [140]. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon diminue, cas de la microstructure FSP-2000 ($Z = 1,4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$), l’axe $\langle c \rangle$ s’oriente proche de la direction FSP dans la nugget zone. Dans ce cas, le plan basal est perpendiculaire à la direction FSP. Cela correspond à la tendance rapportée par Yu et al. avec des paramètres de Zener-Hollomon de l’ordre de 10^{10} - 10^{11} s^{-1} . L’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ est également similaire aux résultats de Park et al. sur un alliage AZ61 [99]. En effet, ils mesurent une orientation préférentielle de l’axe $\langle c \rangle$ parallèle à la direction FSP ; l’intensité de cette texture est de 18 (l’intensité pour la nugget zone du FSP-2000 est comprise entre 14 et 23). Selon Park et al., lors du passage de l’outil, le cisaillement proche du pion (la nugget zone) génère une texture basale avec le plan basal perpendiculaire à l’avance de l’outil FSP, avec donc l’axe $\langle c \rangle$ parallèle à la direction d’avance.

La nugget zone de l’échantillon FSP-1300 présente une évolution de l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ entre les positions nugget RS et nugget AS. À la position nugget RS, l’axe $\langle c \rangle$ forme un angle de 30° avec la direction normale vers la direction FSP alors qu’à la position nugget AS, l’axe $\langle c \rangle$ est dans le plan de la direction FSP. La microstructure de la nugget zone de l’échantillon FSP-1300 pourrait donc être le témoin de la transition entre l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ normal à la plaque (type FSP-500) et l’orientation de l’axe $\langle c \rangle$ proche de la direction FSP (type FSP-2000). La différence de texture entre la position nugget RS et la position AS pourrait s’expliquer par la différence de paramètre de Zener-Hollomon, due à la différence de température entre le côté RS et AS de la nugget zone. Cependant la différence de température entraîne une différence assez faible sur le

paramètre de Zener-Hollomon ($3,5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ côté RS et $9,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ côté AS). De plus, le paramètre de Zener-Hollomon de la nugget zone RS de l'échantillon FSP-1300 ($3,5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) correspond au paramètre de Zener-Hollomon de la nugget zone RS de l'échantillon FSP-2000 ($3,3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$). Or, ces deux zones ont des orientations cristallographiques différentes puisque l'axe $\langle c \rangle$ est dans la direction FSP pour l'échantillon FSP-2000. Il se pourrait donc que le paramètre de Zener-Hollomon ne soit pas le seul facteur agissant sur la texture cristallographique dans la nugget zone.

L'axe $\langle c \rangle$ est orienté différemment de la direction normale ND dans des microstructures où les particules de seconde phase sont finement réparties (FSP-2000 et nugget zone AS de l'échantillon FSP-1300). Les particules Mg_2Ca fines pourraient donc jouer un rôle dans l'orientation des grains recristallisés.

L'évolution de l'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ entre la direction normale à la plaque et la direction FSP correspond aux résultats rapportés par Yu et al. [76]. Avec un paramètre de Zener-Hollomon faible, l'axe $\langle c \rangle$ des grains recristallisés est proche de la direction FSP. Dans le cas d'un paramètre de Zener-Hollomon plus élevé, l'axe $\langle c \rangle$ des grains recristallisés est proche de la direction normale ND. Cette relation est donc également établie malgré un alliage avant FSP non texturé.

L'évolution de l'axe $\langle c \rangle$ en fonction des paramètres procédés semble également accompagnée de différences selon les positions observées. Il convient donc de discuter de l'évolution de la texture cristallographique dans la largeur de la plaque.

Évolution de la texture cristallographique dans la largeur de la nugget zone

Une rotation de l'axe $\langle c \rangle$ entre le côté RS et le côté AS de la nugget zone autour de la direction ND est rapportée dans la littérature. Xin et al. présentent l'évolution de la texture dans la largeur d'un alliage AZ31 à mi-épaisseur après FSP à une vitesse d'avance de $80 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et une vitesse de rotation de 800 rpm [102]. L'axe $\langle c \rangle$ est parallèle à la direction FSP au centre de la nugget zone et s'oriente vers la direction transversale TD de la plaque aux deux positions en extrême bordure de la nugget zone, Figure 4.47 a). Selon Xin et al., une intensité plus importante de la texture basale est mesurée dans la nugget zone (d'environ 25) par rapport aux positions dans la TMAZ ou dans le métal de base (entre 8 et 12).

Dans un alliage d'AZ61, la rotation de l'axe $\langle c \rangle$ selon la position dans la largeur de la plaque est également retrouvée par Park et al [99], Figure 4.47 b).

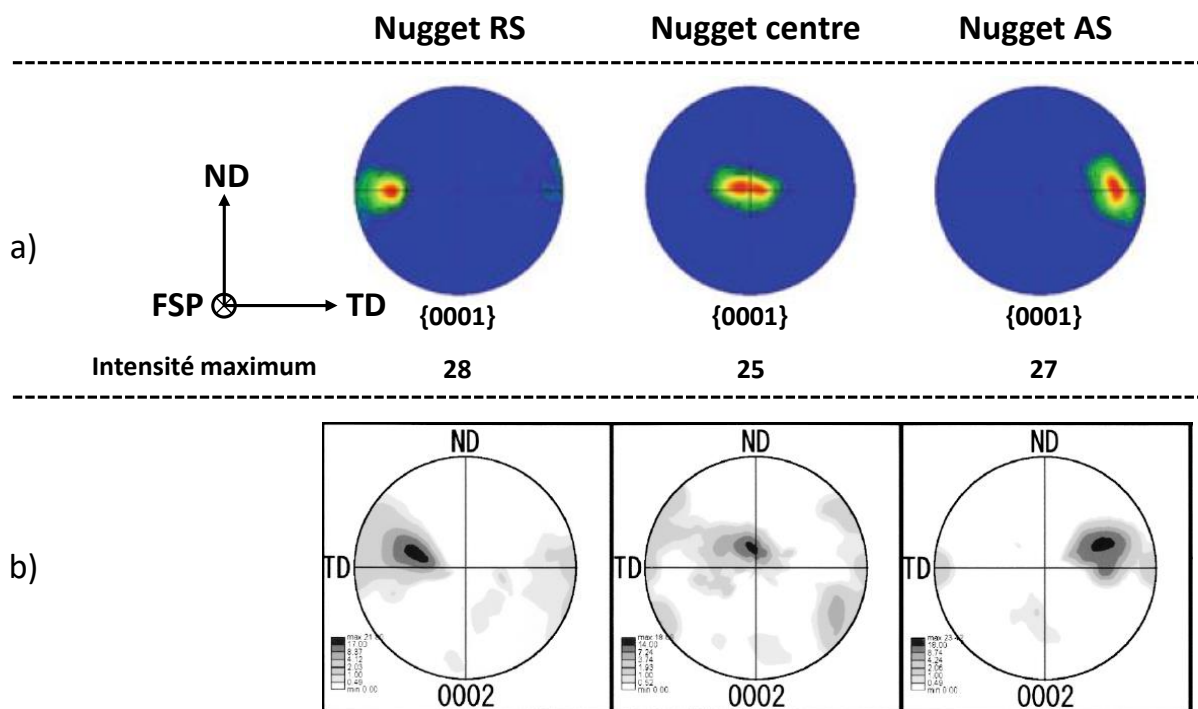


FIGURE 4.47 – Figures de pôles 0001 à trois position de la nugget zone. Évolution de la texture dans la largeur de la nugget zone a) pour un alliage AZ31 après FSP [102] b) pour un alliage AZ61 [99]

Selon Park et al., le plan basal formé après FSP est parallèle à la surface du pion dans la nugget zone à mi-épaisseur, Figure 4.48 a). L'axe $\langle c \rangle$ effectue donc une rotation entre le côté RS et le côté AS autour de l'axe ND en suivant le pion. Mallmann présente une illustration schématique de la rotation de l'axe $\langle c \rangle$ en fonction des traces laissées par

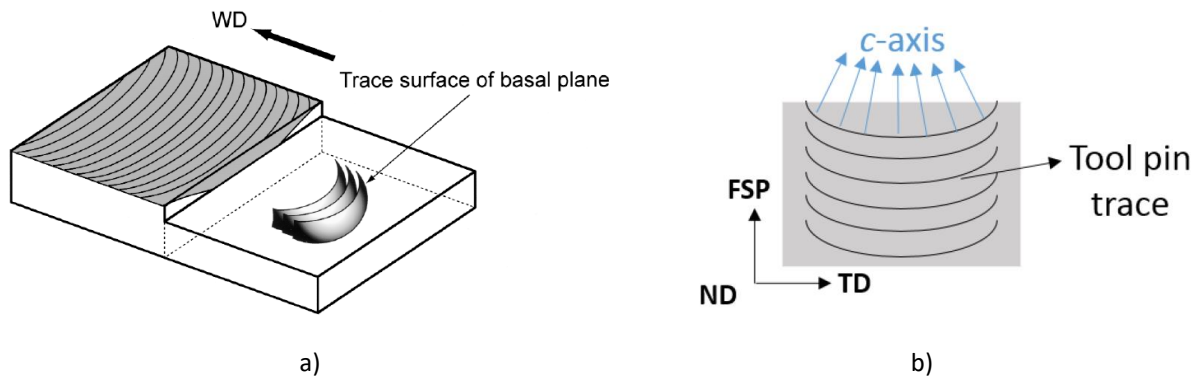


FIGURE 4.48 – a) Schéma de la rotation du plan basal dans la largeur de la plaque [99]
 b) Schéma de la rotation de l'axe $\langle c \rangle$ identifiable grâce aux traces de l'outil [3]

l'outil sur la surface supérieure, en s'appuyant sur les travaux de Park et al., Figure 4.48 b) [3].

Selon Park et al. le système de glissement basal serait le seul système de glissement activé lors du passage de l'outil FSP malgré une température élevée du fait de la vitesse de déformation importante. Le plan basal s'orienterait alors parallèlement au pion ; en effet la direction de cisaillement serait parallèle à la direction de rotation.

Cette évolution de l'axe $\langle c \rangle$ dans la direction transversale n'est pas exclusive aux alliages Mg-Al-Zn après FSP. En effet, la rotation de l'axe $\langle c \rangle$ autour de la direction ND est rapportée par Vargas et al. sur un alliage ZKX50 (Mg-Zn-Ca-Zr) [101]. Une forte texture basale est développée dont l'orientation dépend de la position étudiée. Sur le côté AS de la nugget zone, l'axe $\langle c \rangle$ forme un angle avec le plan formé par la direction FSP et la direction ND et n'est plus dans ce plan, contrairement à la position nugget centre. Cette tendance est accentuée lorsqu'une deuxième passe est effectuée. Selon Vargas et al., cette orientation correspond au flux matériau autour de l'outil pendant le FSP.

Une évolution de l'axe $\langle c \rangle$ dans la direction transversale est observée sur les échantillons FSP-500 et FSP-1300 dans la nugget zone. D'après la figure 4.36, dans la nugget zone de l'échantillon FSP-500, l'axe $\langle c \rangle$ est incliné selon un angle de -15° vers la direction transversale dans la zone nugget RS et de 30° vers la direction transversale dans la zone nugget AS. Cette inclinaison de l'axe $\langle c \rangle$ selon la position dans la nugget zone est retrouvée dans l'échantillon FSP-1300. D'après la figure 4.38, dans la nugget zone côté RS, l'axe $\langle c \rangle$ est proche du plan formé par la direction FSP et la direction ND. L'orientation de l'axe $\langle c \rangle$ à la position nugget zone AS se différencie particulièrement de la position nugget RS (pour rappel, cette position correspond à la bande où les particules Mg_2Ca sont plus fines). En effet l'axe $\langle c \rangle$ est orienté entre la normale à la direction FSP avec un angle compris entre 44° et 75° par rapport à la direction FSP. L'angle formé par l'axe $\langle c \rangle$ avec la direction FSP est particulièrement accentué à cette position par rapport à

la nugget zone AS de l'échantillon FSP-500.

La texture de la microstructure FSP-2000 se différencie des autres microstructures après FSP ainsi que de la littérature. En effet, l'axe $\langle c \rangle$ ne tourne pas autour de la direction normale à la plaque dans les positions de la nugget zone côté RS et AS. Cet échantillon semble particulier par rapport aux échantillons FSP-500 et FSP-1300.

Une rotation de l'axe $\langle c \rangle$ autour de la direction normale à la plaque est constatée pour les microstructures développées à basse et moyenne vitesse de rotation mais n'est pas retrouvée à haute vitesse de rotation.

En plus de l'évolution de texture dans la direction transversale (TD), une évolution est également constatée dans l'épaisseur de la plaque après FSP.

Suhhudin et al. étudient les évolutions de textures d'un alliage AZ31 développé par FSP selon différentes positions par rapport à l'outil [165]. L'influence de l'épaulement sur la texture est mise en valeur par Suhhudin et al., la texture étant modifiée selon la position d'analyse dans l'épaisseur. L'épaulement de l'outil aurait un impact fort sur le flux matériau proche de la surface supérieure et influencerait la déformation et donc la texture. Cette influence de l'épaulement modifie la texture développée dans le nugget et des orientations différentes peuvent être mesurées en fonction de la position dans l'épaisseur de la plaque. Cette évolution dans l'épaisseur de la plaque est également rapportée par d'autres auteurs tels que Park et al. sur un alliage AZ61 et Xin et al. sur un alliage AZ31 [99][102]. Vargas et al., sur un alliage Mg-Zn-Ca-Zr (ZKX50), ne constatent pas de différences d'orientations cristallographiques mais d'intensités de la texture entre deux positions dans l'épaisseur [101]. Le matériau semble avoir une texture plus prononcée dans la partie supérieure de la nugget zone que dans la partie inférieure. Cette différence serait le marqueur d'une déformation plastique plus intense dans la partie supérieure de la nugget zone, proche de l'épaulement de l'outil.

Dans cette thèse, l'évolution dans l'épaisseur de la plaque n'est pas étudiée car tous les échantillons ont été prélevés à mi-épaisseur, mais ce point met en évidence l'importance du repérage des cartographies EBSD.

Synthèse

Le FSP permet donc de développer des microstructures présentant des textures différentes avec une taille de grains similaire, notamment entre le FSP-500 et le FSP-2000. Dans le cas du FSP-500, le plan basal, plus dense, est exposé parallèlement à la surface supérieure. Les grains recristallisés sont vraisemblablement orientés selon l'orientation des macles générées au cours du FSP, aux alentours de 90° par rapport au plan de cisaillement. De plus, une légère rotation de l'axe $\langle c \rangle$ dans la direction transversale de la plaque

est observée. La texture de la nugget zone de l'échantillon FSP-2000 présente le plan basal perpendiculairement à la direction d'avance de l'outil FSP. Le plan basal s'oriente selon le plan de cisaillement, les déformations étant favorisées par une température élevée. La surface supérieure, qui sera caractérisée électrochimiquement, présente donc des plans moins denses que le plan basal. Cette différence de texture pourra avoir un impact sur les propriétés électrochimiques de ces échantillons. Le FSP-1300 semble être, comme pour les particules de seconde phase et la taille de grains, une microstructure de transition entre deux textures types. Cette transition s'exprime selon la position dans la largeur de la plaque.

4.4.3 Texture cristallographique après ECAP

La texture cristallographique semble être un paramètre important lors du traitement d'Equal Channel Angular Pressing. En effet, la réorientation des grains entre chaque passe pourrait aider à la déformation lors des passes suivantes. La déformation lors de l'ECAP peut être estimée comme un cisaillement dans l'échantillon suivant le plan à l'intersection entre les deux canaux du coude d'extrusion [117]. Selon Beausir et al., la texture peut être simulée avec l'hypothèse d'un cisaillement simple. Ce travail est effectué pour les routes A, B_C et C et est vérifié par des mesures de textures expérimentales. Selon ces résultats, les différents échantillons présentent une texture basale forte. L'axe $\langle c \rangle$ est orienté préférentiellement entre la direction normale à l'échantillon ND et la direction d'extrusion quelle que soit la route utilisée. Cependant pour la route B_C, l'axe est également légèrement orienté vers la direction transversale selon un angle de 20°. Cette orientation de l'axe $\langle c \rangle$ est sûrement induite par la rotation de +90° effectuée pour la route B_C. Cette orientation du plan basal est observée par Lin et al. sur un alliage AZ31 [112]. Le plan basal s'oriente avec un angle de 50 à 60° par rapport à la direction d'extrusion, ce qui est proche du plan théorique de cisaillement lors de l'extrusion.

Agnew et al. retrouvent cette orientation du plan basal pour des alliages AZ31 et AZ80 extrudés par route B_C à 200°C, avec un procédé de *back pressure* pour éviter les cassures [168]. Pour ces alliages, après 8 passes, l'axe $\langle c \rangle$ est orienté avec un angle de 50 à 60° par rapport à la direction d'extrusion, qui pourrait correspondre au plan théorique de cisaillement. Cependant, une orientation différente est observée pour l'alliage ZK60. Dans cet alliage, après 8 passes d'une route B_C à 260°C (sans *back pressure*), l'axe $\langle c \rangle$ est principalement proche de la direction normale à l'extrusion mais présente également d'autres orientations dans le plan de cisaillement. Ces orientations sont la manifestation de l'activation de plans de glissement non basaux durant la déformation.

L'échantillon ECAP de l'alliage Mg-2%Ca étudié au cours de ce travail, présente une texture basale avec l'axe $\langle c \rangle$ orienté principalement proche de la direction normale à

l'extrusion. Une seconde orientation de l'axe $\langle c \rangle$, moins intense, est observable. Elle fait un angle d'environ 30° avec la direction normale à l'extrusion. Les intensités de ces pics sont assez faibles (12 pour l'intensité maximale). L'utilisation de la route B_A permet d'utiliser des plans de cisaillement différent à chaque passe et de développer une microstructure moins texturée [4]. Le pic principal pourrait donc indiquer l'activation de plans non basaux au cours de la déformation et le pic secondaire pourrait correspondre à l'alignement du plan basal avec le plan théorique de cisaillement lors de l'ECAP. L'alliage Mg-2%Ca se comporte donc différemment du magnésium pur ou des alliages Mg-Al-Zn où le plan basal semble s'aligner parallèlement au plan de cisaillement.

Conclusion

Le Friction Stir Processing et l'Equal Channel Angular Pressing ont permis de développer des microstructures variées qui pourront être caractérisées électrochimiquement.

Les microstructures générées par FSP peuvent être présentées en deux groupes. Un premier groupe avec des particules de Mg_2Ca grossières ($8 \mu m$), de la même taille que celles présentes dans l'alliage homogénéisé, dispersées dans la microstructure de manière homogène et influant peu sur la croissance des grains recristallisés. Les grains ont une taille comprise entre 1 et $10 \mu m$ et présentent une texture basale orientée parallèlement au plan médian de la plaque. Ce groupe comprend les microstructures FSP-500 et FSP-1300, exceptée la partie AS de la nugget zone, Figure 4.49 b).

Le second groupe correspond à une microstructure où les particules de Mg_2Ca ont été fragmentées au cours du FSP et présentent une taille comprise entre 50 et 500 nm. Ces particules ont un impact sur la croissance des grains recristallisés par un effet de pinning et les grains formés ont une taille d'environ $1,5 \mu m$. L'orientation cristallographique est différente du premier groupe car l'axe $\langle c \rangle$ est proche de la direction d'avance FSP. Le plan médian présente donc des plans non basaux. Ce groupe de microstructure comprend les microstructures FSP-2000 et le côté AS de la microstructure FSP-1300, Figure 4.49 c).

Des microstructures avec des paramètres différents ont donc été générées ; le FSP permet notamment de faire varier la texture et la distribution des phases Mg_2Ca avec une taille de grains équivalente (FSP-500 et FSP-2000). De plus, des microstructures avec la même texture et la même distribution de seconde phase peuvent présenter des tailles de grains différentes (FSP-500 et FSP-1300). La nugget zone de l'échantillon FSP-1300 présente des caractéristiques des deux groupes et permet donc de visualiser la transition entre les deux groupes de microstructures. Les variations de microstructures permettent de mesurer l'impact de chaque paramètre microstructural sur les propriétés électrochimiques et la dégradabilité de l'alliage Mg-2%Ca.

La microstructure développée par ECAP présente des particules Mg_2Ca grossières avec un rôle mineur sur la croissance des grains recristallisés, d'une taille de $1,5 \mu m$. Cependant, la répartition de ces particules est différente des microstructures développées par FSP, puisqu'elles ne sont pas distribuées de manière homogène dans la microstructure. La texture présentée par la surface caractérisée en électrochimie est différente de la texture de la microstructure FSP-500, en effet le plan basal ne sera pas exposé à la caractérisation électrochimique.

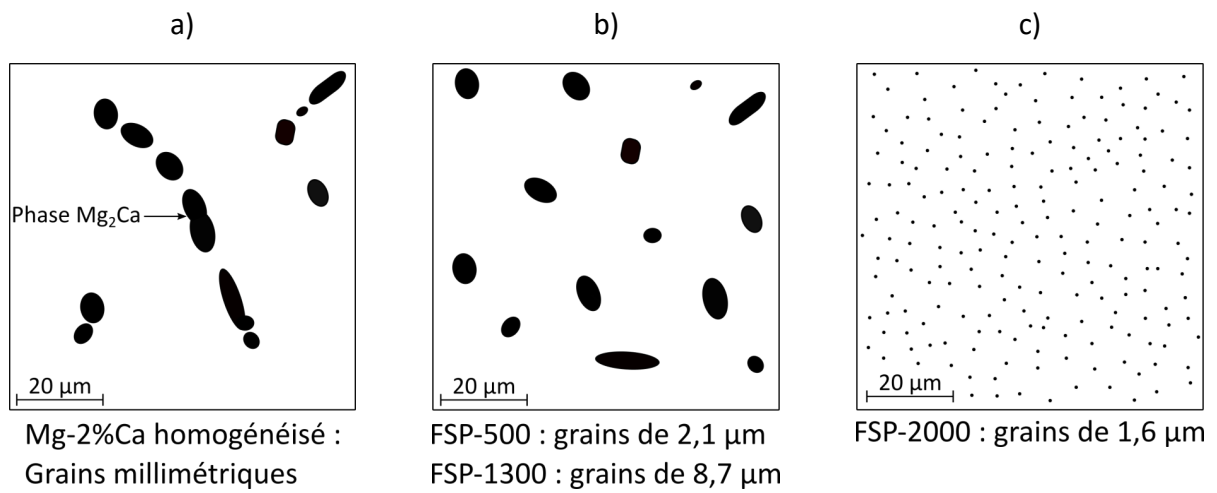


FIGURE 4.49 – Schémas des microstructures représentatives avec mise en valeur de la distribution et de la morphologie des particules Mg_2Ca

Chapitre 5

Étude de la corrosion sur différentes microstructures de l'alliage Mg-2%Ca

Contents

5.1	Comportement en corrosion des microstructures développées	161
5.1.1	Propriétés électrochimiques des différentes microstructures . . .	161
5.1.1.1	Potentiels de corrosion	161
5.1.1.2	Courants de corrosion	165
5.1.1.3	Synthèse des propriétés électrochimiques et discussion	166
5.1.2	Vitesse de dégradation des microstructures développées	169
5.1.2.1	Vitesse de dégradation calculée à partir du courant de corrosion	169
5.1.2.2	Vitesse de dégradation déterminée par essais de perte de masse	170
5.1.3	Analyse de la surface corrodée	175
5.1.4	Épaisseur de la couche de corrosion	183
5.2	Étude des mécanismes de corrosion	185
5.2.1	Méthode de modélisation des spectres d'impédance	186
5.2.2	Étude de l'impédance des différentes microstructures au cours du temps	187
5.2.3	Circuits électriques équivalents utilisés pour les modélisations .	194
5.2.4	Évolution des mécanismes électrochimiques dans le temps . . .	197
5.3	Influence de la microstructure sur le comportement à la corrosion	208
5.3.1	État de la littérature	208
5.3.2	Discussion sur la résistance à la corrosion des microstructures développées	213

CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA CORROSION SUR DIFFÉRENTES
MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE MG-2%CA

5.3.3 Synthèse 223

Conclusion 225

Dans ce chapitre, le comportement en corrosion de trois microstructures différentes est étudié : les microstructures FSP-500, FSP-2000 et la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé (alliage de base). Ces microstructures ont été définies et caractérisées dans le chapitre 4. Des caractérisations sont également effectuées sur les microstructures FSP-1300 et ECAP en complément, afin de mieux appréhender l'impact des évolutions microstructurales sur le comportement en corrosion de l'alliage Mg-2%Ca. Les propriétés électrochimiques sont déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique et grâce aux courbes de polarisation. La vitesse de dégradation selon la microstructure est mesurée par perte de masse et estimée par calcul à partir du courant de corrosion. La surface corrodée est analysée par microscopie électronique à balayage. Les mécanismes de corrosion de l'alliage Mg-2%Ca sont discutés grâce à des modélisations des spectres d'impédance. Enfin, une discussion permet de mettre en relation le comportement électrochimique de l'alliage et les paramètres microstructuraux étudiés dans le chapitre 4.

5.1 Comportement en corrosion des microstructures développées

5.1.1 Propriétés électrochimiques des différentes microstructures

5.1.1.1 Potentiels de corrosion

Les potentiels de corrosion sont déterminés par mesures d'*Open Circuit Potential* (OCP) au cours de quatre jours d'immersion. L'évolution des potentiels de corrosion en fonction du temps pour les différentes microstructures est représentée sur la Figure 5.1. Le potentiel de corrosion de la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé n'est pas disponible pour les premières heures d'immersion. Les potentiels des différentes microstructures sont compris entre -1,76 et -1,95 V pour la mesure à une heure d'immersion. Les microstructures FSP présentent des potentiels proche après une heure d'immersion (-1,95 V pour la microstructure FSP-500 et -1,87 pour les microstructures FSP-2000 et FSP-1300). Les potentiels augmentent ensuite légèrement pour se stabiliser au bout de 12 heures d'immersion pour toutes les microstructures sauf la microstructure FSP-1300. Une augmentation du potentiel de corrosion dans les 12 premières heures d'immersion est observée par Gu et al. pour un alliage Mg-1,22%Ca [169]. Après cette augmentation, le potentiel reste stable sur une durée d'immersion de 7 jours. Cette augmentation puis stabilisation du potentiel de corrosion pourrait correspondre à la formation d'un film dans les premières heures d'immersion puis d'un état quasi-stationnaire de la surface exposée à la corrosion.

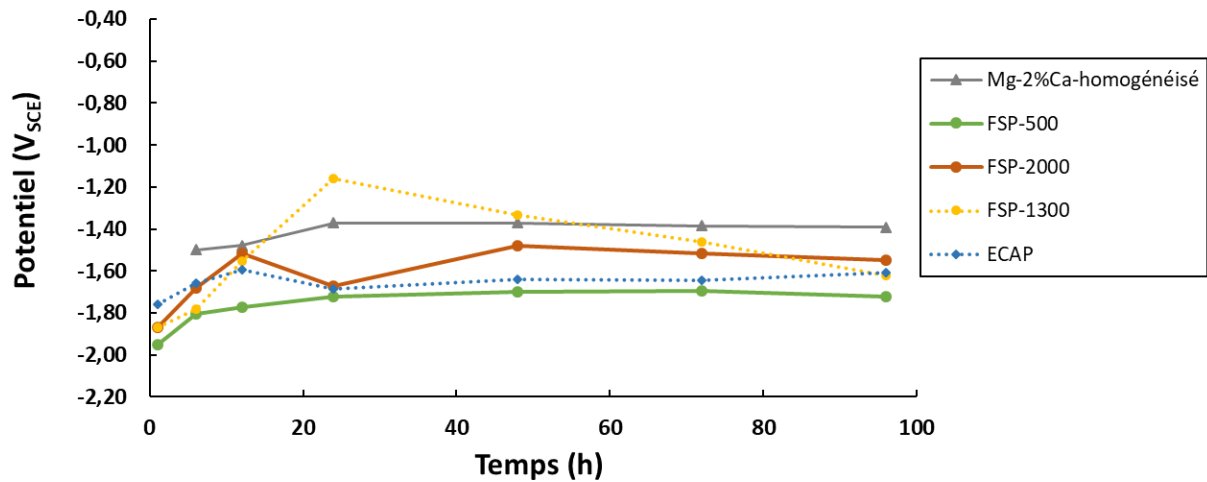


FIGURE 5.1 – Evolution des potentiels de corrosion de chaque microstructure dans le temps dans une solution SBF à 37°C

Le potentiel de corrosion de la microstructure FSP-1300 présente un comportement singulier dans le temps. En effet, il atteint un maximum, -1,16 V, au bout de 24 heures d'immersion puis décroît au cours du temps jusqu'à 96 heures, où il atteint une valeur de -1,62 V.

Une différence de potentiel est observée entre les microstructures. L'alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente le potentiel de corrosion le plus élevé avec une valeur de -1,4 V après 24 heures, puis sur toute la durée de l'immersion. La microstructure FSP-2000 présente un potentiel de corrosion supérieur après stabilisation avec une valeur de -1,55 V au cours de l'immersion. Le potentiel de corrosion de la microstructure FSP-500 est inférieur avec une valeur de -1,72 V à partir de 24 heures d'immersion. Le potentiel de corrosion de la microstructure ECAP est similaire au potentiel de la microstructure FSP-500 avec une valeur proche de -1,65 V durant l'immersion et de -1,62 V après quatre jours. Cette valeur est comparable au potentiel de corrosion mesuré pour la microstructure FSP-1300 après quatre jours. Cependant, comme vu précédemment, le potentiel de cette microstructure varie au cours du temps.

La microstructure FSP-500 est donc la moins noble des échantillons étudiés. Les microstructures présentent des potentiels significativement plus faibles que celui de l'alliage homogénéisé.

Après quatre jours d'immersion, des courbes de polarisation sont réalisées afin de comparer les différentes microstructures développées.

Les potentiels mesurés sur les courbes de polarisation après 96 heures d'immersion, présentés sur la figure 5.2, correspondent aux potentiels mesurés par OCP après 96 heures d'immersion (Figure 5.1). Les potentiels présentés sur la Figure 5.2 correspondent aux valeurs moyennes après 96 heures d'immersion dans le SBF pour les différentes micro-

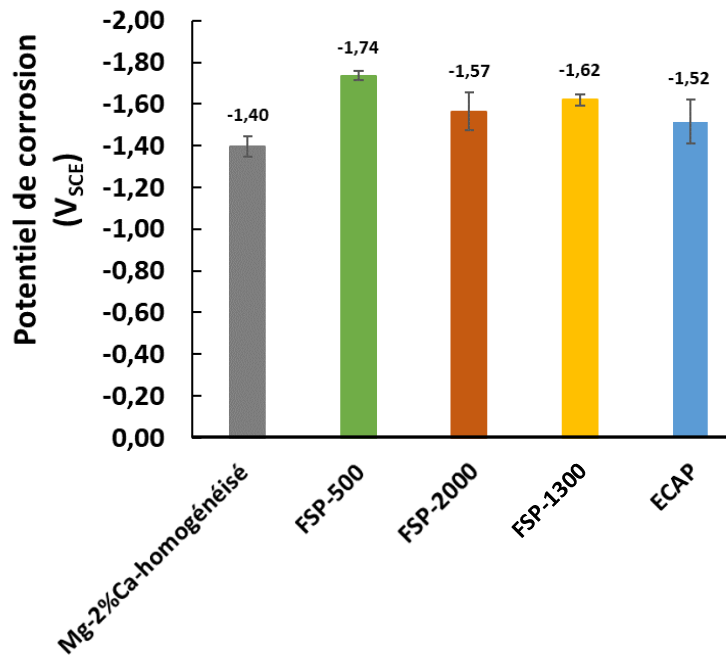


FIGURE 5.2 – Potentiels de corrosion moyens à 96h d’immersion dans une solution SBF à 37°C pour chaque microstructure, déterminés par mesures OCP

structures.

Les courbes de polarisation permettent donc de confirmer le potentiel de corrosion mesuré par mesure d’OCP. Elles permettent également de mesurer le courant de corrosion par extrapolation de Tafel qui est présenté dans la section 5.1.1.2.

Les courbes de polarisation des différents échantillons sont représentées sur les figures 5.3 et 5.4. Ces courbes de polarisation présentent la partie anodique et une petite partie de la partie cathodique. Ces courbes ont été effectuées deux fois pour s’assurer de la reproductibilité des mesures. Par souci de lisibilité, les courbes des principales microstructures comparées, FSP-500 et FSP-2000 sont représentées avec l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé, Figure 5.3. Les courbes de polarisation des microstructures FSP-1300 et ECAP sont représentées sur la figure 5.4.

Les courbes de polarisation présentent toutes une branche anodique qui atteint un plateau à un courant proche de 10^{-2} A.cm⁻². Ce plateau pourrait correspondre à un palier de diffusion.

La microstructure FSP-500 présente deux courbes très similaires alors que les microstructures FSP-2000 et FSP-1300 présentent des variations entre les deux courbes de polarisation. Pour la microstructure FSP-2000, la forme de la courbe de polarisation est différente entre les deux mesures effectuées : un point d’inflexion à -1,55 V est présent lors d’une seule des mesures. La microstructure FSP-1300 présente une différence importante dans la densité de corrosion entre les deux mesures effectuées, cela est abordé dans la section 5.1.1.2.

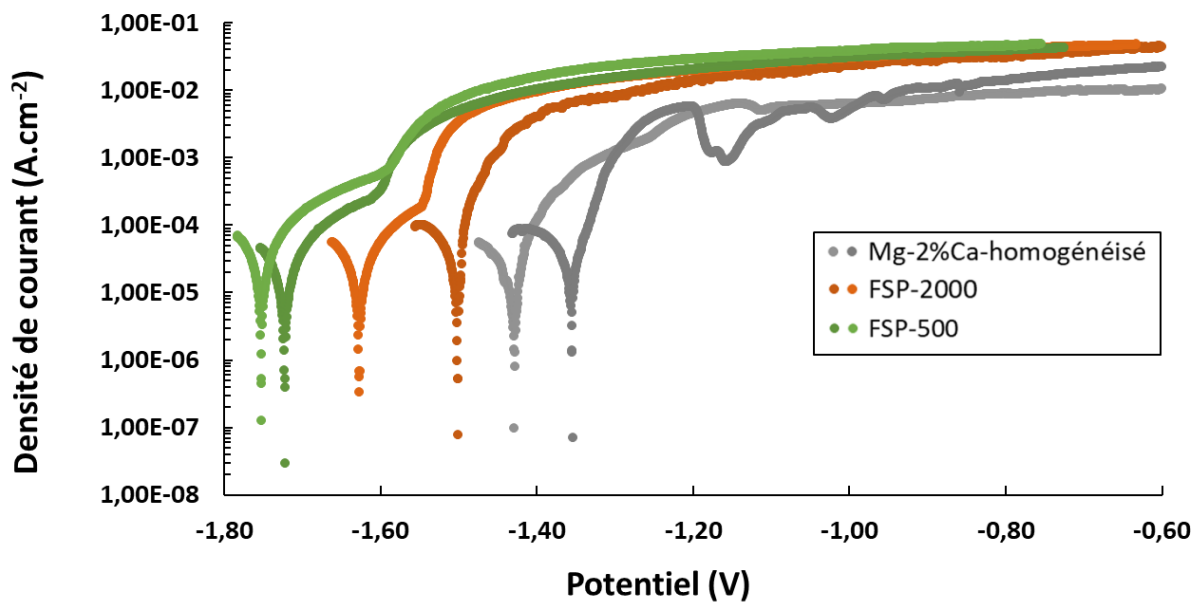


FIGURE 5.3 – Courbes de polarisation réalisées après quatre jours d’immersion dans une solution SBF à 37°C - chaque microstructure est représentée par un échantillon

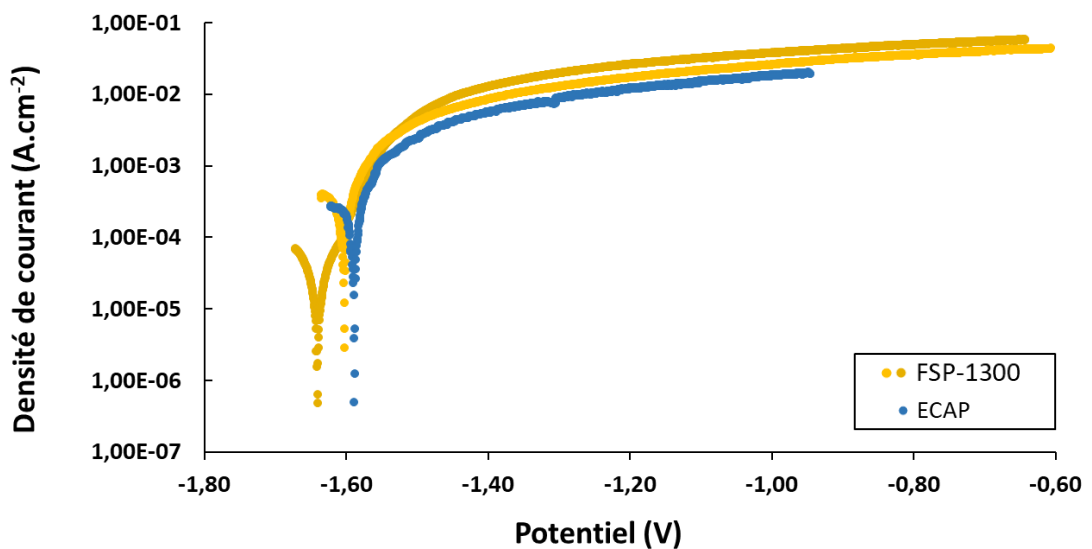


FIGURE 5.4 – Courbes de polarisation réalisées après quatre jours d’immersion dans une solution SBF à 37°C - chaque microstructure est représentée par un échantillon

Les points d'inflexion sur les courbes de la microstructure FSP-500 et d'une courbe de la microstructure FSP-2000 peuvent être le témoignage de corrosion par piqûres. Cependant, Lopez-Buisan et al. ont rapporté qu'un point d'inflexion peut être observé sur du magnésium pur entre -1,6 et -1,5 V. Selon eux, ce point d'inflexion correspond à la transition entre l'oxydation du magnésium en Mg^+ , à bas potentiel, et l'oxydation du magnésium en Mg^{2+} à potentiel plus élevé. Les autres microstructures, avec un potentiel de corrosion plus élevé ne présentent pas ce comportement d'après leurs courbes de polarisation. Après avoir comparé les potentiels de corrosion grâce aux mesures OCP et aux courbes de polarisation, les courants de corrosion sont étudiés.

5.1.1.2 Courants de corrosion

Les mesures des densités de courants de corrosion sont exposées sur la Figure 5.5. La microstructure FSP-500 présente la densité de courant la plus faible avec une moyenne de $60 \mu A.cm^{-2}$ (48 et $72 \mu A.cm^{-2}$), proche de la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, dont la densité de courant de corrosion moyenne est de $80 \mu A.cm^{-2}$ (90 et $70 \mu A.cm^{-2}$). La microstructure FSP-2000 affiche également un courant de corrosion comparable avec une moyenne de $97 \mu A.cm^{-2}$. Cependant les mesures présentent une variation plus importante que pour les microstructures de l'alliage homogénéisé et FSP-500, avec des valeurs de 34 et $160 \mu A.cm^{-2}$.

La microstructure FSP-1300 présente une dispersion importante des mesures avec une valeur de $20 \mu A.cm^{-2}$ et une valeur de $440 \mu A.cm^{-2}$. La valeur moyenne, de $230 \mu A.cm^{-2}$ est supérieure aux courants mesurés pour les microstructures FSP-500 et FSP-2000. Cette densité de courant élevée est également retrouvée pour la microstructure ECAP. En effet, la densité de courant de corrosion mesurée pour la microstructure ECAP est de $320 \mu A.cm^{-2}$.

Les valeurs des densités de courant de corrosion entre la microstructure de l'alliage homogénéisé et les microstructures FSP-500 et FSP-2000 sont donc similaires; cela pourrait indiquer un comportement à la corrosion comparable. Au contraire, les microstructures FSP-1300 et ECAP ont des densités de courant de corrosion plus élevées, pouvant témoigner d'un comportement à la corrosion différent.

Ces similitudes et ces différences de comportement à la corrosion des différentes microstructures peuvent être évaluées grâce à la vitesse de dégradation qui est étudiée dans la section 5.1.2.

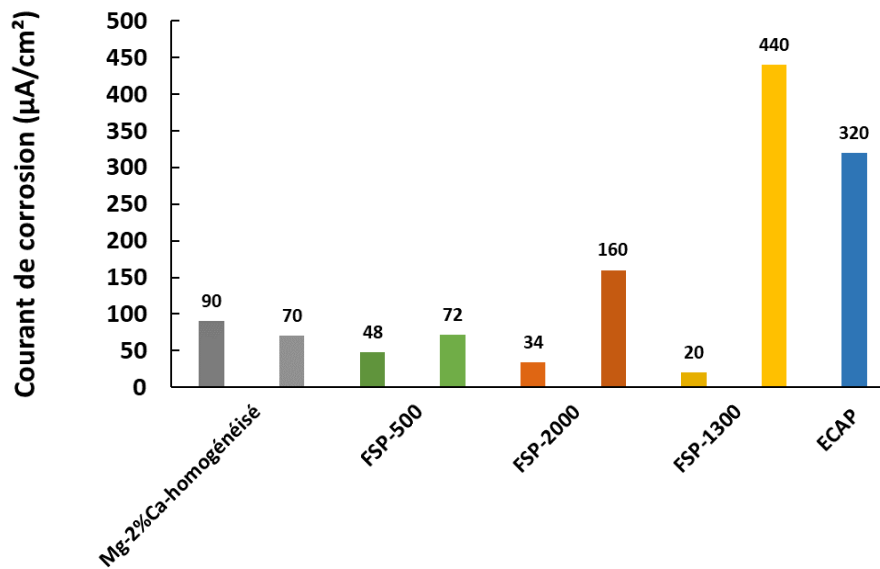


FIGURE 5.5 – Courants de corrosion des différents échantillons pour chaque microstructure après 96h d’immersion dans une solution SBF à 37°C

5.1.1.3 Synthèse des propriétés électrochimiques et discussion

L’alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente la microstructure avec le potentiel de corrosion le plus élevé (-1,40 V) alors que la microstructure FSP-500 se place comme l’échantillon le moins noble avec le potentiel de corrosion le plus faible (-1,74 V). La microstructure FSP-2000 a un potentiel de corrosion compris entre ces deux microstructures avec -1,57 V, proche des microstructures FSP-1300 (-1,62 V) et ECAP (-1,52 V).

Ces potentiels sont proche de ceux rapportés dans la littérature. En effet, Parfenov et al. mesurent un potentiel de corrosion de -1,46 V pour un alliage Mg-1%Ca après homogénéisation, immergé dans une solution de Ringer [66]. Leur matériau est donc similaire à l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé, tout comme la valeur du potentiel de corrosion dans une solution comparable. Après traitements thermomécaniques (*High Pressure Torsion*), les potentiels obtenus varient peu avec des valeurs de -1,47 V et -1,51 V selon le traitement. Cette tendance d’une diminution légère du potentiel après traitements thermomécaniques est similaire pour l’ECAP et le FSP. Il est néanmoins raisonnable de penser que les impacts de ces traitements sur les propriétés de corrosion sont peu visibles sur le potentiel de corrosion malgré des changements importants de l’interface métal-solution. Cela est confirmé par Seong et al. avec l’étude de l’impact de l’extrusion et du laminage différentiel sur un alliage Mg-2%Ca as cast immergé dans une solution de Hank [71]. Seong et al. mesurent une valeur de -1,64 V pour un alliage Mg-2%Ca as cast ; ils observent une légère augmentation du potentiel de corrosion après traitements thermomécaniques, avec une valeur de -1,59 V après une extrusion de ratio 19,6 à 350 °C et une valeur de -1,52 V après *high-ratio differential speed rolling* (HRDSR) à 200°C. Ces potentiels de corrosion sont

semblables à ceux mesurés pour les échantillons après traitements thermomécaniques. Des valeurs inférieures pour des alliages Mg-Ca as cast avec différents teneurs de calcium sont présentées dans d'autres recherches. Li et al. rapportent une valeur encore inférieure à Seong et al. pour un alliage Mg-2%Ca as cast immergé dans une solution SBF avec un potentiel de corrosion de -1,9 V [63]; tout comme Rad et al. dont l'alliage Mg-2,5%Ca a un potentiel de corrosion de -2 V également dans une solution SBF [69]. Ces différents auteurs montrent que le potentiel de corrosion varie effectivement selon la solution utilisée, la teneur en Ca ou les impuretés présentes dans l'alliage. Cependant, les transformations microstructurales induites par des traitements thermomécaniques n'entraînent pas de fortes variations de potentiels de corrosion, c'est également ce qui est constaté pour l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé après FSP et ECAP, Tableau 5.1.

Les traitements thermomécaniques pourraient en revanche entraîner des différences sur la densité de courant de corrosion.

En effet, les densités de courant de corrosion des microstructures Mg-2%Ca homogénéisé, FSP-500 et FSP-2000 sont respectivement de 80, 60, et 97 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, peu de modifications sont donc constatées. Mais les microstructures FSP-1300 et ECAP se démarquent, avec des densités de courant de corrosion qui atteignent respectivement 230 et 320 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les valeurs les plus faibles mesurées sont comparables à la densité de courant de corrosion mesurée par Parfenov et al. (53,3 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur un alliage Mg-1%Ca après revenu immergé dans une solution de Ringer [66]. La teneur en calcium entre les deux matériaux peut expliquer une légère différence dans les courants de corrosion. En effet, une augmentation de la densité de courant de corrosion est constatée avec l'augmentation de la teneur en calcium dans les alliages Mg-Ca [65][69]. Cependant après traitements thermomécaniques, Parfenov et al. constatent une nette diminution de la densité de courant de corrosion, qui n'est pas constatée pour les microstructures FSP et ECAP. Au contraire pour les microstructures ECAP et FSP-1300, les densités de courant de corrosion mesurées sont supérieures à celle de l'alliage avant traitement thermomécanique. La tendance observée est donc différente.

Une diminution de la densité de courant de corrosion après traitements thermiques est également mentionnée par Gu et al. sur un alliage Mg-3%Ca dans l'état as cast immergé dans une solution SBF [170]. En effet, avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement de l'alliage formé par *melt spinning*, la valeur de densité de courant très élevée (929 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour l'alliage as cast diminue jusqu'à 17 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les traitements thermiques effectués par Gu et al. permettent donc, comme avec les traitements thermomécaniques effectués par Parfenov et al., de diminuer le courant de corrosion d'un alliage Mg-Ca.

Les valeurs présentées dans la littérature sont comprises dans un intervalle assez large.

Les courants de corrosion rapportés dans la littérature sont compris dans une plage assez vaste également. En effet, une valeur élevée de densité de courant pour un alliage Mg-2,5%Ca as cast est retrouvée par Rad et al. ($307 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans une solution SBF [69]. Au contraire, Seong et al. font mention de faibles valeurs de densité de courant de corrosion sur un alliage Mg-2%Ca as cast immergé dans une solution de Hank avec $10,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [71]. Ce courant de corrosion est très faiblement modifié par extrusion ($8,49 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), mais une augmentation significative est constatée pour un échantillon après HRDSR ($39,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette différence est expliquée par une augmentation de la cinétique de la réaction cathodique due à des changements microstructuraux.

Bien que les traitements thermomécaniques puissent parfois modifier de façon très marquée le courant de corrosion, ils ont également parfois une influence assez faible. L'influence des traitements thermomécaniques sur le courant de corrosion semble donc dépendre fortement des microstructures de base et des microstructures développées pour les alliages Mg-Ca.

Matériau	Solution	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Mg-2%Ca homogénéisé	SBF	-1,40	80
Mg-2%Ca FSP-500	SBF	-1,74	60
Mg-2%Ca FSP-2000	SBF	-1,57	97
Mg-1%Ca - homogénéisé [66]	Ringer	-1,46	53,3
Mg-1%Ca - HPT [66]	Ringer	-1,51	3,1
Mg-1%Ca - HPT + revenu [66]	Ringer	-1,47	4,8
Mg-2%Ca- as cast [71]	Hank	-1,64	10,5
Mg-2%Ca- extrusion [71]	Hank	-1,59	8,49
Mg-2%Ca- HRDSR [71]	Hank	-1,52	39,8
Mg-2%Ca[63]	SBF	-1,9	
Mg-2,5%Ca [69]	SBF	-2	307
Mg-3%Ca as cast [170]	SBF	-1,84	929
Mg-3%Ca - refroidissement accélééré [170]	SBF	-1,52	17

TABLEAU 5.1 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon FSP-500

L'alliage Mg-2%Ca homogénéisé et les microstructures développées par FSP présentent donc des courants de corrosion cohérents avec les intervalles de valeurs rapportés pour des alliages Mg-Ca dans la littérature, Tableau 5.1. Le Friction Stir Processing ne semble pas modifier la densité de courant de corrosion, exception faite de la microstructure FSP-

1300 qui semble présenter un comportement très variable. De plus, le FSP modifie peu le potentiel de corrosion. Après ECAP, l'alliage présente des propriétés de résistance à la corrosion en baisse par rapport au matériau de départ avant déformation et est dans la plage haute des courants de corrosion pour les alliages Mg-Ca en solution physiologique.

Pour vérifier les tendances mesurées du comportement électrochimique des différentes microstructures, leurs comportements en dégradation sont comparés.

5.1.2 Vitesse de dégradation des microstructures développées

La vitesse de dégradation d'un alliage peut être déterminée par plusieurs méthodes. Ici, deux méthodes sont utilisées : les essais de perte de masse et le calcul à partir de la mesure du courant de corrosion. Déterminer la vitesse de dégradation par deux méthodes différentes permet de comparer les tendances identifiées entre les échantillons et les valeurs mesurées. De plus, des données de perte de masse pour les alliages Mg-Ca sont disponibles dans la littérature et permettront donc de s'y comparer également.

Il est important de noter que la vitesse de dégradation mesurée par perte de masse est une moyenne sur sept jours de dégradation avec un renouvellement de la solution toutes les 24 heures, alors que la vitesse de dégradation calculée via la courbe de polarisation est une valeur après 96 heures d'immersion dans une solution non renouvelée.

Une autre différence notable entre ces deux essais est la surface exposée de chaque échantillon. En effet, lors des essais en cellule pour réaliser les courbes de polarisation, la surface exposée est de $0,125 \text{ cm}^2$ et ne comprend qu'une seule face de l'échantillon. Lors des essais de perte de masse, la surface exposée est de $1,62 \text{ cm}^2$ et présente six faces de l'échantillon. Les différentes faces de l'échantillon ne présentent pas la même texture, cela peut impacter le comportement électrochimique global de l'échantillon, certaines orientations cristallographiques pouvant présenter des résistances différentes.

Les impuretés dans le magnésium sont un facteur d'influence dans la vitesse de dégradation du magnésium [16]. Le fer est une impureté couramment rencontrée et sa présence a pour effet d'accélérer la vitesse de dégradation du magnésium. Une limite de tolérance a été déterminée au dessous de laquelle les impuretés de fer n'ont pas d'impact sur la vitesse de dégradation, cette limite est fixée à 170 ppm [42]. Pour l'alliage Mg-2%Ca étudié, les impuretés de fer sont inférieures à 100 ppm ; le fer ne devrait donc pas avoir d'influence sur la vitesse de dégradation dans cette thèse.

5.1.2.1 Vitesse de dégradation calculée à partir du courant de corrosion

La vitesse de dégradation peut être calculée à partir de la densité de courant de corrosion avec la loi de Faraday selon l'équation 5.1.

$$\text{vitesse de corrosion} = \frac{I_{corr}}{A} \times \frac{M \times 365 \times 24 \times 3600 \times 10}{F \times z \times \rho} \quad (5.1)$$

I_{corr} est le courant de corrosion, exprimé en A, déterminé par extrapolation de Tafel avec les courbes de polarisation. A est la surface de l'échantillon immergée dans la solution. M est la masse atomique, ici la masse atomique utilisée est celle du magnésium 24,3 u ; F est la constante de Faraday, fixée à 96500 C.mol⁻¹ ; z est le nombre d'électrons en jeu dans la réaction, ici 2 ; ρ est la masse volumique du magnésium, 1,738 g.cm⁻³. Cette relation est utilisée dans la section 5.1.2.1.

Les vitesses de dégradation déterminées d'après la mesure du courant de corrosion sont représentées sur la Figure 5.6. Avec cette méthode, il apparaît que les microstructures FSP-1300 et ECAP ont une vitesse de dégradation plus élevée que les microstructures FSP-500, FSP-2000 et celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Ce résultat était attendu puisque la vitesse de dégradation est directement proportionnelle au courant de corrosion, qui affichait déjà des valeurs plus élevées pour les microstructures FSP-1300 et ECAP (Figure 5.5). La microstructure FSP-500 présente la vitesse de dégradation la plus faible avec 0,65 mg.cm⁻².j⁻¹. La microstructure FSP-2000 a une vitesse de dégradation (1,06 mg.cm⁻².j⁻¹) proche de la vitesse de dégradation de la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé (0,87 mg.cm⁻².j⁻¹). Les échantillons FSP-2000 et FSP-1300, présentent des dispersions plus importantes des valeurs calculées.

Les tendances identifiées correspondent logiquement aux tendances observées pour les densités de courant de corrosion. Cependant, il est intéressant de comparer avec les résultats obtenus par perte de masse, qui présentent une tendance différente.

5.1.2.2 Vitesse de dégradation déterminée par essais de perte de masse

La vitesse de dégradation de chaque microstructure est également mesurée par essais de perte de masse, les résultats sont présentés sur la Figure 5.7. Le protocole expérimental est développé dans le chapitre 2 section 2.3.3. Les échantillons, d'une taille de 15 × 3 × 2 mm³ sont prélevés dans les zones d'intérêt pour caractériser les microstructures définies dans le chapitre 4.

La microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé affiche une vitesse de dégradation de 2,7 mg.cm⁻².j⁻¹. Après traitements thermomécaniques, deux microstructures présentent des vitesses de dégradation inférieures ; l'ECAP avec 1,9 mg.cm⁻².j⁻¹ et le FSP-500 avec 1,79 mg.cm⁻².j⁻¹. Deux microstructures présentent des vitesses de dégradations supérieures à l'alliage homogénéisé ; le FSP-2000 avec 3,27 mg.cm⁻².j⁻¹ et le FSP-1300 avec 4,23 mg.cm⁻².j⁻¹. Les écarts constatés entre les différents échantillons sont assez faibles et le FSP peut engendrer une réponse à la dégradation différente selon

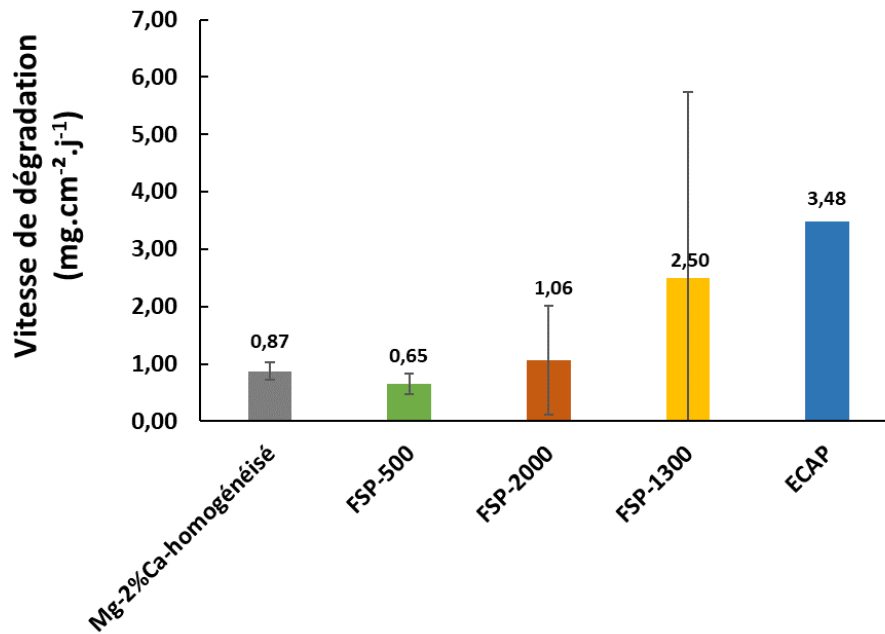


FIGURE 5.6 – Vitesses de dégradation des différents échantillons, calculées par la loi de Faraday d’après le courant de corrosion au bout de quatre jours d’immersion dans une solution SBF à 37°C

les paramètres procédés.

Des différences sont constatées entre les vitesses de dégradation calculées par les extrapolations de Tafel et celles mesurées par essais de perte de masses, sur les valeurs mais également sur les tendances observées. Il est intéressant de discuter ces différences. En effet, ces dernières sont fréquemment mentionnées dans la littérature [37, 171]. Ces différences sont attribuées au comportement particulier du magnésium qui ne permettrait pas de respecter les hypothèses nécessaires à l’application de l’extrapolation de Tafel. En effet, une seule réaction, anodique ou cathodique, doit se produire pour que l’extrapolation de Tafel donne une valeur pertinente de vitesse de corrosion. Or, pour le magnésium, ces deux réactions ne sont jamais indépendantes. D’autres réactions pourraient avoir lieu en même temps que chacune des réactions anodique ou cathodique, telles que la dissolution du film, l’augmentation locale du pH ou la dissolution du magnésium sur les zones protégées par le film et les zones non-protégées. La densité de courant de corrosion ne permettrait donc pas un calcul de la vitesse de dégradation pertinent. Cependant, cette différence n’est pas parfaitement comprise [172].

Afin de vérifier cette particularité, les valeurs de vitesses de dégradations trouvées par les deux méthodes vont être comparées. Elles sont converties en mm.an^{-1} afin de pouvoir les comparer plus facilement avec les valeurs de la littérature, souvent présentées dans cette unité. Pour convertir les valeurs, le calcul suivant est appliqué :

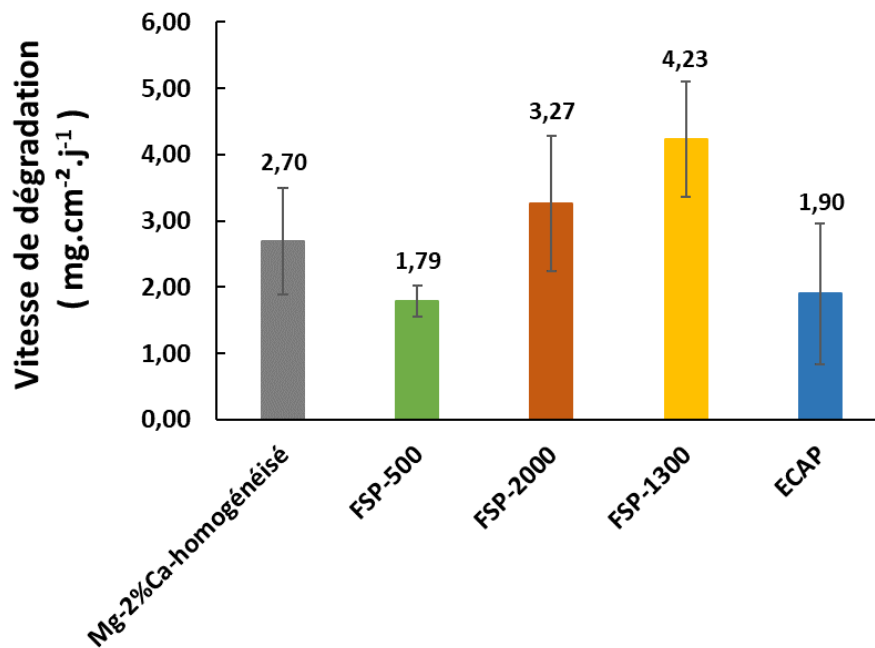


FIGURE 5.7 – Vitesse de dégradation mesurée par essais de perte de masse au bout de sept jours d’immersion dans une solution SBF renouvelée toutes les 24h à 37°C

$$V_{mm/an} = V_{mg/(cm^2.j)} \times \frac{10^{-2} \times 365}{\rho}$$

Avec ρ la masse volumique du magnésium, $1,738 \text{ g.cm}^{-3}$.

Il convient de préciser que pour ces deux méthodes, les échantillons n’ont pas les mêmes dimensions ni les mêmes surfaces exposées, les vitesses de dégradations sont mesurées après des temps d’immersion différents (4 jours pour les courbes de polarisation et 7 jours pour les pertes de masse) et le protocole expérimental est différent (la solution est renouvelée pour les essais de perte de masse alors qu’elle ne l’est pas pour les courbes de polarisation). Malgré ces différences, les tendances observées grâce à ces deux méthodes de mesures présentent des similitudes : la microstructure FSP-500 se dégrade le plus lentement avec des vitesses de dégradations peu différentes des vitesses pour les microstructures FSP-2000 et de l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé. De plus, la microstructure FSP-1300 se dégrade légèrement plus rapidement selon les deux méthodes. Cependant, une différence existe sur la microstructure ECAP : la vitesse de dégradation mesurée par essais de perte de masse est comparable à la vitesse de la microstructure FSP-500 ; alors que lorsqu’elle est mesurée grâce à la densité de courant de corrosion, elle est supérieure à toutes les autres microstructures.

Les vitesses de dégradation déterminées par les courbes de polarisation sont toujours inférieures à celles mesurées par perte de masse, sauf pour la microstructure ECAP. Il se pourrait que pour cette microstructure, la différence de surfaces caractérisées entre les

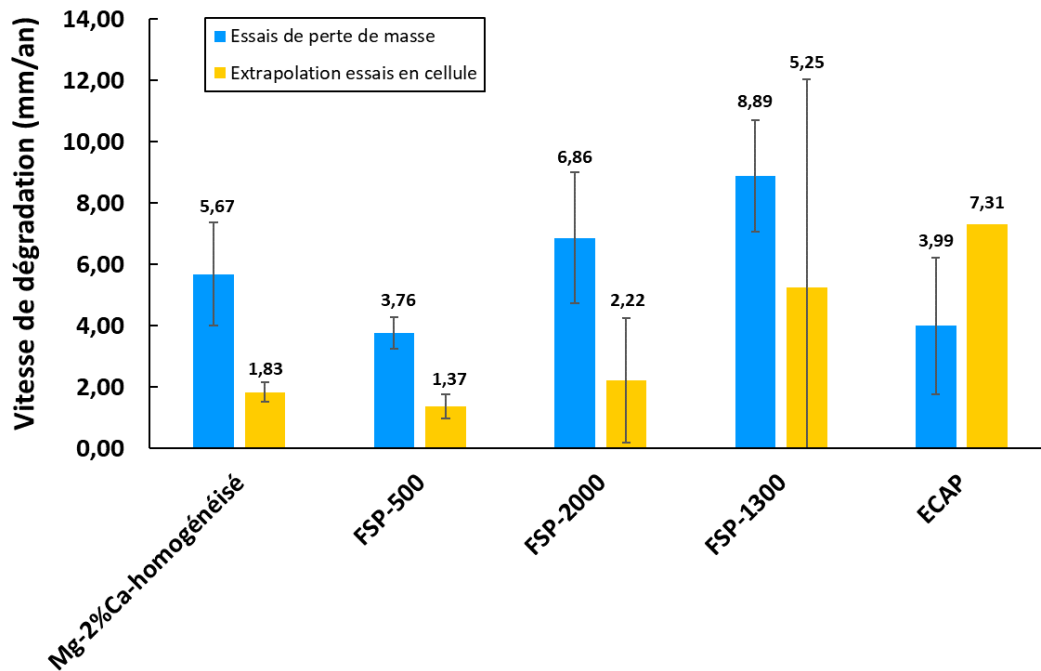


FIGURE 5.8 – Comparaison de la vitesse de dégradation mesurée par perte de masse au bout de sept jours et calculée à partir du courant de corrosion au bout de quatre jours d’immersion dans une solution SBF à 37°C

essais de pertes de masses et la courbe de polarisation puisse avoir une influence. Selon Shi et al., la mesure de vitesse de dégradation par extrapolation de Tafel est sous-estimée par rapport à la vitesse de dégradation réelle [171]. Cette différence pourrait être expliquée par le *Negative Difference Effect*.

Les vitesses de dégradation issues des essais par perte de masse sont les vitesses de dégradation utilisées au cours de cette thèse, Figure 5.7.

La vitesse de dégradation semble peu affectée par les traitements thermomécaniques. Avec une vitesse de dégradation de $2,7 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$, l’alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente une vitesse de dégradation légèrement plus élevée que les microstructures FSP-500 et ECAP, similaire à la microstructure FSP-2000 et légèrement plus lente que la microstructure FSP-1300.

La microstructure présentant la vitesse de dégradation la plus faible est la FSP-500 avec $1,79 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et celle présentant la vitesse la plus élevée est la FSP-1300 avec $4,23 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Les valeurs sont donc comprises dans un intervalle assez faible puisque la valeur maximum vaut 2,3 fois la valeur minimum. Cette tendance n’est pas retrouvée dans la littérature pour l’alliage Mg-2%Ca. En effet, Jay montre que suite à une extrusion à 200 °C, la vitesse de dégradation est divisée par un facteur 10 et par un facteur 40 après ECAP pour une immersion à 37 °C dans une solution de Hank [4]. Le matériau initial Mg-2%Ca as cast utilisé par Jay a une vitesse de dégradation de $3,6 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$, attei-

gnant une vitesse de dégradation minimale de $0,09 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Seong et al. rapportent également la diminution de la vitesse de dégradation dans une solution de Hank à la suite de procédés thermomécaniques, passant de $5 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à $0,24 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ après extrusion [71].

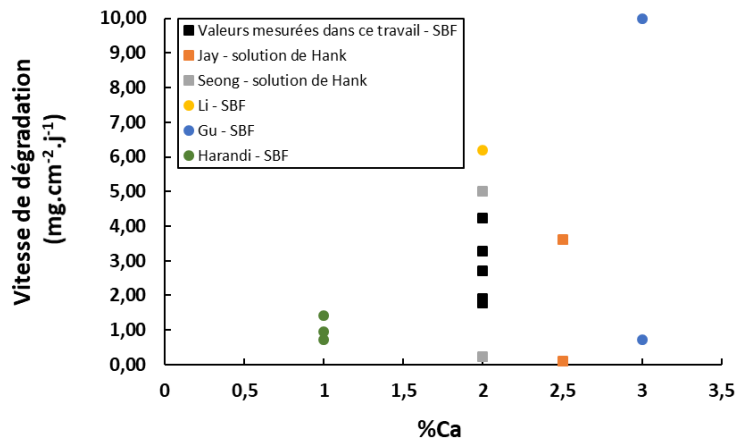


FIGURE 5.9 – Comparaison de la vitesse de dégradation en fonction de la teneur en calcium pour différents alliages Mg-Ca. [4][71][63][70][170]

NB : marqueurs carrés = pertes de masse ; marques circulaires = courant de corrosion

Les vitesses de dégradation mesurées lors de cette thèse sont dans les ordres de grandeurs habituellement trouvés pour les alliages Mg-Ca qui sont présentés sur la Figure 5.9.

Les vitesses de dégradation mesurées par perte de masse sont comprises entre 3 et 9 mm.an^{-1} . En considérant ces vitesses de dégradation par rapport aux applications visées, des implants biodégradables, l'ordre de grandeur paraît respecté. En effet, les dispositifs visés ont des dimensions allant de quelques millimètres à quelques centimètres. Pour respecter le temps de régénération osseuse, il convient d'attendre plusieurs semaines. Cette durée peut varier selon les tissus concernés mais est généralement comprise entre 8 et 24 semaines [7]. L'intégrité mécanique de l'implant durant la régénération est un point important, la dégradation totale de l'implant doit donc être plus longue que la durée de régénération osseuse. Pour la microstructure FSP-500, la vitesse de dégradation est de $3,76 \text{ mm.an}^{-1}$, ce qui devrait donc permettre à un implant de quelques millimètres de tenir les semaines nécessaires. Bien évidemment, cette étude ne permet pas de déterminer avec précision les implants pouvant être réalisés avec les différentes microstructures mais permet de confirmer que la dégradation de l'alliage Mg-2%Ca pourrait être compatible avec les applications visées.

Il apparaît que les traitements thermomécaniques utilisés ne modifient pas le comportement en dégradation malgré leur sévérité. Il s'agit donc d'analyser la couche des produits de corrosion ainsi que la cinétique de corrosion pour comprendre les paramètres

influant sur le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca.

5.1.3 Analyse de la surface corrodée

L'analyse des surfaces corrodées permet d'obtenir des informations qualitatives sur les différentes couches de corrosion et donc de donner des idées quant au déroulement des phénomènes électrochimiques.

Pour ces caractérisations, les échantillons sont immergés 30 minutes dans la solution SBF à 37°C. Les surfaces étudiées au MEB sont séchées par air sec après immersion et les produits de corrosion ne sont pas retirés afin d'être étudiés.

Tous les échantillons présentent une couche d'oxyde fissurée sur les différentes observations MEB effectuées. Ces fissures pourraient être formées lors de la mise sous vide du MEB ou du séchage des échantillons. En effet, elles sont parfois mentionnées comment découlant de la déshydratation de la surface [30, 173].

Cependant, les fissures pourraient au contraire être caractéristiques de la couche de corrosion et être liées à la microstructure présente sous les couches de corrosion. En effet, des changements dans la forme des "tuiles" (morceaux de produits de corrosion formés par ces fissures) sont observés et coïncident avec des changements microstructuraux.

La figure 5.10 présente la surface d'un échantillon FSP-2000 à la position TMAZ en cross section, proche de la surface supérieure sous l'épaulement. La figure 5.10 (a) correspond à une micrographie optique de cette position non corrodée, avant immersion. La figure 5.10 (b) correspond à la même position, corrodée après 30 minutes d'immersion dans la solution SBF.

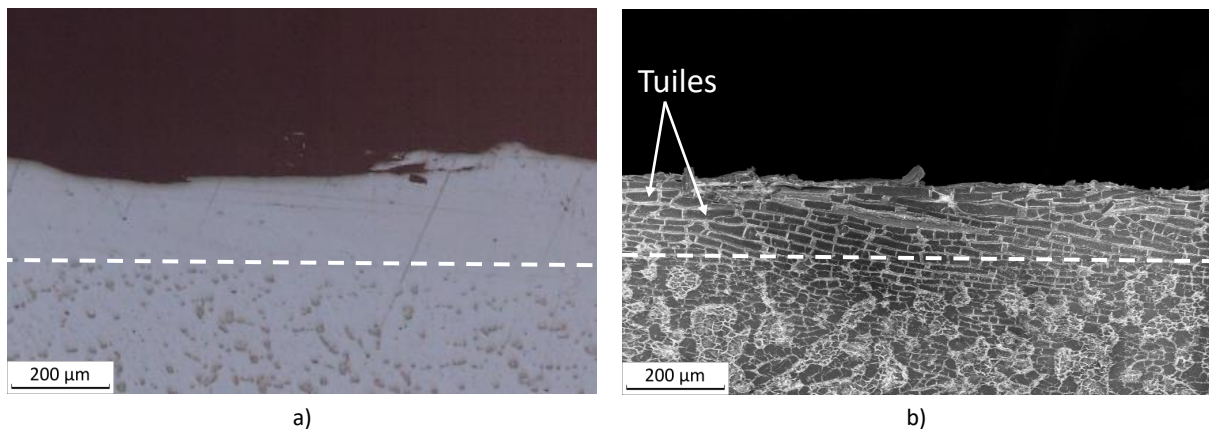


FIGURE 5.10 – Coupe en cross section de la TMAZ d'un échantillon FSP-2000. Les pointillés désignent la démarcation de deux zones avec des microstructures différentes. a) Avant immersion b) Après 30 minutes d'immersion dans le SBF - Observations MEB

Sur la figure 5.10 b), il est possible de visualiser deux morphologies différentes pour la couche de corrosion. Au dessus de la ligne pointillée, le réseau de fissures forme des

tuiles allongées dans le sens de la largeur de la plaque, parfois d'une taille proche de 150 μm . Dans cette zone, il n'y a pas de produits de corrosion clairs. Cette zone correspond à la zone proche de la surface supérieure, elle est donc directement sous l'épaulement de l'outil FSP. Cette zone de quelques centaines de microns d'épaisseur est en bonne correspondance avec la zone proche de l'épaulement de l'outil FSP visible sur la figure 5.10 a). Lorsque la microstructure n'est pas corrodée, il est possible d'identifier une zone de quelques centaines de microns, directement influencée par l'épaulement de l'outil, qui présente une microstructure notamment composée de particules Mg_2Ca plus fines.

Sous la ligne pointillée, Figure 5.10 b), les morceaux formés par les fissures sont moins allongés, parfois d'une forme presque circulaire. De plus, des produits de corrosion plus clairs sont observés. Lorsque la microstructure n'est pas corrodée, des particules Mg_2Ca grossières, d'une taille moyenne d'environ 8 μm sont présentes. Il y a une distinction nette entre ces deux zones, symbolisée sur la Figure 5.10 par une ligne pointillée, sur la microstructure et sur la couche de corrosion (fissures et produits de corrosion présents).

Une autre correspondance entre le réseau de fissures et la microstructure peut être identifiée. La figure 5.11 présente la transition entre la TMAZ et la microstructure de base d'un échantillon FSP-2000 selon la cross section. La figure 5.11 a) est une micrographie optique de la zone avant immersion et la figure b) est une image MEB de la zone corrodée après 30 min d'immersion dans la solution SBF. Sur la figure 5.11 a) la flèche désigne la direction selon laquelle les phases Mg_2Ca sont étirées dans cette zone de la TMAZ. Cette orientation semble se retrouver sur les fissures dans la couche de corrosion de cette même zone, Figure 5.11 b).

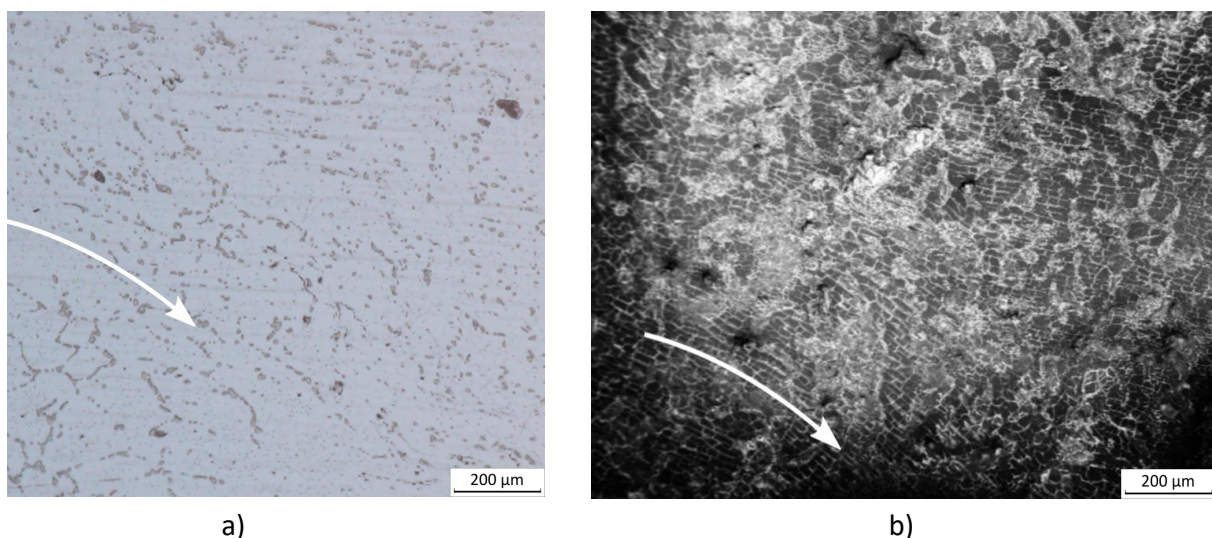


FIGURE 5.11 – Coupe en cross section de la TMAZ d'un échantillon FSP-2000, immergé 30 min dans une solution SBF à 37 °C. a) Avant immersion b) Après 30 minutes d'immersion dans le SBF - Observations MEB

Il apparaît donc que la morphologie, l'orientation et la taille des tuiles, déterminées par les fissures, sont dépendantes de la zone observée et de la microstructure.

Cette tendance est rapportée par Kirkland et Birbilis [13]. Ils font mention d'échantillons de Mg pur présentant une surface avec des fissures orientées selon les grains présents sous la couche de corrosion. Lu et al. rapportent également des fissures dans la couche de corrosion d'un alliage Mg-Al-Gd corrodé 12 heures dans une solution NaCl, impactées par la microstructure. Selon eux, la couche de corrosion correspond à la microstructure sous-jacente avec des fissures aux joints de grains et des zones recouvertes d'une couche de corrosion rugueuse correspondant aux grains [174]. Gu et al. font également mention d'une couche de corrosion fissurée pour un alliage Mg-1,22%Ca [169] ainsi qu'un alliage Mg-3%Ca [170] sans que la présence de ces fissures lors de la corrosion ne soit remise en question.

Les observations effectuées dans cette section sur l'alliage Mg-2%Ca permettent de conclure que les fissures ne correspondent pas aux joints de grains. En effet, les tuiles ont une taille supérieure à la taille de grains des microstructures corrodées. Les observations des figures 5.10 et 5.11 permettent néanmoins d'émettre l'hypothèse d'un lien entre le réseau de fissures et la microstructure, notamment la phase Mg_2Ca , qui n'est pas compris actuellement. L'étude des fissures pourrait donc permettre d'appréhender le comportement en corrosion des différentes microstructures.

FSP-500

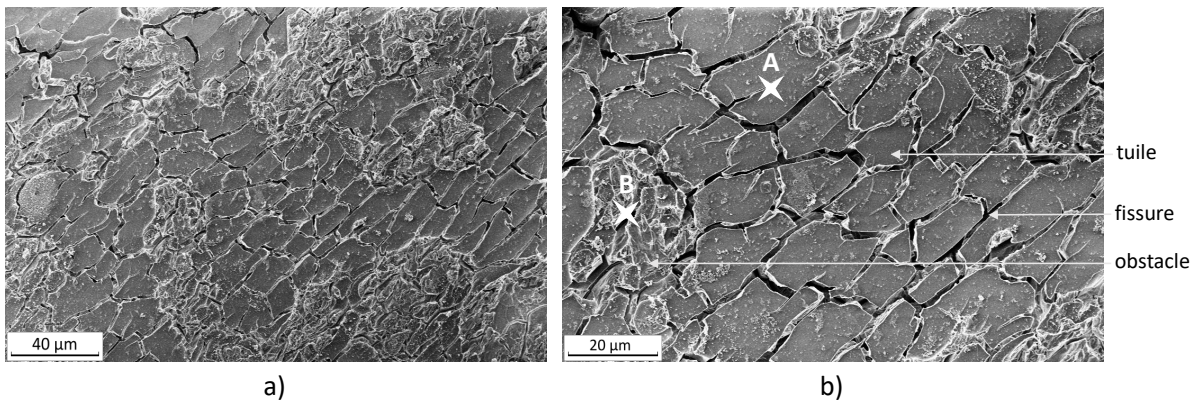


FIGURE 5.12 – Surface corrodée de la nugget zone d'un échantillon FSP-500 immergé 30 min dans une solution SBF à deux grossissements différents - Observations MEB

La morphologie de la surface corrodée pour la microstructure FSP-500 est présentée sur la Figure 5.12. La microstructure FSP-500 présente une surface où deux produits de corrosion différents sont identifiables. Un produit lisse et fissuré qui recouvre la majorité de la surface et un produit qui semble plus rugueux qui remplit parfois les fissures visibles,

identifiable par une couleur plus claire sur la Figure 5.12 a). La fraction surfacique de fissures est mesurée par analyse d'image et vaut 29,5%. Les fissures qui semblent comblées par un produit de corrosion représentent 13,4% de la surface alors que le reste des fissures est vide, sans aucun obstacle pour l'électrolyte pour atteindre la surface inférieure.

Afin de caractériser les produits de corrosion présents, des pointés EDX sont effectués dans les zones d'intérêts. La Figure 5.13 présente la composition des tuiles (a) et des produits de corrosion clairs (b). Les tuiles sont essentiellement composées d'oxygène et de magnésium. Ce produit semble donc être du $Mg(OH)_2$ composant la majorité de la couche, qui pourrait également contenir du MgO . Le produit clair, présenté sur la Figure 5.13 b) est composé d'oxygène, de magnésium mais également d'une part importante de phosphore et de calcium. Du chlore est présent en traces. Le chlore et le phosphore proviennent de la solution SBF. Ce film de corrosion pourrait donc être un mélange entre des produits de corrosion issus du magnésium, $Mg(OH)_2/MgO$, et des composés Ca-P. Le chlore peut être présent sous forme de chlorures de magnésium, $MgCl_2$.

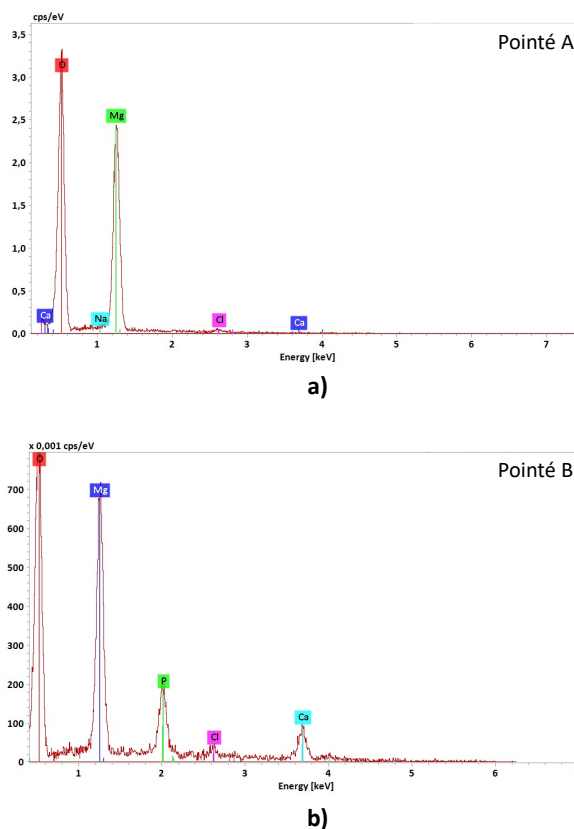


FIGURE 5.13 – Pointés EDX pour caractériser les produits de corrosion d'un échantillon FSP-500 dans la nugget zone après 30 min d'immersion dans une solution SBF à 37 °C a) Pointé A : produit de corrosion d'une tuile - $Mg(OH)_2$ b) Pointé B : produit de corrosion clair - présence de Ca-P

La couche de produits $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ est donc la composante principale de la couche de corrosion mais une partie importante de la surface est également composée d'un mélange avec des Ca-P. Les Ca-P sont des produits protecteurs pour le magnésium. Ces produits de corrosion sont également observés par Harandi et al. [70]. Ils les différencient des autres produits de corrosion en les nommant "white area", ces zones sont riches en Mg, O, Ca et P.

FSP-2000

La morphologie de la surface corrodée de la microstructure FSP-2000 est présentée sur la Figure 5.14. La surface est recouverte d'un produit de corrosion uniforme craquelé formant un réseau de fissures. Elles représentent 19,8% de la surface totale, permettant un accès direct à l'alliage au sein de celles-ci.

Des marques correspondant à l'activité de bulles sont visibles à la surface et ont déformé la couche de corrosion. Ces bulles sont le signe d'un fort dégagement gazeux au cours de la corrosion (réaction cathodique).

Les pointés EDX effectués sur la surface corrodée, Figure 5.15, montrent que la couche est principalement composée de magnésium et d'oxygène. Il pourrait donc s'agir d'une couche $\text{Mg}(\text{OH})_2$, avec peut être la présence de MgO .

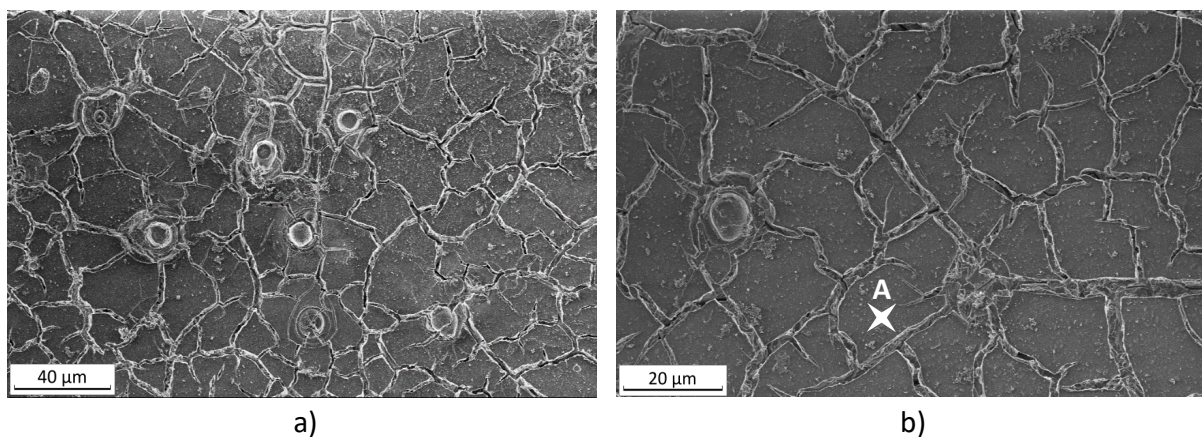


FIGURE 5.14 – Surface corrodée de la nugget zone d'un échantillon FSP-2000 immergé 30 min dans une solution SBF à deux grossissements différents - Observations MEB

Contrairement à ce qui est observé pour la microstructure FSP-500, le mélange $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Ca-P}$ n'est pas présent sur la surface corrodée de la microstructure FSP-2000. De plus, des produits de corrosion se présentant sous la forme d'aiguilles sont identifiés, Figure 5.16. Le diamètre de ces aiguilles est compris entre 20 et 150 nm. Après des analyses EDX, il semble qu'il s'agisse de composés contenant du magnésium et du chlore, pouvant s'associer en MgCl_2 , Figure 5.17.

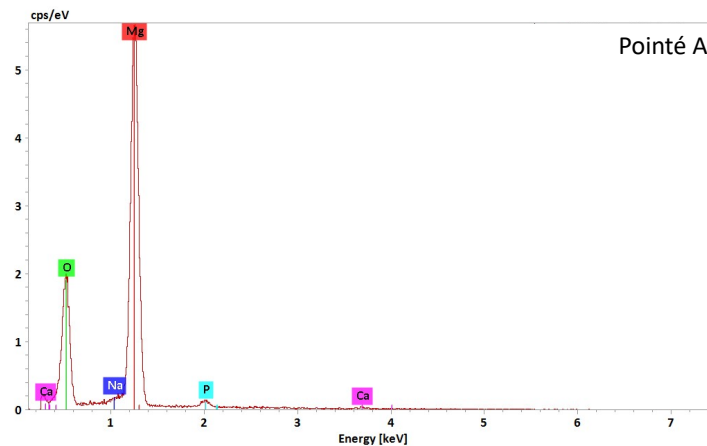


FIGURE 5.15 – Pointés EDX, zone identifiée A sur la figure 5.14 pour caractériser la composition chimique des produits de corrosion d'un échantillon FSP-2000 dans la nugget zone après 30 min d'immersion dans une solution SBF à 37 °C

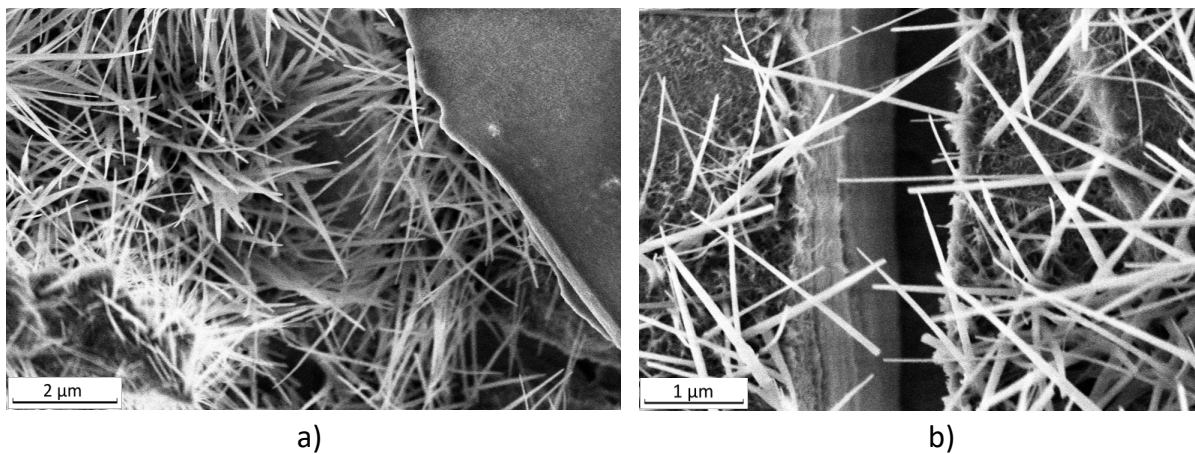


FIGURE 5.16 – Produits de corrosion sous forme d'aiguilles présents entre les tuiles de la surface corrodée de la nugget zone d'un échantillon FSP-2000 immergé 30 min dans une solution SBF à 37°C

Les $MgCl_2$ sont vraisemblablement produits par l'attaque des ions Cl^- de la couche de corrosion $Mg(OH)_2$ pour s'associer avec Mg^{2+} . Cela affaiblit le caractère protecteur de la couche de corrosion et peut entraîner de la corrosion localisée [13].

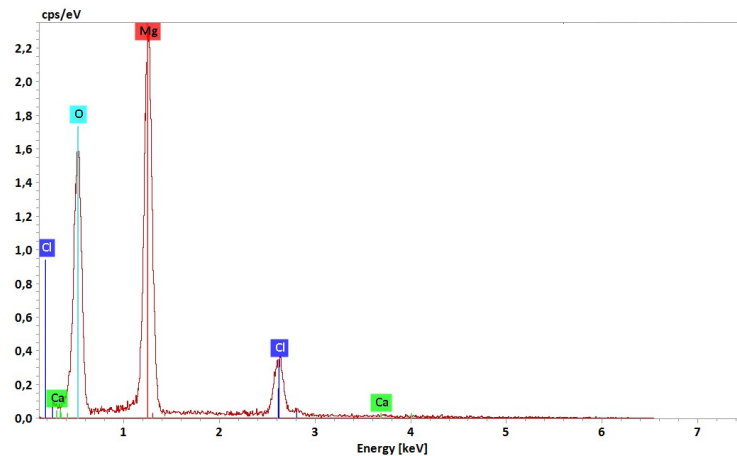


FIGURE 5.17 – Pointés EDX pour caractériser la composition chimique des aiguilles présentes à la surface d'un échantillon FSP-2000 immergé 30 min dans une solution SBF à 37°C

ECAP

La surface corrodée de la microstructure ECAP est présentée sur la Figure 5.18. La couche de corrosion est composée d'un produit de corrosion lisse et fissuré et d'un produit de corrosion présentant une surface rugueuse et des formes tortueuses, qui remplit parfois les fissures présentes à la surface. Le produit de corrosion lisse est le produit majoritaire sur la surface corrodée et les fissures représentent 43% de la surface corrodée ; 8,8% de cette surface sont des fissures comblées par un produit de corrosion. Ces deux produits semblent être identiques à ceux retrouvés sur la microstructure FSP-500 avec la présence de $Mg(OH)_2/MgO$ et d'un produit riche en Ca-P.

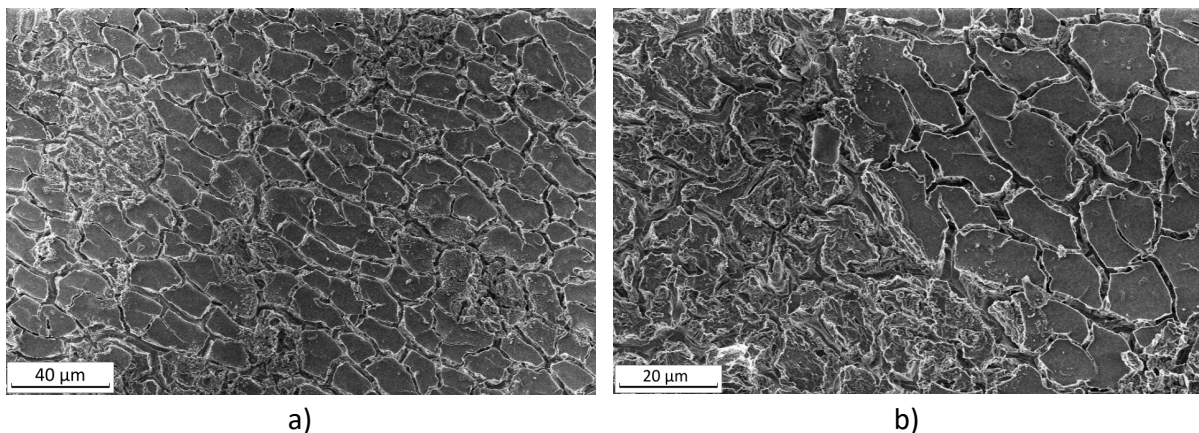


FIGURE 5.18 – Surface corrodée d'un échantillon ECAP immergé 30 min dans une solution SBF à deux grossissements différents - Observations MEB

Synthèse et discussion

Les microstructures observées présentent des surfaces corrodées avec des morphologies différentes. Un produit de corrosion majoritaire semble commun à toutes : le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ce produit se présente sous la forme d'une surface lisse et fissurée. Cependant, les surfaces des différentes microstructures présentent des fractions surfaciques de fissures différentes. Les fissures sont des zones où l'électrolyte peut entrer en contact avec la couche inférieure et donc avec le métal de base, non corrodé. Ces fissures pourraient donc accélérer la dégradation du matériau. Pour les microstructures FSP-500 et ECAP, certaines des fissures sont comblées par un second produit de corrosion, un mélange de produits issus du magnésium et de composés Ca-P. Ce produit de corrosion pourrait donc faire écran et ainsi ralentir les réactions entre la solution et le métal. Les composés Ca-P sont mentionnés pour contribuer de manière importante aux propriétés protectrices de la couche de produits de corrosion sur le magnésium [175][176].

La microstructure FSP-2000 ne présente pas de produits comblant les fissures, le composé Ca-P n'est pas identifiable par EDX sur la surface corrodée. Des résidus laissés par l'apparition de bulles à la surface y sont également identifiables. Ces bulles témoignent d'un dégagement gazeux important. Le gaz produit au cours de la corrosion du magnésium serait du dihydrogène, issu de la réduction de l'eau, lors de la réaction cathodique. Les bulles étant présentes sur la surface, la réaction cathodique pourrait avoir lieu sur la zone extérieure ou sous la couche de corrosion alors que la réaction anodique, dégradation du magnésium, pourrait avoir lieu dans les fissures. Un dégagement important et rapide de dihydrogène indique une corrosion rapide du magnésium et donc une vitesse de corrosion élevée. Cette dégradation élevée pourrait donc avoir lieu dans les fissures si celles-ci ne sont pas comblées, et donc en contact avec la solution. À noter que le fait que les microstructures FSP-500 et ECAP ne présentent pas de bulles n'indique pas qu'il n'y a pas eu de dégagement gazeux. En effet, il se pourrait que le dégagement de dihydrogène n'ait pas eu d'impact sur la surface corrodée, les bulles étant plus petites, mieux réparties sur la surface ou moins nombreuses.

Les fractions surfaciques de fissures des microstructures sont rapportées dans le tableau 5.2.

La morphologie et la composition de la couche de corrosion est en bonne corrélation avec les analyses sur un alliage Mg-2%Ca par Li et al. [63]. Ils identifient la présence de produits d'une couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ avec la présence de Ca, P et Cl. C'est également le cas pour Harandi et al. [70], qui rapportent la présence de deux produits de corrosion, l'un associé au $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et l'autre riche en Ca et P pour un alliage Mg-2,5%Ca immergé dans une solution SBF. La microstructure corrodée FSP-2000 présente cependant une

Microstructure	Fraction surfacique de fissures (%)	Fraction surfacique de fissures comblées (%)	Bulles	Aiguilles
FSP-2000 nugget zone	19,8%	0	Nom- breuses	Présentes dans les fissures et parfois sur la couche de corrosion
FSP-500 nugget zone	29,5%	13,4%	Pas de bulles	Pas d'aiguilles
ECAP- homogénéisé	40,3%	8,8%	Peu	Pas d'aiguilles

TABLEAU 5.2 – Synthèse des mesures de fissures et des produits de corrosion présents à la surface des différents échantillons observés

particularité puisqu'il ne semble pas y avoir de Ca-P dans sa couche de corrosion, ce qui peut affecter sa résistance à la corrosion.

L'analyse de la couche de produits de corrosion de ces différentes microstructures pourrait donc laisser penser que la microstructure FSP-2000 est moins résistante à la corrosion que les microstructures FSP-500 et ECAP. Cela est en bonne correspondance avec les mesures de vitesse de dégradation puisque la microstructure FSP-2000 se dégrade à une vitesse de $3,27 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$, contre $1,79$ et $1,90 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour les microstructures FSP-500 et ECAP. La couche de produits de corrosion de la microstructure ECAP présente des caractéristiques similaires à celle de la microstructure FSP-500. Cela pourrait donc confirmer le fait que la vitesse de dégradation de la microstructure ECAP est similaire à celle de la microstructure FSP-500, comme mesuré par essais de perte de masse.

5.1.4 Épaisseur de la couche de corrosion

Des scans nano-holotomographique ont été effectués sur les microstructures de l'alliage homogénéisé et FSP-2000, immergés 30 minutes dans une solution SBF à 37°C . Sur ces images qui correspondent à une coupe de chaque scan, les particules Mg_2Ca sont peu différenciables de la matrice de magnésium. La couche de corrosion recouvrant la surface du métal est visible.

La couche de corrosion de la microstructure de l'alliage homogénéisé est présentée sur la Figure 5.19. Cette couche de corrosion mesure environ $6 \mu\text{m}$ sur les images observées. Le film de corrosion est fissuré perpendiculairement au métal de base. Les fissures présentes dans la couche semble pouvoir permettre à l'électrolyte de pénétrer jusqu'au métal de

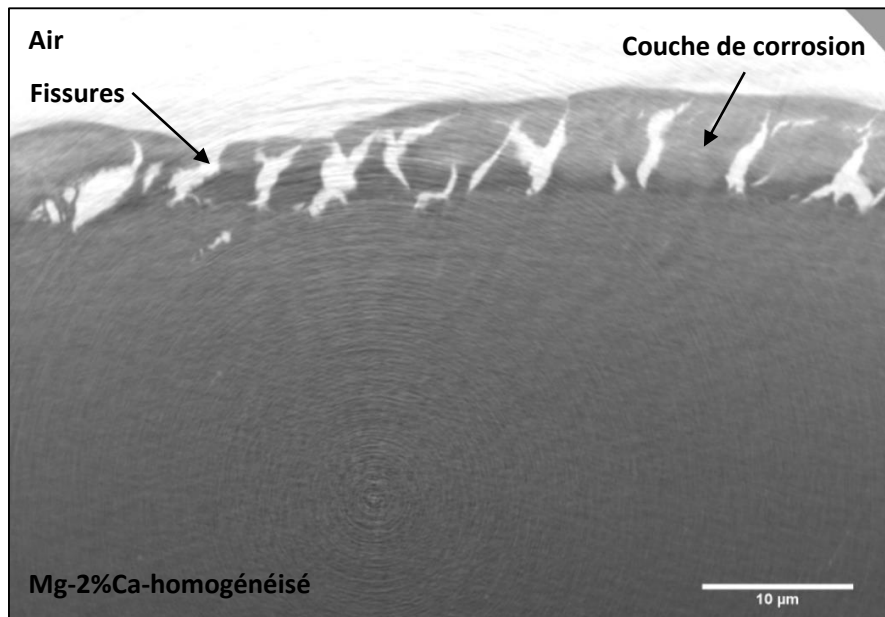


FIGURE 5.19 – Image d’une coupe de la couche de corrosion de l’échantillon Mg-2%Ca homogénéisé immergé 30 min dans une solution SBF à 37°C à partir d’un scan nanoholotomographique

base. Il est possible que le film de corrosion soit composé de deux couches : une couche plus claire et épaisse en surface et une couche plus foncée et mince à l’interface avec le métal de base. Ces deux couches pourraient correspondre respectivement à une couche de $Mg(OH)_2$ et une couche de MgO . Cela reste une hypothèse, car aucune caractérisation ne permet, en l’état, de confirmer la présence de ces deux couches.

La couche de corrosion de la microstructure FSP-2000 présentée sur la Figure 5.20 mesure quelques microns, entre 3 et 6 μm selon les zones. Elle présente des fissures normales au métal de base dans la couche de corrosion (Fissures A), mais également des fissures entre la couche de corrosion et le métal de base (Fissures B). Les fissures A de la couche de corrosion sont celles observées par analyse MEB. Les fissures B, intérieures, ne sont cependant pas visibles par l’observation surfacique. Ces fissures indiquent une décohésion entre la couche de corrosion et le métal de base. De plus, la couche de corrosion semble ne pas protéger efficacement le métal de base puisque des fissures dans celui-ci sont visibles sous la couche de corrosion (Fissures B et C). La corrosion pourrait donc se propager jusqu’au métal de base au travers des fissures de la couche puis entraîner une décohésion entre les produits de corrosion et le métal de base, menant à une corrosion active sous la couche de corrosion.

La corrosion active générée par la pénétration de l’électrolyte sous la couche de corrosion peut être visualisée sur les observations MEB de la couche des produits de corrosion. En effet, pour la microstructure FSP-2000, un nombre important de résidus de bulles est constaté à la surface. La couche de corrosion pourrait être déformée par les réactions

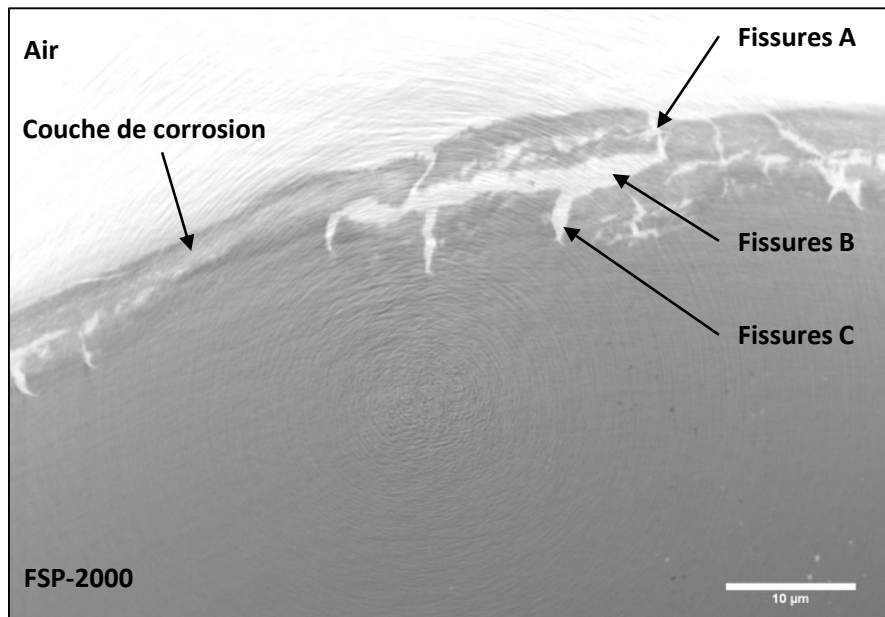


FIGURE 5.20 – Image d’une coupe de la couche de corrosion de l’échantillon FSP-2000 immergé 30 min dans une solution SBF à 37°C à partir d’un scan nano-holotomographique

survenant en dessous : le dihydrogène est produit lors de la corrosion ayant lieu entre l’électrolyte et le métal de base et il pourrait alors s’évacuer en déformant la couche supérieure.

Les couches de corrosion observées en nano-holotomographie présentent de très fines porosités. Cela pourrait confirmer la nature du produit présent dans la couche comme étant le $Mg(OH)_2$. En effet, la couche de $Mg(OH)_2$ est décrite comme une couche poreuse [26][30][31]. Les images ne permettent pas une quantification fine des porosités ni de la taille de la couche de produits de corrosion. Cependant, qualitativement, elles semblent être similaires entre les deux microstructures étudiées (alliage Mg-2%Ca homogénéisé et FSP-2000). Les propriétés électrochimiques établies précédemment pour ces microstructures sont également comparables, il se pourrait donc que les transformations microstructurales n’aient pas profondément modifié le comportement électrochimique. Cela pourra être analysé plus précisément en étudiant les mécanismes de la corrosion des différentes microstructures.

5.2 Étude des mécanismes de corrosion

Dans cette section, les résultats des spectroscopies d’impédance électrochimique sont étudiés au travers d’une modélisation par un circuit électrique équivalent. L’objectif de cette modélisation est de pouvoir analyser individuellement les différentes étapes de la corrosion de l’alliage Mg-2%Ca. De plus, les propriétés déterminées grâce à la modélisa-

tion sont étudiées dans le temps sur une durée de 4 jours. En effet, les essais de perte de masse permettent de quantifier la dégradation moyenne de l'alliage sur une période donnée mais ne détaillent pas les mécanismes de cette dégradation. Les analyses des spectroscopies d'impédance permettent ainsi une compréhension plus fine du comportement électrochimique de l'alliage en proposant une évolution des mécanismes de corrosion au cours du temps.

Le logiciel utilisé pour la modélisation des spectres d'impédance électrochimique est le logiciel *EC-Lab*.

5.2.1 Méthode de modélisation des spectres d'impédance

Les différents mécanismes physiques de corrosion peuvent être modélisés par des expressions analytiques ainsi que par des circuits électriques équivalents. Il est important de comprendre les différentes réactions ainsi que les couches d'oxyde produites à la surface de l'échantillon pour y associer un circuit équivalent qui approche de la façon la plus fidèle les mécanismes physiques. Pour cela, il convient d'étudier les spectres d'impédance et notamment de déterminer le nombre de mécanismes en jeu.

Dans la modélisation du comportement électrochimique, l'impédance de chaque mécanisme électrochimique est représentée par une combinaison de résistances R , de capacité C et d'inductance L .

L'impédance d'une résistance vaut :

$$Z_R = R \quad (5.2)$$

avec R la résistance (Ω)

L'impédance d'une capacité idéale vaut :

$$Z_C = \frac{1}{jC\omega} \quad (5.3)$$

avec ω qui désigne la pulsation ($\omega = 2\pi f$) d'une fréquence f (Hz) et C la valeur de la capacité (F).

En réalité, les capacités rarement idéales, notamment à cause d'hétérogénéités à la surface [177]. Pour exprimer le caractère non idéal, la notion de CPE *Constant Phase Element* est introduite. L'impédance d'un CPE vaut :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (5.4)$$

avec les paramètres Q ($\Omega^{-1}.m^{-2}.s^\alpha$) et α (sans unité, défini entre 0 et 1) définissant le CPE. Dans le cas d'une capacité idéale, α vaut 1 ; lorsque α vaut 0, l'élément est équivalent

à une résistance.

L'impédance d'une inductance vaut :

$$Z_I = jL\omega \quad (5.5)$$

avec ω qui désigne la pulsation ($\omega = 2\pi f$) d'une fréquence f (en Hz) et L la valeur de l'inductance (H).

Grâce aux représentations de l'impédance électrochimique, un nombre de mécanismes électrochimiques sera déterminé et des hypothèses sur leur signification physique pourront être émises. Ces hypothèses permettront d'établir un circuit électrique équivalent au mécanisme de corrosion afin de valider ou d'infirmer celui-ci. Le circuit équivalent permettra de calculer la capacité des mécanismes et d'étudier son évolution dans le temps.

5.2.2 Étude de l'impédance des différentes microstructures au cours du temps

Détermination des mécanismes électrochimiques Les résultats d'impédance peuvent être mis en forme selon la représentation dite de Nyquist. L'opposée de la partie imaginaire de l'impédance, Z'' , est tracée en fonction de la partie réelle de l'impédance Z' dans un repère orthonormé. La représentation de Nyquist des microstructures FSP-500, FSP-2000 et de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé après 1 heure d'immersion sont présentées sur la figure 5.21. Ces courbes présentent trois boucles : une boucle à hautes fréquences, une à moyennes fréquences et une à basses fréquences. Une légère différence est observée dans la résistance de l'électrolyte entre l'essai de la microstructure Mg-2%Ca homogénéisé et les essais des microstructures FSP-500 et FSP-2000. La forme de courbe avec trois boucles distinctes est la forme principalement rencontrée au cours du temps pour toutes les microstructures. Pour certaines microstructures, une seule boucle à hautes et moyennes fréquences est observée après des temps longs d'immersion, cela sera explicité le cas échéant. Pour rappel, les spectroscopies d'impédance électrochimique ont été réalisées sur une gamme de fréquence allant de 0,01 Hz à 10 MHz.

L'analyse des représentations de Nyquist dans le temps permet d'analyser des changements dans la forme et la taille des boucles capacitives.

Lors des premières heures d'immersion de la microstructure Mg-2%Ca homogénéisé, la boucle hautes fréquences a un diamètre plus important que la boucle à moyennes fréquences. La boucle hautes fréquences évolue peu jusqu'à 6 heures d'immersion alors que le diamètre de la boucle moyennes fréquences augmente légèrement. À partir de 12 heures d'immersion, les deux boucles semblent avoir un diamètre similaire et augmentent sur l'intervalle de temps 12-24 heures. Entre 48 et 72 heures d'immersion, l'impédance semble

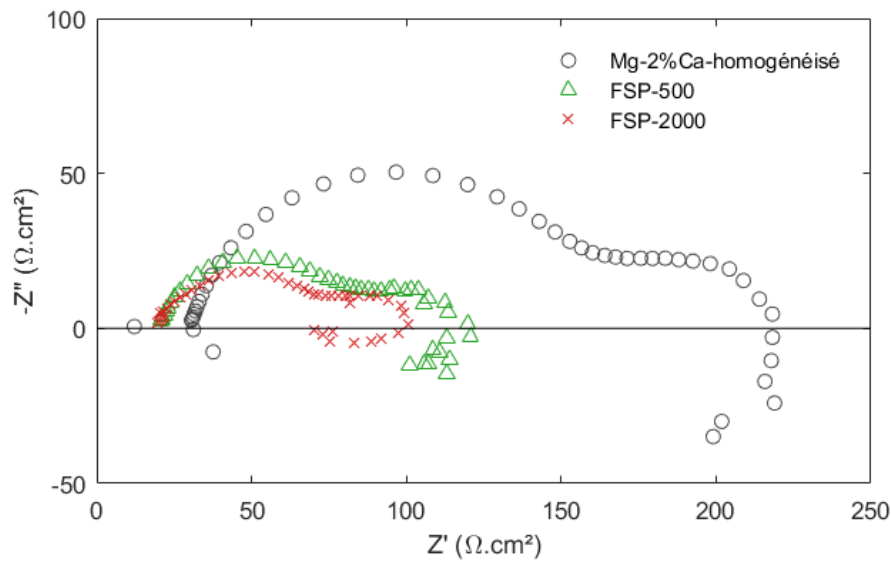


FIGURE 5.21 – Résultats d'impédance selon la représentation de Nyquist des microstructures Mg-2%Ca homogénéisé FSP500 et FSP2000 après 1 h d'immersion dans une solution SBF à 37°C

constante, de plus les deux boucles sont d'une taille similaire; la résistance maximale est atteinte sur cet intervalle de temps. À 96 heures d'immersion, la boucle à moyennes fréquences ne semble plus présente, ou alors elle est confondue avec la boucle hautes fréquences. Un changement de mécanisme pourrait avoir lieu au bout d'un temps long d'immersion pour la microstructure Mg-2%Ca homogénéisé.

Concernant la microstructure FSP-500, deux boucles capacitives sont identifiées dès la 1^{ère} heure d'immersion, la boucle hautes fréquences est plus grande que la boucle moyennes fréquences. Durant tout le temps d'immersion le diamètre des boucles augmente, donc la résistance globale augmente, sauf entre 72 et 96 heures d'immersion où une légère diminution est constatée. La résistance maximale est donc atteinte au bout de 72 heures d'immersion. À partir de 48 heures, les deux boucles ont une taille similaire. Les deux boucles hautes et moyennes fréquences sont toujours différenciables.

La microstructure FSP-2000 présente quelques particularités par rapport aux autres. À 1 heure d'immersion, une boucle à hautes et une boucle à moyennes fréquences sont présentes, la boucle à hautes fréquences a un diamètre plus important que la boucle à moyennes fréquences. Cette tendance est retrouvée à 6 heures d'immersion mais pas à 3 heures d'immersion où la boucle à moyennes fréquences a un diamètre bien plus grand que celui de la boucle hautes fréquences. Entre 12 et 24 heures d'immersion, les boucles semblent assez stables, même si la boucle moyennes fréquences présente des perturbations. Les diamètres des boucles augmentent jusqu'à 48 heures d'immersion. À 72 heures un comportement particulier est observé : une seule boucle est présente. Ce comportement

ressemble à celui de la microstructure Mg-2%Ca homogénéisé après 96 heures d'immersion. Suite à cela, la boucle à moyennes fréquences est de nouveau identifiée à 96 heures d'immersion.

Les résultats d'impédance de la microstructure FSP-1300 présentent beaucoup de perturbations et certaines courbes sont très mal définies. Ces perturbations ont lieu à moyennes et basses fréquences, la boucle hautes fréquences étant toujours bien définie. Après 1 heure d'immersion, les diamètres des boucles hautes et moyennes fréquence sont plus grands qu'à 3 et 6 heures d'immersion ; les impédances à ces deux temps sont similaires avec un diamètre de boucle moyennes fréquences plus petit que celui de la boucle hautes fréquences. Sur la période 12-24 heures d'immersion, les diamètres des deux boucles sont en augmentation pour ensuite diminuer à partir de 24 heures d'immersion. À 96 heures d'immersion, une seule boucle avec un diamètre très faible est observée. Ce comportement est similaire à ce lui de la microstructure Mg-2%Ca homogénéisé, également après 96 heures d'immersion.

Les résultats d'impédance de la microstructure ECAP présentent deux boucles, une à hautes et une à moyennes fréquences sur la majorité des temps étudiés. Cependant pour cette microstructure, comme pour la microstructure FSP-1300, des perturbations sur la boucle moyennes fréquences sont parfois présentes. Ces perturbations sont observées dès les 3 premières heures d'immersion où la boucle moyennes fréquences n'est pas définie. Après 6 heures d'immersion, les deux boucles sont présentes et définies, le diamètre de la boucle moyennes fréquences étant plus petit que celui de la boucle hautes fréquences. Cette tendance est retrouvée sur l'intervalle de temps 12-24 heures. Sur cet intervalle, les impédances n'évoluent pas, les boucles hautes fréquences sont constantes et bien définies et les boucles moyennes fréquences semblent constantes et présentent parfois des perturbations (à 12 et 18 heures d'immersion). Les diamètres des boucles sont maximaux à 48 heures d'immersion, ensuite ils diminuent jusqu'à 96 heures d'immersion où la boucle moyennes fréquences est peu identifiable. Après 96 heures, le comportement pourrait être proche de celui observé pour les microstructures FSP-1300 et Mg-2%Ca homogénéisé.

Étude de la boucle inductive

Les boucles à basses fréquences, ou inductives, des spectres d'impédance des différentes microstructures sont particulièrement bruitées. Il est possible que les mesures à basses fréquences soient impactées par la corrosion ayant lieu en même temps que la prise de mesure. Cet effet est mentionné par Kirkland et al. sur du magnésium pur [175]. Selon eux, ce phénomène serait particulièrement observable sur du magnésium pur du fait de sa réactivité importante. Or l'alliage Mg-2%Ca présente également une réactivité importante,

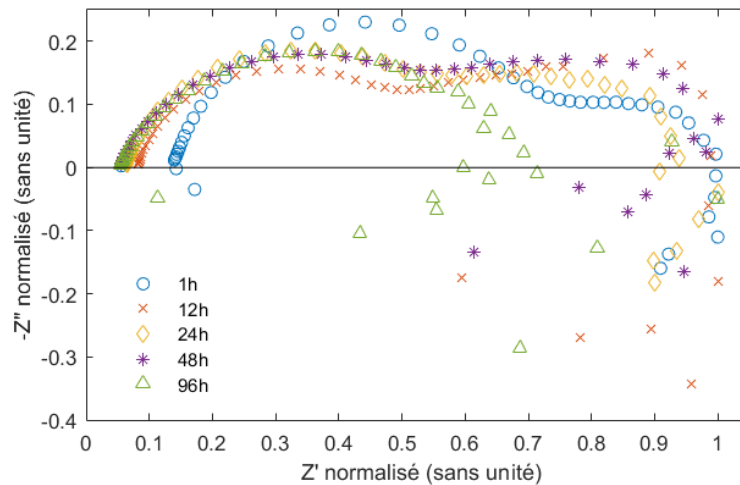


FIGURE 5.22 – Résultats d'impédance avec la boucle inductive, selon la représentation de Nyquist, de la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé à différents temps d'immersion

qui pourrait donc avoir un impact sur la prise de mesure d'impédance.

Les spectres d'impédance normalisés selon la représentation de Nyquist des microstructures de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, FSP-500 et FSP-2000 sont présentés sur les figures 5.22, 5.23, 5.24, 5.25, 5.26. La normalisation des spectres consiste à diviser les parties réelle et imaginaire de l'impédance par la valeur maximale de la partie réelle.

Pour l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, les mesures à basses fréquences sont de moins en moins définies avec l'augmentation du temps d'immersion, Figure 5.22. La boucle basses fréquences après 1 heure d'immersion semble avoir une grande amplitude puisque la boucle "rejoint" les impédances des hautes fréquences. Le diamètre de cette boucle semble donc être égal à la somme des des boucles hautes et moyennes fréquences. À des temps d'immersion supérieurs, la boucle n'est pas assez définie pour en déterminer le diamètre. L'observation permet d'estimer que le diamètre de la boucle basses fréquences est toujours supérieur à 0,4 fois l'impédance maximale.

Les spectres d'impédance de la microstructure FSP-500 présentent les boucles à basses fréquences les mieux définies des différentes microstructures, Figure 5.23. Cela pourrait s'expliquer par une dissolution plus lente qui aurait moins d'impact sur les mesures. Cela est en bonne corrélation avec les mesures de vitesses de dégradation. Très peu de différences sont observées entre les différents temps d'immersion pour cette microstructure excepté après 96 heures d'immersion où le diamètre de la boucle inductive est nettement inférieur à celui des autres temps d'immersion, Figure 5.24.

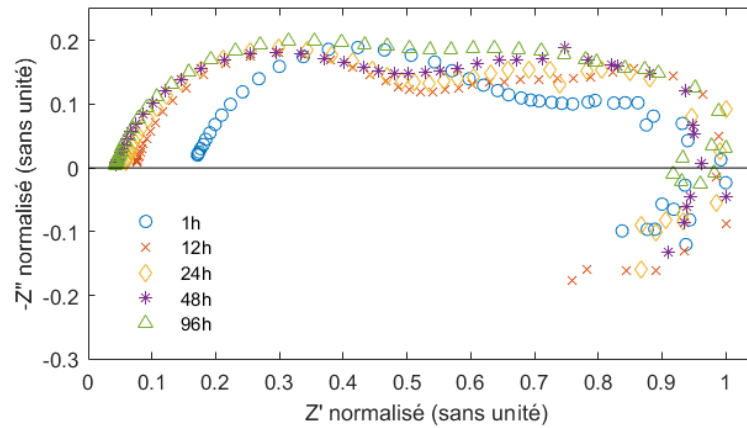


FIGURE 5.23 – Résultats d'impédance avec la boucle inductive, selon la représentation de Nyquist, de la microstructure FSP-500 à différents temps d'immersion

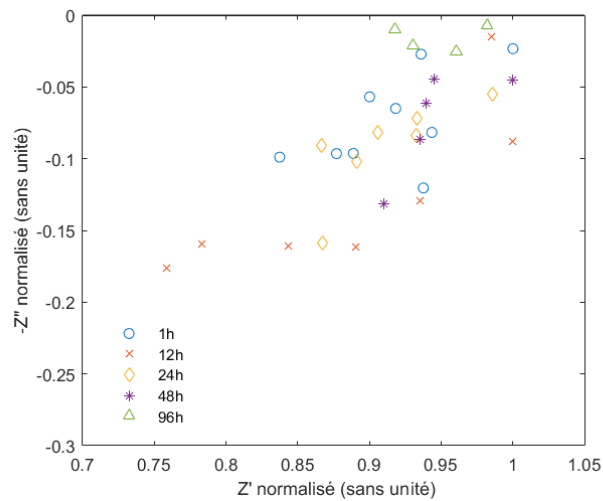


FIGURE 5.24 – Zoom sur la boucle inductive de la microstructure FSP-500 à différents temps d'immersion

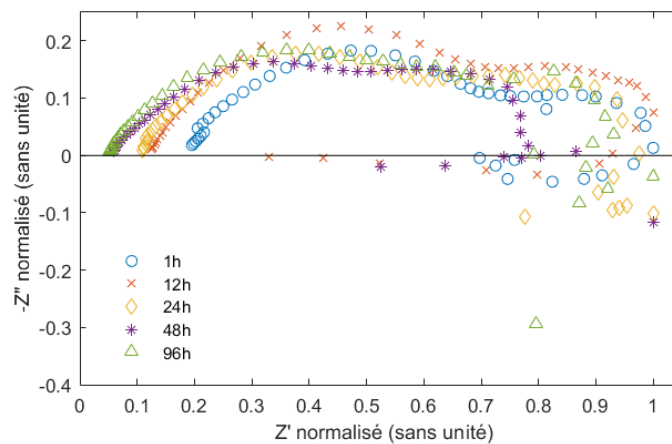


FIGURE 5.25 – Résultats d'impédance avec la boucle inductive selon la représentation de Nyquist de la microstructure FSP-2000 à différents temps d'immersion

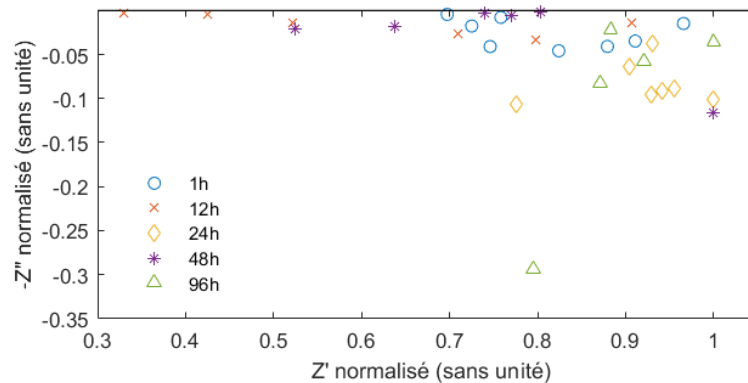


FIGURE 5.26 – Zoom sur la boucle inductive de la microstructure FSP-2000 à différents temps d'immersion

Les spectres d'impédance de la microstructure FSP-2000 présentent des boucles basses fréquences très mal définies au delà d'une heure d'immersion, Figure 5.25 et 5.26. Les boucles inductives de cette microstructure semble "aplaties". En effet, la partie réelle de la boucle est bien plus grande que la partie imaginaire.

La difficulté à mesurer la boucle inductive peut donc venir du fait que le système n'est pas quasi-stationnaire à basses fréquences. Cependant, cela pourrait aussi révéler une différence de mécanisme électrochimique. Il est aussi intéressant de constater que sur d'autres matériaux, tels que le platine, il a été déterminé que la présence de bulles a un impact sur la présence d'une boucle inductive sur les spectres d'impédance [178]. Selon Gabrielli et al., les phénomènes observés à moyennes et basses fréquences sont des phénomènes de transport de matière. Avec une augmentation du dégagement gazeux, les bulles agitent la couche de corrosion et ces phénomènes deviennent secondaires. Cela concorde avec les résultats sur l'alliage Mg-2%Ca (spectres d'impédance et observations MEB de la couche de corrosion). En effet, la microstructure FSP-2000 présente une couche de corrosion avec plus de résidus de bulles que la microstructure FSP-500. Or, la boucle inductive de la microstructure FSP-2000 est mal définie, tout comme la boucle à moyenne fréquences qui présente parfois des perturbations. De plus, à 72 heures d'immersion, la boucle moyenne fréquence n'est pas présente. Au contraire, la couche de corrosion de la microstructure FSP-500 ne présente pas de résidus de bulles et les boucles moyennes et basses fréquences sont bien définies. Il est donc possible que la vitesse de corrosion plus élevée de la microstructure FSP-2000 entraîne un dégagement gazeux important qui modifie les mécanismes de transport de matière.

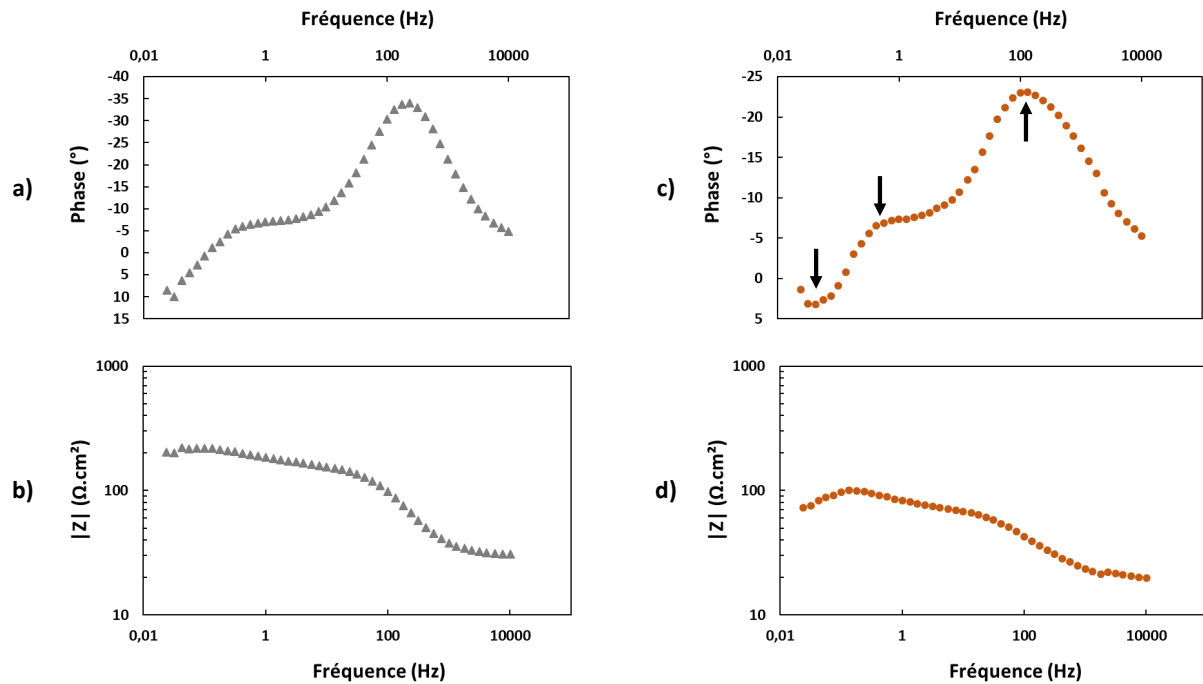


FIGURE 5.27 – Résultats d'impédance selon la représentation de Bode des échantillons Mg-2%Ca homogénéisé et FSP-2000 pour déterminer les constantes de temps
 a) phase Mg-2%Ca homogénéisé 1h b) module Mg-2%Ca homogénéisé 1h c) phase FSP-2000 1h d) module FSP-2000 1h

Synthèse

Grâce aux représentations de Nyquist, trois constantes de temps ont été identifiées. Cela peut être confirmé grâce aux diagrammes dits de Bode qui représentent la phase et le module de l'impédance en fonction de la fréquence. Les diagrammes de Bode de deux microstructures différentes, Mg-2%Ca homogénéisé et FSP-2000 sont représentés sur la Figure 5.27. Sur ces figures, il est possible de retrouver les trois domaines de fréquences identifiés par les boucles sur les représentations de Nyquist. Ces trois domaines sont identifiables sur la représentation de la phase en fonction de la fréquence et correspondent donc aux boucles à hautes, moyennes et basses fréquences.

Les spectres d'impédance présentés pour les différentes microstructures correspondent aux résultats rapportés dans la littérature. En effet, la réponse en impédance du magnésium pur est caractérisée par trois boucles correspondant à trois mécanismes interfaciaux lors de la corrosion [26][33][179]. Une représentation selon Nyquist de l'impédance du magnésium pur immergé dans une solution Na_2SO_4 rapportée par Baril et al. est présentée sur la figure 5.28. Trois mécanismes sont retrouvés lors de la corrosion d'alliages de magnésium WE43 ou AZ91[30, 180] et également cités pour des alliages Mg-Ca [4][66]. Ces auteurs s'accordent sur la signification de chacune des boucles : la boucle à hautes fréquences serait attribuée à la réaction de transfert de charge ainsi qu'à un effet de film

[179, 25], la boucle à moyennes fréquences aux mécanismes de diffusion des Mg^{2+} à travers la couche de produits de corrosion et la boucle à basses fréquences à la relaxation d'espèces adsorbées par la surface (telles que les Mg^+) [26, 181, 182]. Les propriétés de ces mécanismes sont étudiés dans la section 5.2.4.

L'évolution des formes et des tailles des boucles sur les représentations de Nyquist dans le temps suggère que la corrosion doit présenter plusieurs étapes à des temps différents. De plus, les microstructures ne présentent pas les mêmes changements au cours du temps, l'évolution des mécanismes pourrait donc différer selon les microstructures étudiés.

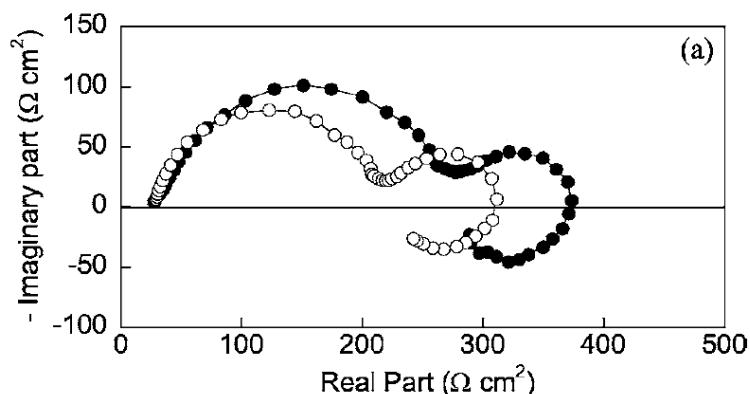


FIGURE 5.28 – Représentation selon Nyquist de l'impédance électrochimique du magnésium pur immergé dans une solution Na_2SO_4 avec deux concentrations différentes. Une électrode tournant à 240 rpm est utilisée. Figure tirée de Baril et al. [26]

5.2.3 Circuits électriques équivalents utilisés pour les modélisations

Pour chaque constante de temps, une hypothèse de mécanisme physique a été émise. Il convient d'associer chacun de ces mécanismes à une combinaison résistance/CPE/inductance afin de les modéliser.

Les mécanismes de transfert de charge et de transport de matière sont des mécanismes capacitifs (non idéaux), ils seront représentés par un couple R/CPE, et la relaxation des espèces s'apparente à un mécanisme inductif et sera représenté par un couple R/L. Un premier circuit électrique équivalent (CEE) est proposé sur la Figure 5.29 a). Ce CEE prend en compte la boucle à basses fréquences et a pour but de la modéliser. Cependant, il a été observé que la boucle inductive est très complexe à modéliser du fait des perturbations qu'elle subit. Un second circuit électrique équivalent est proposé sur la figure 5.29 b); ce circuit ne modélise pas la boucle inductive. Lorsque ce circuit est utilisé pour modéliser l'impédance des microstructures, les points correspondant à la boucle inductive sont alors retirés de la modélisation. Ce second circuit est celui retenu pour modéliser l'impédance

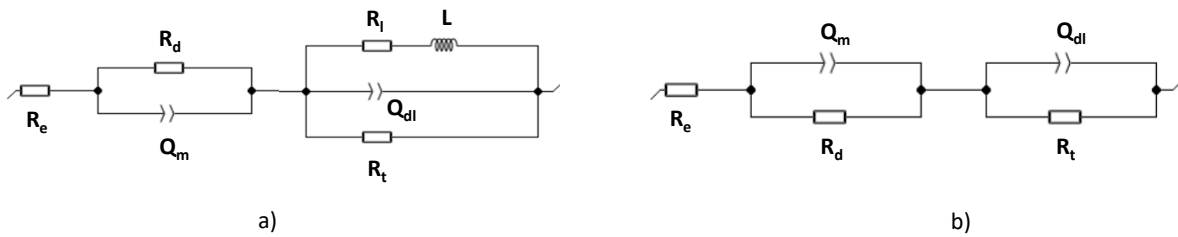


FIGURE 5.29 – Circuits électriques équivalents proposés pour modéliser les mécanismes électrochimiques de l’alliage Mg-2%Ca

a) CEE avec boucle inductive b) CEE sans boucle inductive

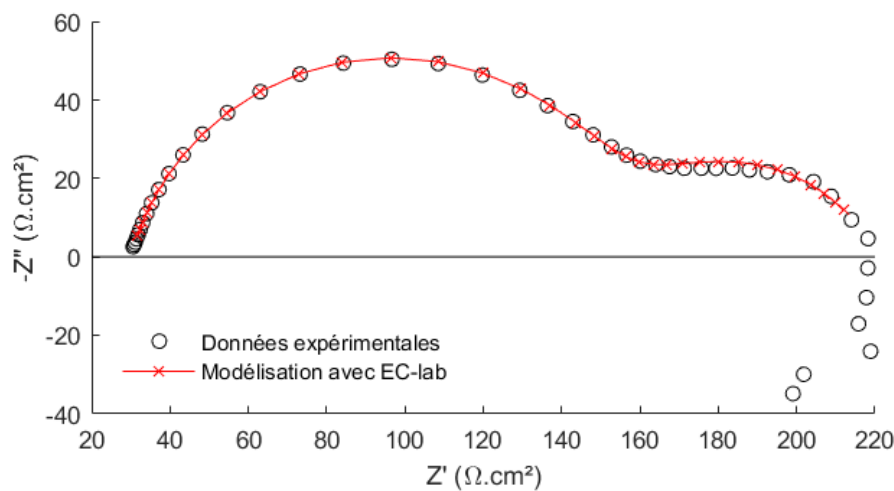


FIGURE 5.30 – Exemple de modélisation des résultats d’impédance de l’échantillon Mg-2%Ca homogénéisé à 1 heure d’immersion dans une solution SBF avec le circuit équivalent proposé, sans la boucle inductive

des microstructures étudiées. La résistance R_e représente la résistance de l’électrolyte, R_d et Q_m représentent la résistance et la pseudo-capacité de diffusion, R_t et Q_{dl} représentent la résistance de transfert de charge et la pseudo-capacité de double couche.

L’utilisation de ce circuit pour modéliser l’impédance donne une bonne correspondance avec les données d’impédance obtenues. Un exemple de modélisation sur les représentations de Nyquist et de Bode d’un échantillon Mg-2%Ca homogénéisé immergé 1 heure dans une solution SBF est présenté sur les figures 5.30 et 5.31. La modélisation semble fidèle aux valeurs à hautes et moyennes fréquences. Il apparaît sur les deux représentations différentes que la modélisation est moins fidèle aux valeurs mesurées à basse fréquence. Ce circuit pourrait donc permettre de confirmer les hypothèses émises sur les mécanismes physiques pour l’établir.

Il a été constaté dans la section 5.2.2 qu’après des temps d’immersion longs, une seule boucle pouvait être présente pour certaines microstructures. Dans ce cas, un seul couple R/CPE est utilisé pour modéliser ce mécanisme.

Ces circuits sont retrouvés dans la littérature pour des alliages de magnésium. Xin et al. proposent un circuit électrique équivalent pour un alliage AZ91 avec boucle inductive et sans boucle inductives [183], qui correspondent aux circuits proposés figure 5.29. Cependant, le circuit électrique équivalent avec boucle inductive n'est pas utilisé ni commenté. C'est également le cas pour Gu et al. qui utilisent un circuit équivalent, sur un alliage Mg-3%Ca, avec trois phénomènes électrochimiques (transfert de charge, diffusion et relaxation des espèces adsorbées) où le mécanisme inductif n'est pas analysé [170]. Il apparaît que ce circuit électrique équivalent semble adéquat pour étudier les phénomènes à hautes et moyennes fréquences. Ascencio et al. s'appuient sur ce CEE, sans la boucle inductive, pour caractériser la couche de film et les mécanismes de corrosion d'un alliage WE43 immergé dans une solution SBF [30].

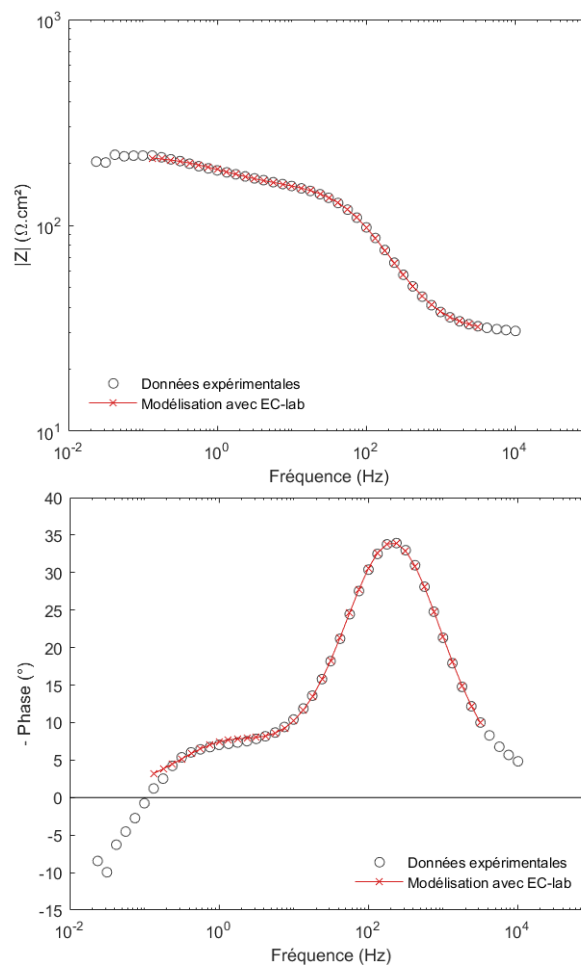


FIGURE 5.31 – Exemple de modélisation des résultats d'impédance de l'échantillon Mg-2%Ca homogénéisé à 1 heure d'immersion dans une solution SBF avec le circuit équivalent proposé, sans la boucle inductive

5.2.4 Évolution des mécanismes électrochimiques dans le temps

Afin de déterminer les capacités effectives, C_{eff} , des différents mécanismes à partir des paramètres Q et α , deux théories ont été déterminées en fonction de la répartition des variations des propriétés physiques. Ces deux théories donnent des capacités différentes avec les mêmes paramètres Q et α , le calcul choisi doit donc être avisé selon le système étudié.

La relation de Brug est associée à une répartition surfacique des hétérogénéités [184, 185] :

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{(\alpha-1)/\alpha} \quad (5.6)$$

La relation de Hsu-Mansfeld est associée à une répartition normale (perpendiculaire à la surface de l'échantillon) des hétérogénéités [184, 186] :

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} R_t^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (5.7)$$

Dans ce travail, il semblerait que les hétérogénéités soient sur la surface corrodée et non dans la direction normale au film ; la relation de Brug, équation 5.6 est donc utilisée. D'après certains auteurs, les valeurs typiques de capacités de double couche sur un métal nu sont comprises entre 10 et 50 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ [187, 5]. Juers fait mention d'une capacité de double couche inférieure à 10 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ car elle serait affectée par la présence d'un film plus ou moins protecteur. Pébère et al. mentionnent les capacités d'un mécanisme de transport de matière ayant des valeurs comprises entre 4 et 16 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ [179] ; des valeurs similaires, proche de 1 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ sont retrouvées par Xin et al. sur un alliage AZ91 [183].

Grâce au CEE déterminé dans la section 5.2.3, les fits des données des spectroscopies d'impédance électrochimique sont effectués pour tous les échantillons à différents temps d'immersion. Les résistances et les paramètres des différents CPE sont extraits, puis la capacité effective de chaque mécanisme est calculée. Les valeurs extraites et calculées pour les différentes microstructures sont présentées dans les Tableaux 5.3, 5.4, 5.6, 5.5 et 5.7. La résistance de l'électrolyte, R_e n'est pas indiquée, elle est stable et est comprise entre 25 et 30 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA CORROSION SUR DIFFÉRENTES
MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE MG-2%CA

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	α_1	R_d ($\Omega.cm^2$)	C_m ($\mu F.cm^{-2}$)	α_2
1	127	5,29	0,84	63	780	0,75
6	131	5,63	0,71	64	2059	0,94
12	155	5,27	0,77	207	427	0,7
18	191	4,97	0,79	195	263	0,7
24	230	4,29	0,78	211	200	0,7
48	320	3,31	0,71	229	628	0,91
72	348	3,46	0,69	208	511	0,86
96	350	4,55	0,7	53	1620	0,99

TABLEAU 5.3 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon Mg-2%Ca homogénéisé

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	α_1	R_d ($\Omega.cm^2$)	C_m ($\mu F.cm^{-2}$)	α_2
1	59	1,02	0,8	40	80,1	0,66
6	121	1,14	0,84	168	18,5	0,59
12	128	0,98	0,84	160	30,3	0,66
18	151	0,88	0,84	201	13,1	0,62
24	180	0,83	0,83	209	23,4	0,69
48	270	0,70	0,81	315	24,2	0,73
72	280	0,79	0,81	419	9,8	0,68
96	242	1,47	0,84	406	3,8	0,62

TABLEAU 5.4 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon FSP-500

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	α_1	R_d ($\Omega.cm^2$)	C_m ($\mu F.cm^{-2}$)	α_2
1	61	0,99	0,66	19	1630	0,99
6	105	1,34	0,71	48	749	0,88
12	105	1,20	0,71	44	436	0,82
18	117	0,93	0,70	49	365	0,81
24	91	0,79	0,67	54	282	0,76
48	205	0,41	0,60	54	810	1
72	201	1,56	0,75			
96	274	0,56	0,65	112	424	0,94

TABLEAU 5.5 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon FSP-2000

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	α_1	R_d ($\Omega.cm^2$)	C_m ($\mu F.cm^{-2}$)	α_2
1	204	0,75	0,83	143	73,6	0,74
6	133	0,73	0,67	61	849,2	0,89
12	136	0,81	0,69	104	197,1	0,77
18	152	0,88	0,70	152	144,9	0,81
24	163	1,08	0,72	257	81,2	0,79
48	202	0,99	0,71	164	111,6	0,81
72	145	0,92	0,71	109	196	0,81
96	78	1,16	0,71			

TABLEAU 5.6 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon FSP-1300

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_1	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_m ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	α_2
1	57	0,77	0,7			
6	87	0,69	0,7	39	630	0,74
12	90	1,02	0,75	54	305	0,72
18	87	0,95	0,73	56	378	0,78
24	88	1,25	0,77	66	172	0,72
48	119	1,40	0,76	52	436	0,91
72	94	1,08	0,72	34	453	0,97
96	67	0,82	0,63	15	630	0,99

TABLEAU 5.7 – Paramètres du mécanisme de transfert de charge et de diffusion issus des modélisations des résultats d'impédances à différents temps d'immersion dans une solution SBF à 37°C pour l'échantillon ECAP

Les différents paramètres étudiés sont donc la résistance de transfert de charge, la capacité de double couche, la résistance et la capacité associées à la diffusion (transport de matière).

R_t est la résistance de transfert de charge qui est une caractéristique de l'interface métal/électrolyte. Elle correspond à la résistance rencontrée par un électron pour passer du métal à l'électrolyte. C_{dl} est la capacité de double couche. Une double couche électrique apparaît à l'interface métal/électrolyte lors de l'immersion du métal. Deux couches de charges opposées sont alors présentes à l'interface et sont caractérisées par la capacité de double couche. R_d et C_m caractérisent la diffusion des Mg^{2+} au travers de la couche poreuse $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les paramètres α n'ont pas de correspondance physique, ils permettent de modéliser le comportement non-idéal des capacités.

Ces données permettent d'étudier l'évolution des résistances et des capacités des mécanismes de transfert de charge ainsi que du mécanisme de diffusion, dans le temps. Pour plus de lisibilité, elles sont représentées sur les figures 5.32, 5.33 et 5.35.

Résistance de transfert de charge

La résistance de transfert de charge augmente pour les microstructures FSP-500, FSP-2000 et celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé jusqu'à 48 heures d'immersion, Figure 5.32. Cette augmentation est quasi-linéaire pour les microstructures FSP-500 et Mg-2%Ca homogénéisé entre 18 et 48 heures d'immersion. Puis, l'augmentation est moins importante, et une diminution légère est constatée pour la microstructure FSP-500. La résistance R_t de la microstructure FSP-2000 augmente jusqu'à 96 heures d'immersion avec quelques variations. L'augmentation de la résistance de transfert de charge peut être le

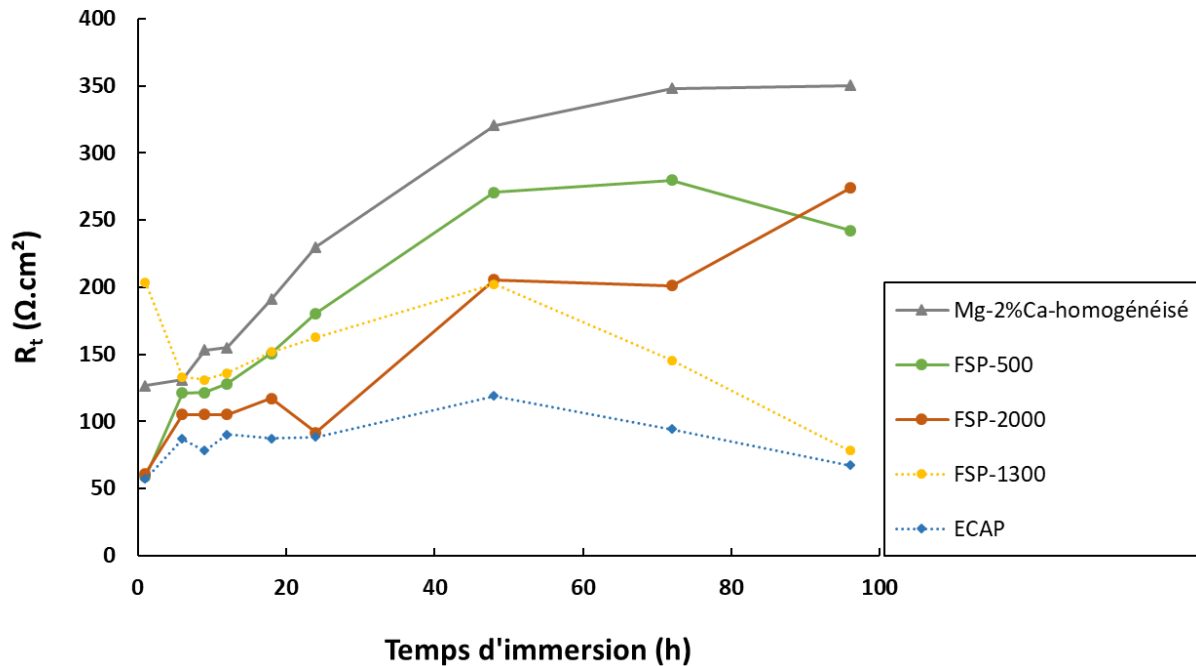


FIGURE 5.32 – Évolution de la résistance de transfert de charge dans le temps pour chaque échantillon immergé dans une solution SBF à 37°C

témoignage de la formation d'un film protecteur, vraisemblablement MgO , dont la surface augmenterait avec le temps.

La résistance de transfert de charge de la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé est la plus importante durant toute la durée de l'immersion et atteint sa valeur maximale à 96 heures d'immersion avec $350 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Les microstructures FSP-500 et FSP-2000 présentent une résistance maximale similaire proche de $280 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La microstructure FSP-500 atteint cette valeur au bout de 72 heures alors que la microstructure FSP-2000 l'atteint à 96 heures d'immersion. Peu de différences sont constatées entre ces microstructures. Les résultats précédents concernant les propriétés électrochimiques et les vitesses de dégradation de ces microstructures ont également montré peu de différences.

Comme pour les résultats de propriétés électrochimiques, les microstructures FSP-1300 et ECAP présentent un comportement différent. Après une légère augmentation de la résistance de transfert de charge jusqu'à 48 heures d'immersion, les résistances R_t diminuent jusqu'à 96 heures d'immersion. Les microstructures FSP-1300 et ECAP présentent une résistance de transfert de charge proche de $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$ au bout des 96 heures d'immersion. La microstructure ECAP a une résistance de transfert de charge qui présente de légères variations, alors que la résistance R_t de la microstructure FSP-1300 subit une diminution nette de $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $78 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de 48 à 96 heures. La diminution de la résistance de transfert de charge pourrait être associée à la diminution des capacités protectrices du film, donc peut-être de sa destruction.

Résistance de diffusion

La résistance de diffusion des ions Mg^{2+} dans la couche de corrosion est représentée sur la Figure 5.33. La résistance R_d augmente pour toutes les microstructures dans les 18 premières heures (exceptée microstructure FSP-1300 entre 1 heure et 6 heures comme pour la résistance de transfert de charge). La microstructure FSP-500 présente une résistance R_d en constante augmentation jusqu'à 72 heures d'immersion. La résistance atteinte de $420 \Omega.cm^2$ est la plus élevée parmi les microstructures étudiées. Le film de la microstructure FSP-500 paraît donc le plus protecteur. La microstructure Mg-2%Ca homogénéisé présente une résistance constante entre 12 et 72 heures d'immersion. Après 72 heures d'immersion, la résistance diminue fortement, probablement du fait d'une altération du film de corrosion.

Au contraire, la résistances de diffusion de la microstructure FSP-2000, après une faible augmentation jusqu'à 18 heures d'immersion, stagne et est particulièrement basse par rapport aux autres microstructures ($50 \Omega.cm^2$). La résistance de film de la microstructure FSP-2000 est très faible voire nulle à 72 heures d'immersion, ce qui peut témoigner d'un décrochage ou d'une destruction d'une partie importante du film. Le film pourrait être reformé ensuite puisqu'une augmentation de la résistance est constatée à 96 heures d'immersion.

Une résistance très faible avec une légère augmentation puis une diminution à partir de 24 heures d'immersion est également constaté pour la microstructure ECAP.

La résistance R_d de la microstructure FSP-1300 augmente fortement jusqu'à 24 heures, puis diminue pour atteindre une résistance nulle au bout de 96 heures d'immersion, avec la présence d'une seule boucle sur la représentation de Nyquist. Cette diminution constante de la résistance de diffusion pour les microstructures FSP-1300 et ECAP pourrait indiquer une dissolution progressive du film dans le temps, augmentant les porosités.

L'augmentation pour toutes les microstructures de la résistance de diffusion peut témoigner de la diminution de la porosité du film et de son épaissement au cours du temps. Cet effet est particulièrement prononcé pour les microstructures FSP-500, FSP-1300 et celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Cependant, après 96 heures d'immersion, la microstructure FSP-500 présente une résistance encore très élevée alors que toutes les autres microstructures ont une résistance faible. Seul le film de protection formé sur la microstructure FSP-500 semble résister dans le temps.

La faible résistance de diffusion de la microstructure FSP-2000 par rapport à la microstructure FSP-500 pourrait être interprétée grâce aux observations de la couche de produits de corrosion. En effet, il a été constaté que la surface corrodée de la microstructure FSP-2000 ne présentait pas de composés Ca-P contrairement à celle de la micro-

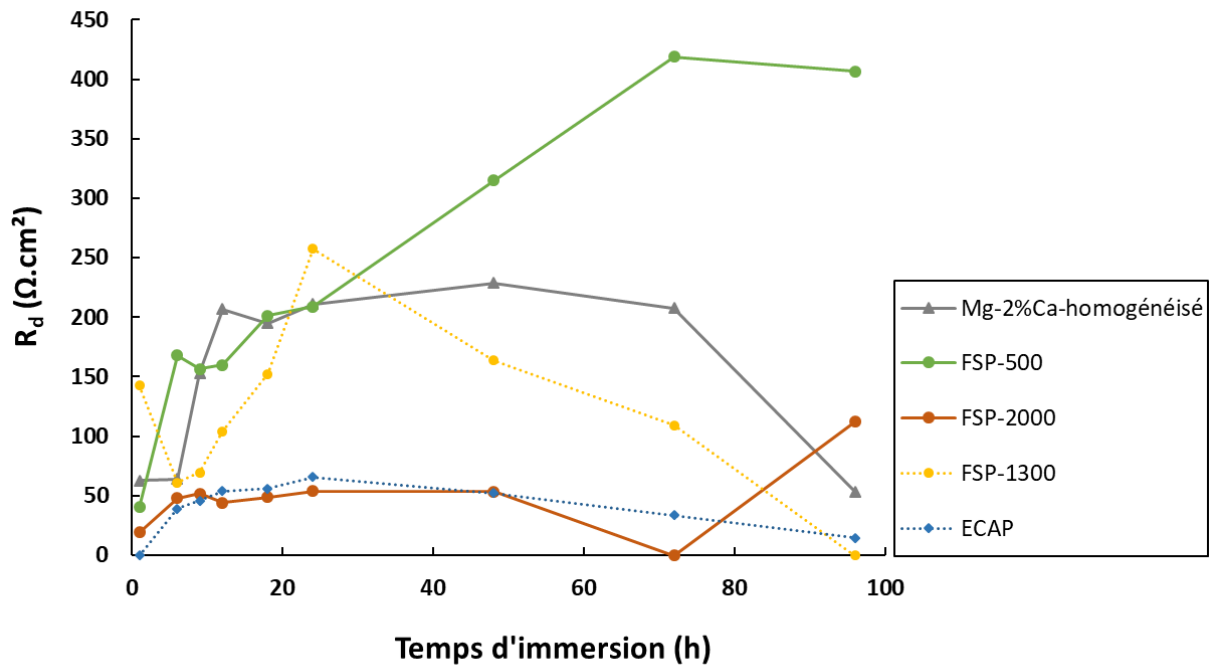


FIGURE 5.33 – Évolution de la résistance de diffusion dans le temps pour chaque échantillon immergé dans une solution SBF à 37°C

structure FSP-500. La couche $Mg(OH)_2$ est une couche poreuse dont les pores pourraient être comblés dans le temps par des phosphates [30]. Les pores de la couche $Mg(OH)_2$ pourraient donc être comblés par les composés Ca-P observés dans la section 5.1.3, d'où l'augmentation de la résistance de diffusion, contrairement à la microstructure FSP-2000 où la couche $Mg(OH)_2$ resterait poreuse dans le temps.

Résistance totale et discussion

La résistance à la corrosion R' des différentes microstructures est définie sans la résistance de la boucle inductive ($R' = R_t + R_f$), Figure 5.34. En effet, celle-ci n'étant pas toujours précisément définie, il est compliqué d'obtenir des valeurs pertinentes, R' ne correspond donc pas exactement à la résistance de polarisation.

Les microstructures FSP-500 et FSP-2000 se démarquent des autres microstructures car leur résistance R' ne diminue pas dans le temps, ou très peu sur certaines périodes. La résistance du film de la microstructure FSP-2000 semble très faible, cela a un impact sur la résistance globale, mais l'augmentation de la résistance de transfert de charge mène à une augmentation de la résistance globale. La résistance de transfert de charge et de diffusion de la microstructure FSP-500 diminuent très légèrement au bout de 72 heures d'immersion, il est donc possible que le film perde une partie de ses capacités protectrices suite à des phénomènes locaux, tels que de la corrosion localisée ou la dissolution d'une partie du film engendrée par la présence d'ions Cl^- . La microstructure FSP-500 a la meilleure résistance à la corrosion au bout de 96 heures d'immersion.

La résistance globale de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé a une évolution similaire à celle de la microstructure FSP-500. Cependant, après 72 heures d'immersion, la résistance diminue, le film perd de ses propriétés protectrices.

La microstructure FSP-1300 présente la même évolution de la résistance R' que celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé après un temps différent d'immersion. En effet, sa résistance globale décroît après 24 heures d'immersion. La microstructure FSP-1300 semble donc présenter un comportement similaire aux microstructures FSP-500 et Mg-2%Ca homogénéisé dans les 24 premières heures d'immersion puis se démarquer avec une diminution nette de la résistance. Cette tendance de résistance globale décroissante est également retrouvée pour la microstructure ECAP, cependant l'augmentation mesurée dans les premières heures d'immersion est très faible. Pour ces trois microstructures (FSP-1300, ECAP et Mg-2%Ca homogénéisé), cette diminution de la résistance est due en partie à la diminution de la résistance à la diffusion des ions Mg^{2+} dans la couche d'oxyde. Le film pourrait donc se dissoudre partiellement ou se décrocher. Pour les microstructures FSP-1300 et ECAP, cela s'accompagne également d'une diminution de la résistance de transfert de charge au bout de 48 heures d'immersion pouvant être due à une mise en contact de l'électrolyte avec le métal de base suite à la dissolution du film, donc à une corrosion accrue.

L'augmentation de la résistance à la corrosion sur les premières heures d'immersion pour toutes les microstructures est en bonne correspondance avec l'augmentation du poten-

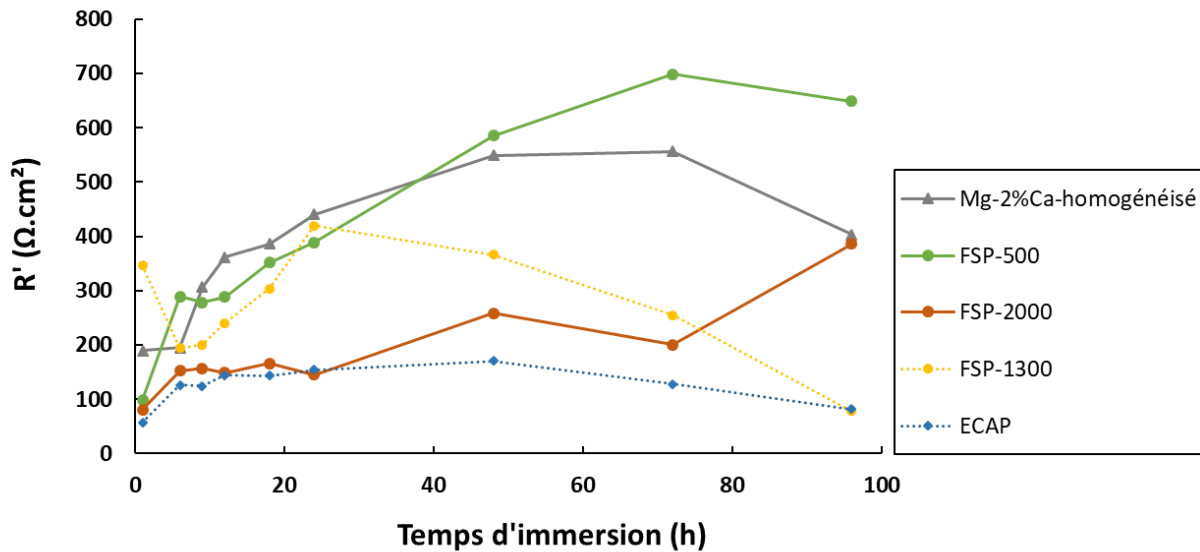


FIGURE 5.34 – Evolution des résistances R' dans le temps pour les différents échantillons immergés dans une solution SBF à 37°C

tiel de corrosion et pourrait donc confirmer la formation d'une couche de produits de corrosion protectrice. Les résistances globales mesurées après quatre jours d'immersion pour les microstructures FSP-500, FSP-2000 et Mg-2%Ca homogénéisé sont en bonne correspondance avec les vitesses de dégradation, mesurées sur sept jours. En effet, la microstructure FSP-500 est la plus résistante, avec une légère différence avec les microstructures FSP-2000 et Mg-2%Ca homogénéisé qui sont très similaires. La microstructure FSP-1300 présente une résistance plus faible qui correspond à son courant de corrosion et sa vitesse de dégradation supérieures. Pour la microstructure ECAP, la faible résistance globale mesurée est similaire au courant de corrosion plus élevé que pour les autres microstructures. Cependant, les essais de perte de masse ont relevé une dégradation similaire à celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Un autre facteur, tel que l'orientation des surfaces exposées pendant les essais de perte de masse pourrait expliquer cette différence de tendance.

L'augmentation de la résistance au cours du temps est rapporté par Gu et al. Ils étudient l'évolution de la résistance de polarisation d'un alliage Mg-1,22%Ca au cours du temps dans une solution de Hank. Celle-ci présente une augmentation en passant de 50 $\Omega.cm^2$ en début d'immersion à 400 $\Omega.cm^2$ après 24 heures [169]. Cette augmentation rapide est ensuite suivie d'une stagnation pendant 3 jours puis d'une très légère augmentation au cours du temps jusqu'à 7 jours d'immersion. Une tendance similaire est constatée pour la microstructure FSP-500 ; les autres microstructures présentent une augmentation légère de la résistance de corrosion ainsi qu'une diminution au cours du temps.

Étude des capacités

Alors que les résistances de corrosion des microstructures présentent des différences notables, l'étude des capacités révèle des variations moins marquées. En effet, seule la microstructure de l'alliage homogénéisé présente une capacité de double couche (C_{dl}) différente des autres microstructures, Tableau 5.3. Les valeurs de α sont très majoritairement inférieures à 1, ce qui montre le comportement non idéal des phénomènes capacitifs et l'intérêt d'introduire des CPE.

Les capacités de double couche sont représentées sur la figure 5.35. Les microstructures développées par traitements thermomécaniques présentent une capacité C_{dl} oscillant autour de $1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans le temps alors que le matériau homogénéisé a une capacité de double couche de $5,29 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en début d'immersion et de $4,55 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fin d'immersion ; soit 5 fois plus élevée. Ces capacités de double couche, inférieures aux capacités habituellement retrouvées, pourraient indiquer que le film de corrosion est protecteur et a une influence plus importante que le mécanisme de transfert de charge. Une capacité de double couche comparable est retrouvée par Parfenov et al. pour un alliage Mg-1%Ca après revenu ($8,65 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)[66]. La résistance de transfert de charge pour l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, $127 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ est également proche de celle avancée par Parfenov et al., $162 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$.

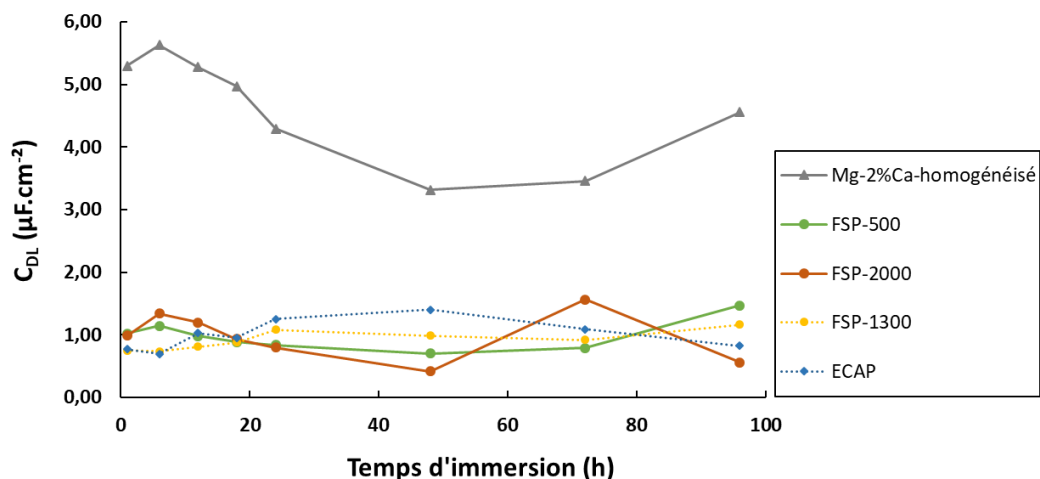


FIGURE 5.35 – Evolutions des capacités C_{DL} dans le temps pour les différents échantillons immergés dans une solution SBF à 37°C

La capacité de diffusion de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente en revanche des différences avec la capacité avancée par Parfenov. En effet, la capacité de diffusion trouvée

par Parfenov et al. est entre 10 et 100 fois inférieure à la capacité de diffusion pour l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Cette capacité de diffusion très élevée pour l'alliage homogénéisé est présente également pour les microstructures FSP-1300, FSP-2000 et ECAP (Tableaux 5.6, 5.5 et 5.7), toutes de plusieurs centaines de $\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$.

Ces capacités proches ou supérieures à $1 \text{ mF}.\text{cm}^{-2}$ sont comparables à des capacités de transport de matière avancées par Pebere et al. sur du magnésium pur. En effet, Pebere et al. calculent des capacités allant de 4 à $16 \text{ mF}.\text{cm}^{-2}$ pour la boucle moyennes fréquences [179]. Des capacités de film légèrement plus faibles sont rapportées par Xin et al., entre 3 et $0,3 \text{ mF}.\text{cm}^{-2}$ [183].

Seule la microstructure FSP-500 se démarque avec une capacité de diffusion de $80 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ en début d'immersion, pour diminuer jusqu'à $3,8 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ après 96 heures, Tableau 5.4. Cette capacité bien nettement inférieure peut faire penser à une capacité de double couche, voir de film protecteur. Des valeurs similaires sont rapportées concernant la boucle moyennes fréquences par Gu et al. avec une capacité de $2,3 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ en début d'immersion pour un alliage Mg-3%Ca. De même, Parfenov et al. font mention de capacité de boucle moyennes fréquences entre 11 et $22,2 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ selon la microstructure.

Synthèse

La microstructure FSP-500 présente la meilleure résistance à la corrosion durant les 96 heures d'immersion dans la solution SBF. Sa couche de corrosion est plus stable électrochimiquement et plus cohérente, permettant d'écranter le métal de base ; cela se retrouve avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge. De plus, le film pourrait être compact et s'épaissir dans le temps, comme le montre l'augmentation de la résistance du film et la diminution de la capacité. L'alliage Mg-2%Ca homogénéisé présente une résistance globale similaire à celle de la microstructure FSP-500, mais est légèrement inférieure au bout de 96 heures. Cette différence se caractérise par une différence de résistance de diffusion qui pourraient indiquer une augmentation de la porosité du film (par dissolution de la couche par exemple). La résistance globale de la microstructure FSP-2000 est également comparable à celle de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. La microstructure FSP-2000 se démarque cependant par une résistance de diffusion très faible. Cela est en bonne correspondance avec les observations de la couche de corrosion. En effet, la couche de corrosion de la microstructure FSP-2000 ne présente pas de produits Ca-P visibles, qui pourraient remplir les pores de la couche poreuse ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Si la couche $\text{Mg}(\text{OH})_2$ présente des porosités importantes, cela peut se caractériser par une résistance de diffusion faible [30].

Au contraire, les microstructures Mg-2%Ca homogénéisé et FSP-1300 présentent des

résistances globales plus faibles que les autres microstructures. Sur ces microstructures, une couche de corrosion protectrice pourrait se former avant de subir une dissolution ou une décohésion du film (à des temps différents), mis en avant par une diminution des résistances de transfert de charge et de diffusion.

5.3 Influence de la microstructure sur le comportement à la corrosion

Avant d'étudier l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca, il convient de faire un état de l'art de l'influence de la microstructure sur la corrosion des alliages de magnésium et sur les caractéristiques des produits de corrosion formés. Trois effets de la microstructure seront étudiés : l'influence de la taille de grains, de la texture et de la phase Mg₂Ca. Après cet état de l'art, les différents effets seront discutés par rapport aux caractérisations microstructurales et électrochimiques réalisées sur les différents échantillons de l'alliage Mg-2%Ca.

5.3.1 État de la littérature

Produits de corrosion

La corrosion du magnésium est accompagnée de la formation de produits de corrosion peu protecteurs. Cette couche de corrosion est formée de deux produits Mg(OH)₂ et MgO : une couche extérieure Mg(OH)₂, épaisse et poreuse et une couche intérieure (entre le métal de base et la couche Mg(OH)₂) MgO, fine et dense [31][188][189]. La couche MgO est vraisemblablement responsable d'une partie de la fonction protectrice de la couche de corrosion [30]. Cette formation de produits de corrosion en deux temps est observable sur la figure 5.36. La couche Mg(OH)₂ se forme dans un premier temps avec l'oxydation du magnésium puis la déshydratation de cette couche mène à la formation de la couche MgO.

Ces produits de corrosion ne correspondent pas parfaitement au métal de base. En effet, des décalages géométriques entre les réseaux de la couche de corrosion et du métal de base sont présents [50]. Ces décalages engendrent des contraintes dans la couche de corrosion qui peuvent mener à des fissures ou à des déchaussements, affectant la résistance à la corrosion du magnésium.

La cohérence de cette couche de corrosion peut être modifiée par des changements microstructuraux, qui sont abordés dans le paragraphe suivant, mais aussi par la composition chimique du matériau. En effet, l'ajout de calcium à l'alliage permettrait de former un film plus stable, moins réactif chimiquement, avec une énergie de cohésion plus élevée

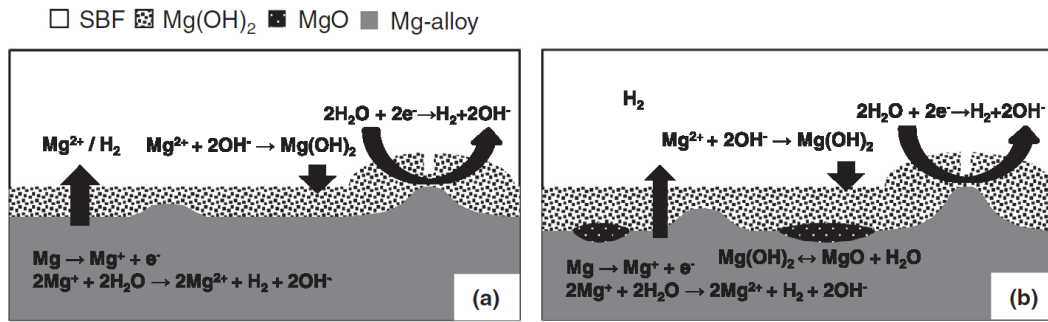


FIGURE 5.36 – Schéma des étapes de la corrosion du magnésium d’après un échantillon d’alliage WE43 immergé dans une solution m-SBF [30] a) Formation et croissance de la couche Mg(OH)₂ b) Formation de la couche MgO

[190]. Le calcium a également un impact sur les produits de corrosion formés. En présence de calcium et de phosphore, un film de Ca-P peut être formé [13]. Ces phosphates de calcium sont protecteurs pour le magnésium [176][191]. Selon Kirkland et al., la couche de Ca-P formée sur le magnésium serait un des facteurs principaux de la fonction protectrice de la couche de corrosion pour le magnésium [175]. Zeng et al. rapportent également que la couche de corrosion peut contenir un mélange entre du MgO et du CaO lors d’une oxydation à l’air [192].

Influence de la taille de grains sur la résistance à la corrosion

La taille de grains est un paramètre microstructural clef dont l’influence est étudiée dans la littérature. La réduction de la taille de grains peut mener à une augmentation de la résistance à la corrosion des alliages de magnésium, même si cet impact n’est pas encore clairement compris et parfois soumis à des conclusions contradictoires [43]. Cependant, l’augmentation de la taille de grains entraînant une augmentation de la résistance à la corrosion est parfois combinée à d’autres modifications microstructurales (morphologie des secondes phases, densité de dislocations, texture) rendant les interprétations plus complexes. C’est le cas pour Song et al. qui rapportent que la résistance à la corrosion d’un alliage AZ91 est supérieure lorsque les grains sont plus gros [54]. Cependant la répartition des phases Mg₁₇Al₁₂ est drastiquement modifiée, entraînant de ce fait des changements dans les mécanismes de corrosion.

De part sa nature, la couche de produits de corrosion du magnésium n’est pas cohérente et ne protège pas de manière efficace le métal de base. D’après Birbilis et al., la réduction de la taille de grains permet de soulager les contraintes présentes dans la couche de corrosion grâce aux joints de grains qui compensent les décalages de structure. Une augmentation du nombre de joints de grains, et donc l’affinement des grains, permet donc d’obtenir une couche de corrosion plus cohérente et adhérente au métal de base [50]. Cette hypothèse est appuyée par Birbilis et al. qui présentent une influence positive de l’affinement des

grains sur la résistance à la corrosion du magnésium pur. Les grains sont réduits par un facteur 50, pour une taille finale de 2,5 μm et une meilleure résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion est étudiée grâce à la densité de courant de corrosion, qui est multipliée par 1,6 avec une augmentation par un facteur 40 de la taille de grains. D'une manière plus générale, Birbilis et al. établissent une corrélation linéaire entre la densité de courant et le logarithme de la taille de grains. Une telle amélioration des propriétés électrochimiques est partagée par Liu et al. sur des grains de magnésium pur d'une taille supérieure [51]. En effet, une amélioration du comportement en dégradation et de la résistance à la corrosion est montrée par Liu et al. pour des grains affinés par un facteur 2 (de 500 à 233 μm) par solidification rapide. La vitesse de dégradation est divisée par 6 au bout de 6 heures d'immersion et par 4 au bout de 48 heures d'immersion. D'après leurs observations, une corrosion par piqûres est présente sur un échantillon avec des gros grains. Sur ce même échantillon, la couche de corrosion est sévèrement endommagée après un temps d'immersion de 24 heures. L'échantillon avec des grains plus fins présente moins de piqûres et la couche de corrosion est intègre après 24 heures d'immersion. Ils concluent donc sur une couche de produits de corrosion plus cohérente, stable électrochimiquement et protectrice avec la présence de grains plus fins.

L'ajout d'éléments d'alliage ne semble pas modifier cette tendance. Aung et al. obtiennent une amélioration de la résistance de corrosion entre deux échantillons d'AZ31B modifiés par HPT [57]. Un échantillon non maclé présentant une taille de grains de 65 μm se dégrade à une vitesse 25% inférieure à la vitesse de dégradation d'un échantillon non maclé avec des grains de 250 μm ; cette amélioration est aussi caractérisée par une diminution du courant de corrosion d'un facteur 7. Cette tendance est également confirmée par les travaux de Liao et al. sur un alliage AZ31B, dont la vitesse de dégradation est diminuée par environ 20% avec une réduction de taille de grains de 10 μm à 2 μm [58].

Une proposition de formulation de la vitesse de dégradation en fonction des paramètres microstructuraux est faite par Bahmani et al. Cette formule prend comme hypothèse qu'avec des grains fins, inférieurs à 50 μm , la vitesse de dégradation est diminuée par l'affinement des grains.

Plusieurs études montrent donc l'efficacité d'un affinement des grains sur une plage importante de tailles pour du magnésium pur ainsi que des alliages de magnésium, lorsque les autres paramètres microstructuraux varient peu.

Influence de la texture cristallographique sur la résistance à la corrosion

L'orientation du plan basal est également un paramètre influençant la résistance à la corrosion des alliages de magnésium. En effet, le plan basal a une résistance à la corrosion supérieure aux autres plans cristallographiques du magnésium [149]. Cela peut s'expliquer

par la forte densité atomique de ce plan. En effet, la vitesse de corrosion serait corrélée à l'énergie de surface du matériau. Dans un plan dense comme le plan basal, l'énergie de surface est inférieure à l'énergie de surface des autres plans du magnésium. L'énergie nécessaire pour corroder ce plan est alors supérieure, rendant le plan basal plus résistant à la corrosion [47].

Shin et al. estiment que la résistance de polarisation du magnésium pur est la plus élevée pour le plan basal et que la densité de courant de corrosion pour ce plan est 2 à 3 fois inférieure à celles des plans non basaux [45]. Ces ordres de grandeurs concernant les différents plans sont retrouvés par Xin et al. Selon eux, les plans non basaux dans un alliage AZ31 auraient une vitesse de dégradation entre 1,5 et 2 fois supérieure au plan basal, selon l'orientation étudiée [193]. Cette tendance est observée pour des plans avec des microstructures identiques, notamment sur la taille de grains. L'influence principale entre la texture et l'affinement de la taille de grains n'est pas déterminée. L'effet de la texture cristallographique par rapport à la taille de grains est étudiée par Pu et al. [194]. Ils mentionnent le fait qu'à partir d'une taille de grains assez fine, environ 1 μm , une texture basale a une influence supérieure à l'affinement de grains. Les échantillons caractérisés par Pu et al. ont des grains déjà très affinés et peu différents (0,5 et 1,5 μm). L'échantillon avec des grains plus gros et une texture basale présente une résistance à la corrosion plus élevée. Cependant la différence de taille de grains paraît faible pour statuer sur une réelle influence de l'affinement des grains.

La texture basale a donc un effet sur le comportement électrochimique d'un échantillon en améliorant sa résistance à la corrosion.

Influence de la densité de dislocations sur la résistance à la corrosion

Bien que ce paramètre n'ait pas été étudié en détails lors de cette thèse et s'est limité aux GND, analysable par EBSD, il est rapporté que la densité de dislocations peut être un paramètre influant sur la résistance à la corrosion.

La densité de dislocations tend à modifier le potentiel de surface des matériaux déformés [43]. Ben Hamu et al. rapportent que le potentiel d'un alliage AZ31 est diminué avec l'augmentation de la densité de dislocations [55]. Par ailleurs, entre deux échantillons avec une taille de grains similaire, ils constatent une augmentation de la vitesse de dégradation de 25% pour l'échantillon présentant une densité de dislocations plus élevée. Cette tendance est également retrouvée sur un alliage AZ31 par Aung et al [57]. Selon ces deux auteurs, une forte densité de dislocations entraînerait une dissolution anodique élevée. Cette dissolution anodique plus importante avec une densité de dislocations élevée pourrait être due à une diminution du potentiel au voisinage des dislocations [195]. Des résultats similaires sont rapportés pour l'alliage AZ91 par Zhang et al. [196]. Selon eux,

le fait d'avoir des défauts dans le réseau cristallin ainsi qu'un potentiel différent proche des dislocations entraîne une instabilité pour le film de corrosion. Il se romprait alors plus facilement et entraînerait donc une moins bonne protection à la corrosion.

Influence de la phase Mg_2Ca sur la résistance à la corrosion

La phase Mg_2Ca est un paramètre microstructural important dans la compréhension du comportement électrochimique des alliages Mg-Ca. Cette phase a un comportement singulier parmi les autres phases intermétalliques qui sont rencontrées dans les alliages de magnésium [197]. En effet, la phase Mg_2Ca a un comportement anodique dans la réaction micro-galvanique ayant lieu entre la matrice de magnésium et la phase Mg_2Ca [65]. La phase Mg_2Ca se dégrade donc en premier lieu durant la corrosion, pouvant entraîner une propagation rapide de la corrosion ou de la corrosion localisée. Il est important de s'intéresser aux rôles de la distribution et de la taille de cette phase dans la résistance à la corrosion des alliages Mg-Ca.

La distribution de la phase Mg_2Ca est un paramètre discuté dans la littérature. Il est rapporté qu'un réseau continu de Mg_2Ca aux joints de grains semble accélérer la dégradation des échantillons Mg-Ca [70, 198]. Jeong et al. montrent qu'en dispersant la phase Mg_2Ca dans la microstructure, la vitesse de dégradation peut être divisée par un facteur 10 pour un alliage Mg-2%Ca [62]. Cependant, lors de cette étude, un effet de la taille de grains peut également être analysé car les grains sont réduits par un facteur 100. De plus, les modifications microstructurales sont faites par extrusion et la texture cristallographique des différents échantillons n'est pas étudiée. Or, Jay a montré que des modifications de texture pouvaient être générées en modifiant un alliage Mg-2%Ca par extrusion [4]. Il a d'ailleurs montré que la vitesse de dégradation est diminuée par un facteur proche de 40 en dispersant et en affinant le réseau de seconde phase. Cette redistribution est également accompagnée d'une forte diminution de la taille de grains.

Parfenov et al. proposent un mécanisme de corrosion pour un alliage Mg-1%Ca [66]. Selon eux, la dispersion et l'affinement des particules de Mg_2Ca est bénéfique pour la résistance à la corrosion. Des particules discontinues empêcheraient la propagation de la corrosion à travers un réseau. Avec l'affinement de ces particules et une seconde population de particules Mg_2Ca d'une taille nano-métriques ayant reprécipitées, la couche de corrosion riche en calcium protégerait une surface plus importante. L'affinement des particules de Mg_2Ca entraînant une amélioration de la résistance en corrosion n'est pas une conclusion partagée par Deng et al. [199]. En effet, selon eux, la vitesse de corrosion pourrait être augmentée dans un premier temps par un réseau continu. Cependant, la corrosion localisée causée par des particules fines de Mg_2Ca entraînerait une vitesse de dégradation plus élevée sur des temps d'immersions longs.

Il est difficile de décorrélérer l'influence de la seconde phase de celle de la taille de grains, car la modification de la morphologie de la phase Mg_2Ca est souvent accompagnée d'une modification de la taille de grains. La fragmentation d'un réseau continu de Mg_2Ca pourrait être bénéfique pour ralentir la dégradation du matériau. Cependant, peu d'études ont été menées sur l'influence de la distribution d'un ensemble de particules déjà discontinues. De plus, le rôle de la taille des particules dans les mécanismes de corrosion n'est pas clair, car elle pourraient avoir un rôle bénéfique pour la cohérence de la couche de corrosion, mais aussi entraîner une corrosion localisée. Ces deux problématiques seront abordées dans la discussion suivante.

5.3.2 Discussion sur la résistance à la corrosion des microstructures développées

Afin de comprendre l'influence de la microstructure sur le comportement en corrosion, il convient de comparer les microstructures entre elles. Les différents traitements thermomécaniques ont permis d'élaborer des échantillons dont les paramètres microstructuraux sont différents ; cependant certains restent difficiles à décorrélérer d'une microstructure à l'autre. Les caractéristiques des différentes microstructures et leurs propriétés électrochimiques sont synthétisées dans le tableau 5.8. Il est important de rappeler que l'alliage homogénéisé avant traitements thermomécaniques présente une distribution de seconde phases Mg_2Ca déjà discontinue et non en réseau.

La densité de dislocations n'est pas un paramètre étudié dans le détail au cours de ce travail. Des cartographies de densité des dislocations géométriquement nécessaires ont été effectuées, d'après ces caractérisations, peu de différences sont notables entre les différentes microstructures. L'influence de la densité de dislocations sur la corrosion de l'alliage Mg-2%Ca ne sera donc pas prise en compte dans cette discussion.

FSP-500

La microstructure FSP-500 présente la meilleure résistance à la corrosion des microstructures étudiées. Cela se vérifie grâce à sa haute résistance de polarisation ($649 \Omega.cm^2$) mais également avec sa faible vitesse de dégradation ($1,79 mg.cm^{-2}.j^{-1}$) lors des essais de perte de masse et son faible courant de corrosion calculé d'après les courbes de polarisation ($80 \mu A.cm^{-2}$). De plus, sa couche de corrosion semble protectrice, épaisse et stable dans le temps. Dans la zone nugget centre, la microstructure FSP-500 présente une taille de grains de $2,1 \mu m$, des grains dont le plan basal est orienté préférentiellement sur la surface exposée pour les essais électrochimiques et des particules de seconde phase d'une taille moyenne de $7,3 \mu m$ réparties sur 5,3% de la surface de manière homogène. En comparant cette microstructure avec l'alliage homogénéisé, deux différences majeures

Micro-structure	Taille de grains (μm)	Seconde phase (taille, distribution, % surfacique)	Texture basale sur le plan médian	Paramètres électrochimiques
Mg-2%Ca homogénéisé	mm	$8,4 \pm 2,6 \mu\text{m}$ chapelets discontinus $5,6 \pm 1,1 \%$		$E_{\text{corr}} = -1,4 \text{ V}$ $i_{\text{corr}} = 80 \mu\text{A.cm}^{-2}$ $R'_{96h} = 404 \Omega.\text{cm}^2$ $V_{\text{deg}} = 2,7 \pm 0,8 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$
FSP-500	2,1	$7,3 \pm 3,4 \mu\text{m}$ homogène $5,3 \pm 1 \%$	Forte Max = 50,3	$E_{\text{corr}} = -1,74 \text{ V}$ $i_{\text{corr}} = 60 \mu\text{A.cm}^{-2}$ $R'_{96h} = 649 \Omega.\text{cm}^2$ $V_{\text{deg}} = 1,79 \pm 0,2 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$
FSP-2000	1,6	100 à 200 nm homogène $7,6 \pm 3,7 \%$	Faible Max = 16,1	$E_{\text{corr}} = -1,57 \text{ V}$ $i_{\text{corr}} = 97 \mu\text{A.cm}^{-2}$ $R'_{96h} = 435 \Omega.\text{cm}^2$ $V_{\text{deg}} = 3,27 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$
FSP-1300	8,7	$6 \pm 2,7 \mu\text{m}$ homogène $5,5 \pm 0,7 \%$	Faible Max = 24,7	$E_{\text{corr}} = -1,62 \text{ V}$ $i_{\text{corr}} = 230 \mu\text{A.cm}^{-2}$ $R'_{96h} = 92 \Omega.\text{cm}^2$ $V_{\text{deg}} = 4,23 \pm 0,9 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$
ECAP	1,5	$8,1 \pm 1,9 \mu\text{m}$ non homogène $5,6 \pm 1,1 \%$	Faible Max = 12,7	$E_{\text{corr}} = -1,52 \text{ V}$ $i_{\text{corr}} = 320 \mu\text{A.cm}^{-2}$ $R'_{96h} = 82 \Omega.\text{cm}^2$ $V_{\text{deg}} = 1,9 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$

TABLEAU 5.8 – Synthèse des principaux paramètres microstructuraux influant sur le comportement électrochimique et des paramètres électrochimiques principaux pour chaque échantillon

apparaissent : la taille de grains de la microstructure FSP-500 est très affinée par rapport aux grains millimétriques de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé et les particules Mg₂Ca sont distribuées dans la microstructure de manière homogène et non en chapelets discontinus. Les comportements en corrosion de ces deux microstructures sont similaires mais une différence significative entre les paramètres électrochimiques étudiés distingue la microstructure FSP-500 par une meilleure résistance à la corrosion.

Trois effets microstructuraux, découlant des différences entre les deux échantillons, peuvent expliquer cette amélioration : la réduction de la taille de grains, la distribution homogène de la seconde phase dans la matrice ainsi que la texture du matériau. Deux de ces effets de la microstructure sur le comportement en corrosion sont documentés dans la littérature (section 5.3.1).

L'influence de l'affinement des grains et de la texture pourrait rendre la microstructure FSP-500 plus résistante à la corrosion que l'alliage de base. Cela semble se confirmer, en effet, la microstructure FSP-500 présente une vitesse de dégradation et un courant de corrosion plus faibles que le Mg₂Ca homogénéisé, et sa résistance de polarisation au bout de 96 heures est plus élevée. Le film de corrosion de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé est peu stable dans le temps alors que le film de la microstructure FSP-500 résiste bien à un temps long d'immersion. Le film est donc plus stable, ce qui est une conséquence vraisemblable de l'affinement des grains.

Cependant, l'augmentation de la résistance à la corrosion ne permet pas de décorrélérer l'influence d'un paramètre microstructural par rapport à l'autre. D'après la littérature, la texture basale présentée sur la surface supérieure de l'échantillon, étudiée lors des caractérisations électrochimiques, devrait améliorer sa résistance à la corrosion. Pour vérifier l'influence de la texture, et éventuellement sa contribution quantitative sur la résistance à la corrosion, des essais électrochimiques sur la *cross section* pourraient être menés. En effet, cette surface présente une taille de grains et une distribution de Mg₂Ca similaires à la surface étudiée (plan médian) mais ne présente pas une texture basale ; ce pourrait être l'objet d'un futur travail.

L'influence de la distribution des particules Mg₂Ca sur la résistance à la corrosion n'est pas identifiable. Cependant, l'amélioration de la tenue à la corrosion de la microstructure FSP-500 est faible par rapport aux ordres de grandeurs donnés dans la littérature [71, 4]. Il se pourrait donc que la distribution des particules Mg₂Ca joue un rôle sur la résistance à la corrosion, et pourrait, pour la microstructure FSP-500, atténuer les effets bénéfiques de l'affinement des grains et de la texture. La microstructure FSP-500 présente donc des modifications de microstructures importantes, qui sont bénéfiques pour la résistance à la corrosion (affinement des grains et texture basale). La microstructure FSP-500 est donc plus résistante à la corrosion que l'alliage homogénéisé, malgré des

déformations très sévères. Le traitement thermomécanique FSP a permis d'améliorer les propriétés électrochimiques.

FSP-2000

La microstructure FSP-2000 apporte des informations complémentaires sur l'influence de certains paramètres microstructuraux. En effet, cette microstructure est totalement différente de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, tant sur sa taille de grains que sur la taille et la répartition des particules de seconde phase. Pourtant elle présente des propriétés électrochimiques et de dégradation similaires à l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, mais leurs mécanismes de corrosion semblent différents. Il est difficile de comprendre l'effet de chacun des paramètres microstructuraux en comparant avec l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, mais des hypothèses peuvent être émises grâce aux constats énoncés précédemment. La microstructure FSP-2000 présente une taille de grains similaire à la microstructure FSP-500, l'affinement des grains devrait donc engendrer une meilleure résistance à la corrosion par rapport à l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Il est donc possible que certains paramètres microstructuraux soient en concurrence avec l'affinement des grains qui améliore la résistance à la corrosion par rapport à l'alliage homogénéisé.

Parmi ces paramètres microstructuraux, deux peuvent être mis en avant : la texture cristallographique et la morphologie de la seconde phase.

La texture cristallographique de la microstructure FSP-2000 n'est pas prononcée. L'intensité de l'orientation du plan basal est assez faible par rapport aux valeurs constatées pour les autres microstructure FSP, celui-ci étant orienté selon plusieurs directions différentes. La texture basale n'est majoritaire sur aucun plan caractérisé, ce qui est également le cas pour l'alliage homogénéisé. La contribution de la texture dans le comportement électrochimique de la microstructure FSP-2000 est donc nulle par rapport à l'alliage homogénéisé.

La phase Mg_2Ca est en revanche souvent rapportée comme étant un paramètre microstructural de premier ordre sur la résistance à la corrosion des alliages Mg-Ca [66, 71, 69, 198]. La phase Mg_2Ca présente dans la microstructure FSP-2000 est très particulière par rapport à l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. En effet, les particules de seconde phase ont été très fortement affinées et passent d'une taille initiale de 8,4 μm , à 270 nm après FSP. Ces particules sont distribuées de manière homogène dans la matrice. Ces résultats suggèrent que la distribution et la taille de ces particules peuvent avoir une influence négative sur la résistance à la corrosion.

Pour tenter de comprendre ces effets, l'analyse de la couche de produits de corrosion est nécessaire. Une différence entre les produits présents dans les couches de corrosion des microstructures FSP-500 et FSP-2000 est remarquable. La surface corrodée de la

microstructure FSP-500 présente une couche uniforme de produits de corrosion craquelée avec, par endroits, des produits différents, plus morcelés semblant être à l'interface entre les tuiles délimitées par les fissures. Ces produits comblent parfois les fissures présentes dans la couche de corrosion et peuvent donc protéger la surface. D'après des analyses EDX de ces zones, ces produits sont riches en calcium et en phosphore. Ces produits sont également identifiés par Harandi et al. sur un alliage de Mg-1Ca [70]. Selon eux, ces produits sont la formation d'hydroxyapatite et de phosphate de magnésium. Les analyses effectuées par EDX ne permettent pas de statuer sur les ratios Ca/P et donc de déduire s'il s'agit, ou non, d'hydroxyapatite ; cependant des produits Ca-P sont bien présents. Les phosphates de calcium étant protecteurs, la formation de ces produits pourrait contribuer à l'augmentation de la résistance en corrosion de la microstructure FSP-500.

Au contraire, l'étude de la couche de produits de corrosion montre que la surface corrodée de la microstructure FSP-2000 présente beaucoup de fissures et très peu de produits de corrosion riches en calcium. L'absence, ou la présence infime, de ces produits pourrait donc influencer à la baisse la résistance à la corrosion de la microstructure FSP-2000. Sans ce produit, la couche de corrosion est moins protectrice et l'électrolyte a un contact plus important avec le métal au travers des fissures, accélérant la corrosion. La faible protection de la couche de corrosion de la microstructure FSP-2000 est appuyée par une résistance de transfert de charge plus faible que celle de la microstructure FSP-500 et une résistance de diffusion R_d très basse. De plus, une fraction surfacique importante et une répartition homogène des particules de Mg_2Ca dans la microstructure FSP-2000 pourraient augmenter la probabilité pour l'électrolyte d'être en interaction avec une particule de Mg_2Ca dans les fissures. Ces particules étant plus réactives que la matrice [65], la corrosion peut se propager plus facilement à travers la microstructure. Les grains fins de cette microstructure permettraient la formation d'une couche de corrosion plus cohérente, moins contrainte, mais craquelée et moins protectrice car moins riche en calcium-phosphate. Une hypothèse peut donc être que la taille des particules de Mg_2Ca influe sur la formation de produits de corrosion riches en calcium, ayant une fonction protectrice de la surface. La présence de particules grossières de Mg_2Ca est nécessaire pour former les espèces Ca-P. Cette hypothèse peut être appuyée par le fait que la microstructure FSP-2000 présente une résistance de diffusion très faible par rapport à la microstructure FSP-500. Des bulles sont également visibles à la surface corrodée de la microstructure FSP-2000. Ces bulles ont déformé la couche de corrosion et sont la manifestation d'une corrosion importante du métal de base, sous cette couche de corrosion. Cela peut être confirmé par les images tomographiques de la couche de corrosion de la microstructure FSP-2000. En effet, des fissures sont présentes entre la couche de corrosion et le métal de base. Ces fissures peuvent

être un site propice à la corrosion, formant ensuite des bulles dans la couche de corrosion. La présence de fissures entre la couche de corrosion et le métal de base peut témoigner d'une stabilité moins forte de la couche de corrosion. Si la couche est moins riche en produits issus du calcium, cela pourrait impacter l'adhérence de la couche et donc former des fissures internes.

La taille des particules Mg_2Ca influe donc sur la production de Ca-P ou d'autres produits riches en calcium. Il convient d'ajouter également que les particules de Mg_2Ca dans la microstructure FSP-2000 sont parfois dans un état très déformé.

Ces éléments peuvent influencer l'environnement local, proche des particules en dégradation, en modifiant le pH, la quantité d'ions Ca^{2+} disponibles, l'accès au phosphore ou d'autres paramètres. Des différences dans cet environnement peuvent modifier la formation des produits de corrosion [16].

Enfin, l'absence des produits de corrosion protecteurs suite à la corrosion des particules Mg_2Ca peut laisser une cavité non protégée. Cette cavité est un site propice à une propagation rapide de la dégradation par corrosion localisée. Avec des particules fines et réparties, beaucoup d'amorces de corrosion localisées seraient donc possibles, augmentant la vitesse de dégradation. Cette dégradation importante due aux particules de Mg_2Ca pourrait être réparée avec la génération de bulles, qui sont visibles sur la couche de corrosion. La présence de dislocations dans le matériau n'a pas été étudiée. Cependant, les dislocations pourraient être une source de dégradation de la résistance à la corrosion en diminuant la stabilité électrochimique localement et en favorisant l'apparition de corrosion localisée [200].

Une nette différence est observée entre la microstructure FSP-2000 et les microstructures de l'alliage homogénéisé et FSP-500, notamment sur la seconde phase. Cependant, le comportement en dégradation de la microstructure FSP-2000 est similaire à celui de l'alliage homogénéisé avec des mécanismes différents.

FSP-1300

La microstructure FSP-1300 peut aider à comprendre l'influence de la distribution de la seconde phase. En effet, elle présente des grains plus fins que l'alliage homogénéisé, environ 9 μm dans la zone nugget centre, et des particules Mg_2Ca d'une taille similaire avec une fraction surfacique identique de 5,5%. La répartition de ces particules est cependant différente car la microstructure FSP-1300 présente des particules réparties de manière homogène. Le plan basal n'est exposé préférentiellement sur aucune surface de l'échantillon (ni lors des essais électrochimiques ni lors des essais de perte de masse), aucune différence sur la résistance à la corrosion par rapport à l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé n'est donc attendue. D'un point de vue électrochimique, la microstructure FSP-1300 se différencie

par un comportement moins résistant à la corrosion. Il est caractérisé par un courant de corrosion élevé avec une résistance de polarisation basse et une vitesse de dégradation plus élevée que l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé.

Le comportement à la corrosion de la microstructure FSP-1300 devrait bénéficier de la réduction de la taille de grains comme rapporté pour la microstructure FSP-500. Or, il apparaît que la résistance à la corrosion est dégradée par rapport à la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé et la FSP-500. Deux hypothèses peuvent donc être émises : soit l'affinement de la taille de grains entre en concurrence avec un ou des effets néfastes pour la résistance à la corrosion ; soit l'affinement des grains n'est pas suffisant pour améliorer la résistance à la corrosion.

Concernant la première hypothèse, par rapport à l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé, une différence microstructurale énoncée ci-dessus pourrait impacter négativement la résistance à la corrosion : il s'agit de la distribution spatiale des phases Mg_2Ca .

Cette distribution pourrait jouer un rôle sur les interactions entre les produits de corrosion issus des particules Mg_2Ca et la matrice de magnésium. Lors du couplage galvanique ayant lieu entre la matrice et la phase Mg_2Ca , la phase se dissout en premier. Ceci est confirmé par la caractérisation de la surface corrodée de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. Le rôle anodique de la phase Mg_2Ca dans la réaction galvanique entre la matrice de magnésium et la phase Mg_2Ca est mis en valeur sur la Figure 5.37. Les phases Mg_2Ca ne sont plus présentes lorsqu'un échantillon de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé est immergé pendant 30 minutes dans la solution SBF et que la couche de corrosion est retirée. Les phases Mg_2Ca sont bien corrodées avant la matrice de magnésium.

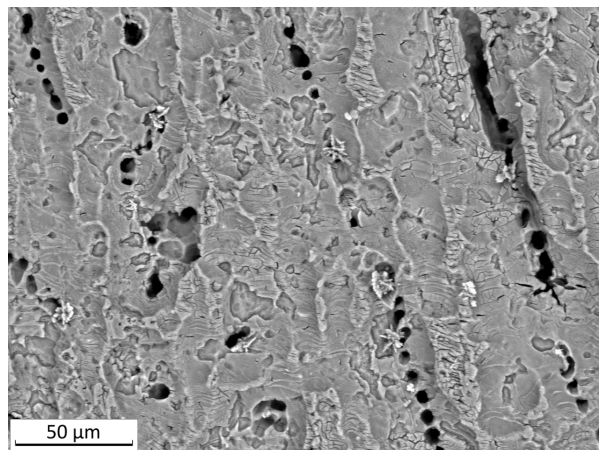


FIGURE 5.37 – Corrosion micro galvanique entre la phase Mg_2Ca et la matrice de magnésium d'un échantillon Mg-2%Ca homogénéisé immergé 30 minutes dans la solution SBF et produits de corrosion retirés avec une solution CrO_3 - Observations MEB

Cette dissolution peut former un produit de corrosion ayant un impact sur les mécanismes de corrosion qui continuent à avoir lieu. Selon Parfenov et al. les produits

de corrosion formés sont vraisemblablement cathodiques par rapport à la matrice de magnésium [66]. Par conséquent, la réaction galvanique pourrait s'inverser et la phase α de magnésium, qui devient l'anode, commence à se dissoudre. Pour cela, le produit de corrosion doit être conducteur et adhérent ; c'est le cas selon Parfenov et al., puisque ce produit intervient dans une réaction galvanique. Dans cette thèse il a été nécessaire d'utiliser une solution pour retirer les produits de corrosion après immersion, les produits de corrosion sont donc vraisemblablement adhérents au métal. La formation des produits de corrosion issus des particules Mg_2Ca pourrait influencer le mécanisme de corrosion de la phase α proche des particules de Mg_2Ca dissoutes. Pour l'alliage homogénéisé, les particules Mg_2Ca sont proches les unes des autres, formant des chapelets en réseau discontinu. Cela peut entraîner la formation d'un produit de corrosion continu issu des particules Mg_2Ca , Figure 5.38. Au contraire, pour la microstructure FSP-1300, les particules de Mg_2Ca sont réparties dans la microstructure de manière homogène avec la même fraction surfacique, elles sont donc légèrement plus éloignées les unes des autres. Les produits sont alors sous la forme d'îlots répartis sur la phase α , Figure 5.39. Les zones d'interaction avec la phase α sont plus importantes qu'avec un produit continu restreint dans une zone. Un nombre supérieur de couplages galvaniques peut donc avoir lieu et dégrader la phase α plus rapidement. De plus, les produits de corrosion isolés présents à la surface de la microstructure FSP-1300 présentent une surface plus petite que les produits dans l'alliage homogénéisé ; la densité de courant de la réaction galvanique entre le produit et la matrice est alors supérieure, accélérant la dégradation des zones impliquées dans la réaction. Cela pourrait également être retrouvé pour la microstructure FSP-2000 avec des phases très fines et très réparties, et accélérer la dégradation de la phase α , Figure 5.40.

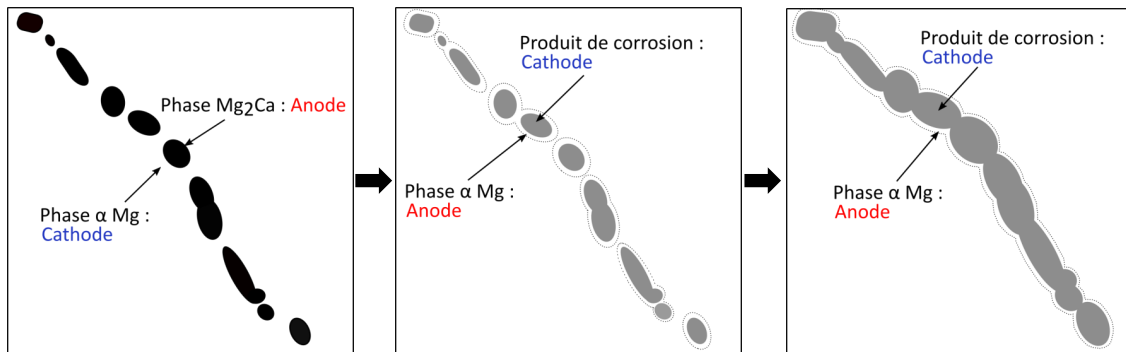


FIGURE 5.38 – Schéma de la formation d'un film de produits de corrosion issu des particules Mg_2Ca distribuées en chapelets (Mg-2%Ca homogénéisé). Une couche continue de produits de corrosion peut se former et ainsi engendrer peu de couplages galvaniques avec la phase α .

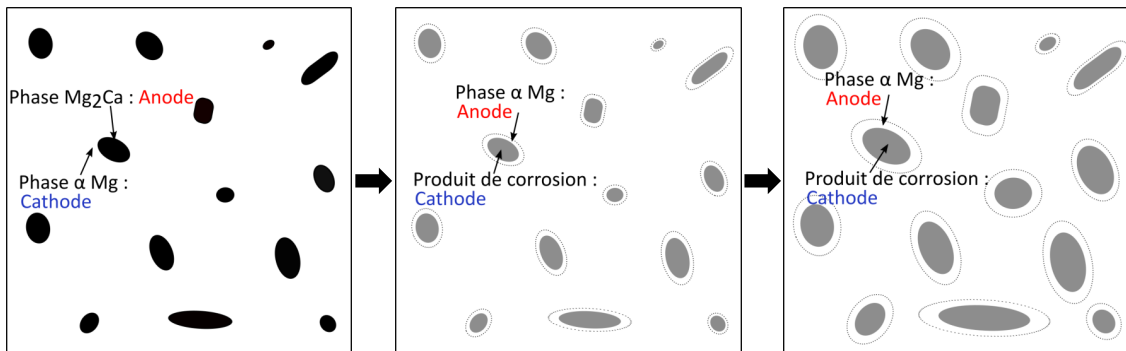


FIGURE 5.39 – Schéma de la formation d'un film de produits de corrosion issu des particules Mg_2Ca distribuées de manière homogène (FSP-500 et FSP-1300). Des îlots de produits de corrosion sont répartis dans la microstructure et permettent une multitude de couplages galvaniques avec la phase α .

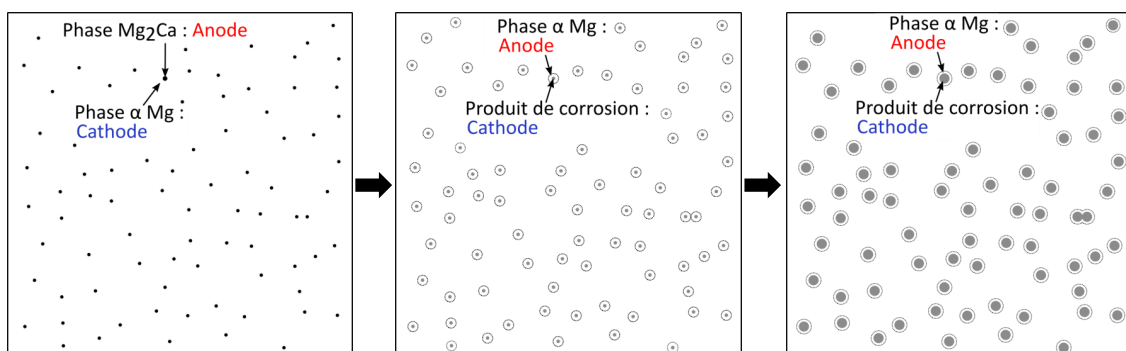


FIGURE 5.40 – Schéma de la formation d'un film de produits de corrosion issu des particules Mg_2Ca distribuées de manière homogène (FSP-500 et FSP-1300). Des îlots de produits de corrosion sont répartis dans la microstructure et permettent une multitude de couplages galvaniques avec la phase α .

Concernant la seconde hypothèse émise, l'affinement de la taille de grains ne serait pas assez important pour améliorer le comportement électrochimique de la microstructure FSP-1300. Les grains sont réduits par un facteur d'environ 100, passant du millimètre à la dizaine de microns. Rien ne semble indiquer dans la littérature qu'une taille de grains minimum soit nécessaire afin d'améliorer la résistance à la corrosion. En effet, l'affinement de la taille de grains est influant indépendamment de la taille atteinte, section 5.3.1. Si les joints de grains permettent d'assurer une meilleure cohérence à la couche de corrosion formée, alors une différence de deux ordres de grandeurs devrait impacter la couche de corrosion. Cette hypothèse paraît donc peu pertinente surtout si un effet bénéfique est constaté pour la microstructure FSP-500.

Les effets bénéfiques pour la résistance à la corrosion d'une diminution de la taille de grains et d'une texture basale peuvent être confirmés en comparant les microstructures FSP-500 et FSP-1300. En effet, la microstructure FSP-500 a une résistance à la corrosion plus élevée que la microstructure FSP-1300. Bien que les deux microstructures présentent une taille, une fraction surfacique et une répartition de seconde phase similaires, ils se différencient par leur taille de grains et par leur texture cristallographique. C'est pourquoi les différences de comportement électrochimique devraient être une conséquence de la taille de grains et/ou de la texture cristallographique de ces microstructures.

Il est difficile de décorrélérer l'influence d'un de ces paramètres par rapport à l'autre. Selon Pu et al., une texture basale a une influence supérieure à l'influence de la taille de grains à partir d'une taille d'environ $1\ \mu\text{m}$ [194]. Ce constat est fait pour des échantillons de taille inférieure à ceux de la microstructure FSP-1300 et avec une différence de taille de grains d'environ $1\ \mu\text{m}$, alors que la différence entre les microstructures FSP-500 et FSP-1300 est proche de $8\ \mu\text{m}$. De plus, il est également compliqué de quantifier l'influence de la texture. Les différences de résistance de corrosion entre les plans cristallographiques du magnésium, énoncées notamment par Xin et al., sont mesurées pour des microstructures identiques [193]. Or, les microstructures FSP-500 et FSP-1300 présentent des tailles de grains différentes, il peut donc y avoir un effet combiné.

L'influence de ces paramètres est donc complexe à dissocier. En revanche, il est possible de conclure que générer une microstructure avec une taille de grains fine combinée à une forte texture basale permet d'augmenter la résistance à la corrosion de l'alliage Mg-2%Ca.

ECAP

L'étude de la microstructure ECAP montre des incohérences. En effet, le courant de corrosion élevé et la résistance de corrosion faible ne correspondent pas à la vitesse de dégradation faible de l'échantillon. La densité de courant de corrosion élevée démontre une dégradation particulièrement rapide, beaucoup plus rapide que les autres microstructures.

Cependant, expérimentalement par pertes de masse, la microstructure ECAP présente une vitesse de dégradation lente, proche de celle de la microstructure FSP-500. La microstructure ECAP présente une texture composée de deux orientations principales pour le plan basal. Aucune de ces orientations n'est dans la direction de caractérisation électrochimique (courbe de polarisation, EIS). Autrement dit, lors des essais électrochimiques, la surface exposée à l'électrolyte n'a présenté aucun plan basal. Cependant, lors des essais de perte de masse, deux surfaces présentant des plans basaux sont exposées à l'électrolyte. Ces deux surfaces représentent 90 mm^2 exposés alors que les quatre surfaces présentant des plans non basaux représentent 64 mm^2 . La surface exposée avec des plans basaux est donc 1,5 fois supérieure à celle présentant des plans non basaux. La texture basale joue donc un rôle important dans la vitesse de dégradation faible de la microstructure ECAP. La vitesse de dégradation de la microstructure ECAP est similaire à celle de la microstructure FSP-500. Ces deux microstructures présentent des caractéristiques similaires avec une taille de grains fine, entre 1,5 et 2 μm , des particules Mg_2Ca d'une taille moyenne proche de 8 μm représentant une fraction surfacique de 5,5%. La répartition de ces particules est légèrement différente mais permet comme pour la microstructure FSP-500 la formation d'un produit de corrosion riche en calcium et en phosphore dans la couche de corrosion. Ces similitudes microstructurales pourraient donc engendrer la vitesse de dégradation similaire mesurée par perte de masse entre les deux microstructures. Lors de l'étude des mécanismes électrochimiques de cette microstructure, une résistance de corrosion particulièrement faible a été constatée.

5.3.3 Synthèse

Trois effets de la microstructure sur la résistance à la corrosion ont été étudiés : l'influence de la taille de grains, de la texture et des particules Mg_2Ca .

- L'**affinement des grains** a un effet améliorant la résistance à la corrosion. En effet, la réduction drastique de la taille de grains entre l'alliage Mg-2\%Ca homogénéisé et la microstructure FSP-500 confirme l'influence positive des grains micrométriques sur l'obtention d'une meilleure résistance à la corrosion notamment grâce à une couche de corrosion plus cohérente et stable électrochimiquement.
- Une **texture basale** a également une influence positive sur la résistance à la corrosion. La différence de dégradation constatée entre les microstructures FSP-500 et FSP-1300, ayant une texture différente semble le confirmer, tout comme la différence de comportement de la microstructure ECAP selon les surface exposées. L'influence des plans non-basaux n'a pas été étudiée.

- L'influence de la **phase Mg_2Ca** peut être divisée en deux effets : la distribution et la taille des particules. Bien que, d'après la littérature, la fragmentation d'un réseau continu semble améliorer la résistance à la corrosion, la distribution homogène d'un ensemble de particules déjà fragmentées n'améliore pas la résistance à la corrosion. Cet effet pourrait entrer en concurrence avec les effets positifs de l'affinement des grains et de la texture dans l'étude des microstructures FSP-500 et FSP-1300. Concernant la taille des particules, elle a un impact fort sur la couche de corrosion. En effet, la microstructure FSP-2000 dont les particules sont particulièrement affinées présente une couche de corrosion différente des autres microstructures. Sa couche de corrosion n'est pas composée de Ca-P, et présente un caractère protecteur très faible voire inexistant. La réduction des particules Mg_2Ca peut donc empêcher la formation de Ca-P et détériorer la capacité protectrice du film, dégradant finalement la résistance à la corrosion.

Conclusion

L'étude de la corrosion des différentes microstructures développées dans une solution SBF a montré peu de différences. À la suite de déformations très importantes et de modifications microstructurales majeures, le comportement électrochimique et en dégradation varient peu.

Les trois microstructures types identifiées, Mg-2%Ca homogénéisé, FSP-500 et FSP-2000 se caractérisent par une vitesse de dégradation similaire au bout de sept jours. Trois paramètres microstructuraux avaient été identifiés comme influant sur la dégradation des alliages de magnésium : la taille de grains, la texture cristallographique et la seconde phase. La phase Mg_2Ca joue un rôle de premier ordre car elle est plus réactive que la matrice de magnésium. La distribution de cette phase dans la microstructure n'a pas montré d'intérêt particulier par rapport à la distribution en chapelets de l'alliage Mg-2%Ca homogénéisé. L'affinement de cette phase pourrait en revanche empêcher la formation de phosphates de calcium, produit de corrosion protecteur, lors de l'immersion dans du SBF et dégrader la résistance à la corrosion. L'affinement des grains ainsi qu'une orientation basale de ceux-ci améliorent la résistance à la corrosion.

Le matériau Mg-2%Ca homogénéisé présente donc un comportement électrochimique stable après des traitements thermomécaniques d'hyper déformation.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail, l'influence de la microstructure sur la dégradation d'un alliage Mg-2%Ca a été étudiée. D'après la littérature, la dégradation des alliages de magnésium est principalement contrôlée par trois paramètres microstructuraux : la taille de grains, la texture cristallographique et la seconde phase. Notre intérêt s'est donc porté sur ces trois paramètres.

L'alliage Mg-2%Ca étudié présente une spécificité par rapport aux alliages de magnésium couramment utilisés, tels que les alliages de la série AZ, de par la présence de la seconde phase Mg₂Ca. En effet, cette seconde phase est stable thermiquement, contrairement à la seconde phase Mg₁₇Al₁₂ présente dans les alliages AZ. Cela aura un effet important sur la recristallisation au cours du FSP. De plus, la phase Mg₂Ca est anodique par rapport à la matrice de magnésium lors de la corrosion ; cela rend la dégradation des alliages Mg-Ca singulière parmi les alliages de magnésium dont la seconde phase est généralement cathodique.

L'influence de cette phase est donc particulièrement originale puisque son comportement diffère de ce que l'on trouve habituellement dans la littérature.

Afin de comprendre le rôle de chaque paramètre microstructural dans la corrosion de l'alliage Mg-Ca, des microstructures variées ont été générées grâce à deux traitements thermomécaniques d'hyper-déformations. Plusieurs microstructures ont été élaborées par Friction Stir Processing ; l'influence de ce procédé sur la microstructure de l'alliage Mg-2%Ca a donc pu être étudiée. Par ailleurs, une microstructure a été élaborée par Equal Channel Angular Pressing.

Le Friction Stir Processing s'est avéré particulièrement efficace pour modifier la microstructure. Selon la vitesse de rotation utilisée, la seconde phase a été modifiée de deux façons différentes. À basses et moyennes vitesses de rotation, jusqu'à 1300 rpm, le FSP disperse les particules grossières de Mg₂Ca présentes dans l'alliage Mg-2%Ca de manière homogène. À hautes vitesses de rotation, le FSP fragmente la seconde phase en fines particules, de tailles inférieures à 300 nm, et les disperse dans la matrice de magnésium.

Le Friction Stir Processing a également permis d'affiner la taille de grains, d'une taille initiale d'environ 1 mm, les grains peuvent être affinés jusqu'à une taille de l'ordre de 1

CONCLUSION

μm . Il a été montré dans cette étude que l'affinement de grains peut se faire par deux moyens :

- La recristallisation dynamique est contrôlée par le paramètre de Zener-Hollomon (reliant la vitesse de déformation à la température). Une vitesse de déformation élevée ou une température faible génère des grains plus fins. Dans ce cas, la seconde phase joue un rôle mineur sur la germination et la croissance cristalline. C'est le cas après Friction Stir Processing à faible vitesse de rotation (500 rpm), le paramètre de Zener-Hollomon élevé génère une taille des grains de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$. Ce lien entre le paramètre de Zener-Hollomon et la taille de grains recristallisés est souvent rapporté pour les alliages de magnésium élaborés par traitements thermomécaniques.
- La taille de grains peut être limitée par un effet de pinning de particules Mg_2Ca . Cela se produit lorsque la seconde phase Mg_2Ca est fragmentée et répartie dans la matrice, à hautes vitesses de rotation. La croissance cristalline est alors bloquée par ces particules et les grains obtenus ont une taille comprise entre 1 et $2 \mu\text{m}$. Dans ce cas, il n'existe plus de lien direct entre le paramètre de Zener-Hollomon et la taille de grains recristallisés ; ce comportement est peu courant pour un alliage de magnésium.

Avant même de s'intéresser au rôle de la phase Mg_2Ca sur la corrosion, on s'aperçoit donc que cette phase a une influence importante sur la taille de grains après FSP. La phase Mg_2Ca n'est pas dissoute au cours du FSP et peut donc être fragmentée du fait de sa bonne stabilité thermique. Il s'agit également d'une différence majeure par rapport aux alliages de magnésium traditionnellement élaborés par FSP.

En plus de l'affinement de la microstructure, le FSP modifie la texture de l'alliage. À partir d'un alliage non texturé, le FSP permet de faire varier l'orientation du plan basal. Cette orientation du plan basal paraît corrélée au paramètre de Zener-Hollomon. Lorsque ce dernier est élevé, le plan basal est orienté parallèlement à la surface supérieure de la plaque, l'axe $\langle c \rangle$ du cristal est normal à la plaque. Lorsque le paramètre de Zener-Hollomon diminue, le plan basal s'oriente perpendiculairement à la surface supérieure de la plaque, l'axe $\langle c \rangle$ du cristal est alors parallèle à la direction FSP.

Au cours de cette thèse, nous avons montré que l'Equal Channel Angular Pressing a également été efficace pour affiner la taille de grains de l'alliage Mg-2%Ca. Après 8 passes suivant la route B_A , la taille de grains moyenne est de $1,5 \mu\text{m}$. La distribution des particules Mg_2Ca est également modifiée lors de l'ECAP : le pseudo-réseau de particules Mg_2Ca est dispersé de manière hétérogène dans la microstructure. Les paramètres procédés utilisés lors de l'ECAP ont permis de développer une texture basale dans l'alliage Mg-2%Ca. Le plan basal est orienté perpendiculairement au plan d'extrusion, l'axe $\langle c \rangle$ est donc perpendiculaire à la direction d'extrusion.

On constate que, malgré des déformations intenses et des différences microstructurales importantes, la modification de la vitesse de dégradation demeure limitée. Il a donc été intéressant d'étudier le comportement électrochimique de cet alliage pour comprendre les mécanismes en jeu lors de la corrosion. Des caractérisations électrochimiques dans une solution *Simulated Body Fluid* (SBF) ont donc été réalisées.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique a permis d'approfondir l'étude des différents mécanismes de corrosion. La corrosion de l'alliage Mg-2%Ca se décompose en trois mécanismes, le transfert de charge, la diffusion des espèces Mg^{2+} à travers le film de produits de corrosion ainsi que la relaxation des espèces adsorbées.

Un film partiellement protecteur se forme à la surface de l'alliage. Ce film est vraisemblablement composé d'une couche d'oxyde de magnésium (MgO), fine et compacte et d'une couche d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), épaisse et poreuse. Ces produits sont parfois accompagnés de phosphates de calcium. Ce produit de corrosion est protecteur et permet d'améliorer la protection de la surface par le film. Ce film ralentit la dissolution du magnésium, cependant ses capacités protectrices dépendent de la microstructure.

La comparaison des propriétés électrochimiques des différentes microstructures a permis de décorrélérer l'influence des différents paramètres sur la dégradation de l'alliage Mg-2%Ca. Les conclusions de ces travaux sont les suivantes :

- L'affinement de la taille de grains permet d'améliorer la résistance à la corrosion, vraisemblablement grâce à un film de produits de corrosion plus cohérent avec le métal.
- La dispersion d'un réseau déjà discontinu de particules de seconde phase Mg_2Ca grossières (de l'ordre de 8 μm) affecte peu le comportement électrochimique de l'alliage Mg-2%Ca. En revanche, l'affinement de ces particules grossières en particules fines (inférieures à 300 nm) influence la couche de produits de corrosion. Des particules trop fines ne permettent pas la formation de phosphate de calcium qui sont bénéfiques pour le comportement protecteur du film.
- Si la surface exposée à la corrosion présente une texture basale, la résistance à la corrosion est alors améliorée. Ce paramètre semble particulièrement influent pour améliorer la résistance à la corrosion.

Ce travail a donc permis d'accroître les connaissances sur le comportement électrochimique d'un alliage magnésium-calcium ainsi que sur sa recristallisation dynamique lors de procédés d'hyper-déformation. Par ailleurs, les propriétés mécaniques de l'alliage Mg-2%Ca peuvent être améliorées sans dégrader la résistance à la corrosion.

Perspectives

Des questions et des perspectives s'ouvrent à l'issue de ce travail.

Trois axes peuvent être définis dans ces perspectives. Tout d'abord, d'autres caractérisations peuvent être effectuées sur les microstructures développées au cours de ce travail sur l'alliage Mg-2%Ca ; ensuite le développement de microstructures différentes sur l'alliage Mg-2%Ca ; et enfin l'étude d'autres alliages magnésium-calcium.

Des caractérisations plus approfondies sur les microstructures développées au cours de cette thèse doivent être menées pour étendre la connaissance sur les propriétés de l'alliage Mg-2%Ca.

Une étude du comportement mécanique doit notamment être effectuée. Il serait intéressant d'effectuer des caractérisations mécaniques afin de déterminer le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage Mg-2%Ca.

De plus, des micro-éprouvettes de traction peuvent être découpées dans les différentes microstructures FSP. Ainsi, des tests de traction MEB in situ peuvent être réalisés afin d'étudier la corrélation entre l'endommagement et la microstructure. En effet, la modification de la distribution et de la taille de la seconde phase pourraient avoir un rôle sur les mécanismes d'endommagement. Si la seconde phase est plus fine on peut observer un retard à l'initiation de l'endommagement [163]

Par ailleurs, le magnésium est un matériau intéressant dans le but de limiter le *stress shielding* grâce à des propriétés mécaniques similaires à celles de l'os ; il est donc pertinent de vérifier que l'alliage Mg-2%Ca permet de bénéficier de cette caractéristique.

L'effet de traitements thermiques post-FSP pourrait être étudié. En effet, d'autres paramètres microstructuraux que ceux étudiés lors de cette étude pourraient exercer une influence sur la dégradation de l'alliage Mg-2%Ca. Les contraintes résiduelles sont notamment un paramètre qui peut accélérer la dégradation. Il convient donc, dans un premier temps, d'en connaître la distribution après FSP et ECAP grâce à des mesures comme par exemple par la méthode *crack compliance* [201]. Bien que peu de dislocations aient été observées au MET sur l'alliage Mg-2%Ca après FSP mené à une vitesse de rotation de 2000 rpm et une vitesse d'avance de 80 mm.min⁻¹, la présence de dislocations dans les autres échantillons n'est pas connue. Des traitements thermiques avec pour but de relaxer les contraintes pourraient ensuite être effectués, suivis par des tests de perte de masse. Il est important de veiller à ce que la taille de grains et la morphologie des secondes phases ne soient pas modifiées au cours de ces traitements thermiques. Des essais de perte de masse pourraient ensuite être menés pour comparer la dégradation d'échantillons avant et après traitement thermique.

Enfin, dans le but de développer un alliage bio-résorbable, il est nécessaire de tester la

bio-activité de l'alliage Mg-2%Ca. Il pourrait être pertinent d'étudier l'influence de la microstructure sur la formation d'hydroxy-apatite. De plus, la réponse cellulaire en présence des différentes microstructures pourrait être étudiée. Une fois ces caractéristiques analysées, s'il est avéré que ces microstructures permettent le développement cellulaire, des tests *in-vivo* pourraient être menés. En effet, la dégradation des alliages *in-vivo* est souvent bien différente de celle dans des milieux simulant un milieu physiologique.

Le développement de microstructures différentes peut être envisagé avec notamment un affinement supplémentaire de la microstructure.

En effet, l'ECAP a permis d'élaborer une microstructure avec des grains fins (1,5 μm) à une température de 280°C. Cependant, l'influence des paramètres procédés sur la microstructure après ECAP n'a pas été étudiée. D'autres études ont montré que l'abaissement de la température à chaque passe présente un intérêt pour la réduction de la taille de grains. Il est donc envisageable que l'ECAP permette le développement de grains inférieurs à 1 μm si un abaissement de la température d'extrusion est atteint. Cela pourrait permettre de confirmer l'influence de l'affinement sur la vitesse de dégradation.

De plus, une autre méthode pour affiner la microstructure par ECAP de manière efficace est d'effectuer un traitement thermomécanique avant l'ECAP. Ce traitement thermomécanique est destiné à affiner légèrement la taille de grains afin de générer des grains recristallisés plus fins au cours de l'ECAP. Cette méthode pourrait être utilisée en associant le FSP à l'ECAP. En effet, le FSP permet de fragmenter la phase Mg_2Ca et d'affiner la taille de grains. L'alliage avant ECAP présenterait donc une microstructure fine, et l'affinement des grains pourrait être accentué par effet de pinning avec des particules Mg_2Ca fines et une température d'ECAP faible (inférieure à celle utilisée de 280°C). Dans notre travail, ce couplage entre le FSP et l'ECAP se heurte à une différence de dimensions entre les échantillons. En effet, les plaques utilisées lors du FSP ont une épaisseur de 3 mm, or le dispositif ECAP utilisé nécessite des échantillons d'une section de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Il faudrait donc utiliser des plaques plus épaisses et probablement un outil plus gros lors du FSP ; cela pourrait modifier la température générée au cours du FSP et donc modifier les microstructures développées. Une nouvelle caractérisation de ces microstructures serait donc nécessaire pour vérifier l'affinement des grains et de la seconde phase.

En outre, différents teneurs en calcium pourraient être testées. Des teneurs de calcium différentes entraîneraient une modification de la fraction volumique de Mg_2Ca ; cette phase pourrait alors être fragmentée et dispersée dans la microstructure par FSP à haute vitesse de rotation. Cela permettrait d'étudier le rôle de la fraction volumique de la seconde phase sur la vitesse de dégradation de l'alliage ainsi que sur la croissance des grains recristallisés.



Bibliographie

- [1] L.E. Claes. Mechanical characterization of biodegradable implants. *Clinical Materials*, 10(1-2) :41–46, January 1992. (Cited on page 2.)
- [2] Alexandre Mussi. Affinage de la microstructure et amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage de magnésium par hyper-déformations, 2003. (Cited on pages 2, 44, 45, 89, 92, and 93.)
- [3] Camila Mallmann. *Mechanisms of plastic deformation of magnesium matrix nanocomposites*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016. (Cited on pages 2, 9, 40, 41, 74, 75, 104, and 153.)
- [4] Olivier Jay. *Magnesium for biomedical applications as degradable implants : thermo-mechanical processing and surface functionalization of a Mg-Ca alloy*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes et Université de Waterloo, 2015. (Cited on pages 2, 8, 27, 29, 44, 45, 60, 88, 97, 101, 110, 146, 156, 173, 174, 193, 212, and 215.)
- [5] Fanny Hilario. *Synthèse et caractérisations de nanotubes de TiO₂ pour applications biomédicales : propriétés électrochimiques et bioactivité*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017. (Cited on pages 2 and 197.)
- [6] Buddy D. Ratner. Biomaterials Science : An Interdisciplinary Endeavor. In *Biomaterials Science*, pages 1–8. Elsevier, 1996. (Cited on page 7.)
- [7] Y.F. Zheng, X.N. Gu, and F. Witte. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 77 :1–34, March 2014. (Cited on pages 8 and 174.)
- [8] Monique Martina and Dietmar W Hutmacher. Biodegradable polymers applied in tissue engineering research : a review. *Polym. Int.*, 56(2) :145–157, February 2007. (Cited on page 8.)
- [9] Derek Hull and David Bacon. *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2011. (Cited on page 10.)
- [10] Andrea Hartwig. Role of magnesium in genomic stability. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 475(1-2) :113–121, April 2001. (Cited on page 11.)

- [11] Nils-Erik L Saris, Eero Mervaala, Heikki Karppanen, Jahangir A Khawaja, and Andrzej Lewenstam. Magnesium An update on physiological, clinical and analytical aspects. *Clinica Chimica Acta*, page 26, 2000. (Cited on page 11.)
- [12] YeoHeung Yun, Zhongyun Dong, Dianer Yang, Mark J. Schulz, Vesselin N. Shanov, Sergey Yarmolenko, Zhigang Xu, Prashant Kumta, and Charles Sfeir. Biodegradable Mg corrosion and osteoblast cell culture studies. *Materials Science and Engineering : C*, 29(6) :1814–1821, August 2009. (Cited on page 11.)
- [13] Nicholas Travis Kirkland and Nick Birbilis. *Magnesium Biomaterials*. SpringerBriefs in Materials. Springer International Publishing, Cham, 2014. (Cited on pages 11, 13, 59, 60, 177, 180, and 209.)
- [14] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, and H. Windhagen. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, 26(17) :3557–3563, June 2005. (Cited on page 11.)
- [15] D.L. Hawke. Galvanic corrosion of magnesium. In *SDCE, 14th International Die Casting Congress and Exposition*, 1987. (Cited on page 12.)
- [16] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arabal, S. Thomas, and L.G. Johansson. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89 :92–193, August 2017. (Cited on pages 13, 14, 17, 19, 22, 23, 24, 169, and 218.)
- [17] W.F. Ng, K.Y. Chiu, and F.T. Cheng. Effect of pH on the in vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material. *Materials Science and Engineering : C*, 30(6) :898–903, July 2010. (Cited on page 13.)
- [18] G. Song, A. Atrens, D.St John, J. Nairn, and Y. Li. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1n nacl. *Corrosion Science*, 39(5) :855–875, 1997. (Cited on pages 13, 14, 15, 16, and 17.)
- [19] D. A. Vermilyea and R. F. Decker. Electrochemical corrosion behavior of films on magnesium and magnesium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 116(6) :1487–1495, 1969. (Cited on pages 14 and 17.)
- [20] Roy L. Petty, Arthur W. Davidson, and Jacob Kleinberg. The Anodic Oxidation of Magnesium Metal : Evidence for the Existence of Unipositive Magnesium^{1,2}. *J. Am. Chem. Soc.*, 76(2) :363–366, January 1954. (Cited on page 14.)
- [21] M. G. López-Buisán Natta. Evidence of Two Anodic Processes in the Polarization Curves of Magnesium in Aqueous Media. *CORROSION*, 57(8) :712–720, August 2001. (Cited on page 14.)
- [22] G.G. Perrault. *Diagramme d'équilibre potentiel-pH du magnésium : équilibres faisant intervenir les ions hydrures*. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de*

- l'académie des sciences.*, volume 271. Série C, sciences chimiques, 1972. (Cited on page 14.)
- [23] E. Gulbrandsen. Anodic behaviour of Mg in HCO₃⁻/CO₂ buffer solutions. Quasi-steady measurements. *Electrochimica Acta*, 37(8) :1403–1412, June 1992. (Cited on page 14.)
- [24] G.G. Perrault. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, volume 3. A. J. Bard. New York, 1978. (Cited on page 14.)
- [25] Caroline Juers. *Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2008. (Cited on pages 15 and 194.)
- [26] Geneviève Baril, Gonzalo Galicia, Claude Deslouis, Nadine Pébère, Bernard Tribollet, and Vincent Vivier. An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2) :C108, 2007. (Cited on pages 15, 16, 17, 185, 193, and 194.)
- [27] M. Santamaria, F. Di Quarto, S. Zanna, and P. Marcus. Initial surface film on magnesium metal : A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS). *Electrochimica Acta*, 53(3) :1314–1324, December 2007. (Cited on pages 16 and 17.)
- [28] M. Taheri, M. Danaie, and J. R. Kish. TEM Examination of the Film Formed on Corroding Mg Prior to Breakdown. *J. Electrochem. Soc.*, 161(3) :C89–C94, 2014. (Cited on pages 16 and 17.)
- [29] J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, and K. Nisancioglu. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. *Corrosion Science*, 39(8) :1397–1414, August 1997. (Cited on page 17.)
- [30] M. Ascencio, M. Pekguleryuz, and S. Omanovic. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution : The influence of immersion time. *Corrosion Science*, 87 :489–503, October 2014. (Cited on pages 17, 175, 185, 193, 196, 203, 207, 208, and 209.)
- [31] Jan Halvor Nordlien, Sachiko Ono, Noburo Masuko, and Kemal Nisancioglu. Morphology and Structure of Oxide Films Formed on Magnesium by Exposure to Air and Water. *J. Electrochem. Soc.*, 142(10) :3320–3322, October 1995. (Cited on pages 17, 185, and 208.)
- [32] S.J. Splinter and N.S McIntyre. The initial interaction of water vapour with Mg-Al alloy surfaces at room temperature. *Surface Science*, 314(2) :157–171, July 1994. (Cited on page 17.)

- [33] Geneviève Baril and Nadine Pébère. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corrosion Science*, 43(3) :471–484, March 2001. (Cited on pages 17 and 193.)
- [34] Yingwei Song, En-Hou Han, Dayong Shan, Chang Dong Yim, and Bong Sun You. The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg-xZn alloys. *Corrosion Science*, 65 :322–330, December 2012. (Cited on page 17.)
- [35] Robert M Asmussen. *The Influence of Microstructure on the Corrosion of Magnesium Alloys*. PhD thesis, School of Graduate and Postdoctoral Studies Western University London, Ontario, Canada, 2014. (Cited on page 17.)
- [36] G. Song, A. Atrens, D.St John, X. Wu, and J. Nairn. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. *Corrosion Science*, 39(10-11) :1981–2004, October 1997. (Cited on page 17.)
- [37] G. Song and A. Atrens. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Adv. Eng. Mater.*, 5(12) :837–858, December 2003. (Cited on pages 17, 26, and 171.)
- [38] Ming-Chun Zhao, Ming Liu, Guang-Ling Song, and Andrej Atrens. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. *Corrosion Science*, 50(11) :3168–3178, November 2008. (Cited on page 17.)
- [39] Masanari Tomozawa and Sachiko Hiromoto. Growth mechanism of hydroxyapatite-coatings formed on pure magnesium and corrosion behavior of the coated magnesium. *Applied Surface Science*, 257(19) :8253–8257, July 2011. (Cited on page 17.)
- [40] J. D. Hanawalt, C. E. Nelson, and J. A. Peloubet. 1942. (Cited on pages 17 and 18.)
- [41] G. Song and A. Atrens. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance. *Adv. Eng. Mater.*, 5(12) :837–858, December 2003. (Cited on pages 18 and 25.)
- [42] G L Makar and J Kruger. Corrosion of magnesium. page 16, 1947. (Cited on pages 18 and 169.)
- [43] Ahmad Bahmani, Srinivasan Arthanari, and Kwang Seon Shin. Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8(1) :134–149, March 2020. (Cited on pages 19, 21, 209, and 211.)
- [44] Koji Hagihara, Masayoshi Okubo, Michiaki Yamasaki, and Takayoshi Nakano. Crystal-orientation-dependent corrosion behaviour of single crystals of a pure Mg and Mg-Al and Mg-Cu solid solutions. *Corrosion Science*, 109 :68–85, August 2016. (Cited on pages 19 and 20.)

-
- [45] Kwang Seon Shin, Ming Zhe Bian, and Nguyen Dang Nam. Effects of Crystallographic Orientation on Corrosion Behavior of Magnesium Single Crystals. *JOM*, 64(6) :664–670, June 2012. (Cited on pages 20, 128, and 211.)
- [46] Guang-Ling Song and Zhenqing Xu. Effect of microstructure evolution on corrosion of different crystal surfaces of AZ31 Mg alloy in a chloride containing solution. *Corrosion Science*, 54 :97–105, January 2012. (Cited on page 20.)
- [47] Ming Liu, Dong Qiu, Ming-Chun Zhao, Guangling Song, and Andrej Atrens. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium. *Scripta Materialia*, 58(5) :421–424, March 2008. (Cited on pages 20, 128, and 211.)
- [48] C. op't Hoog, N. Birbilis, and Y. Estrin. Corrosion of Pure Mg as a Function of Grain Size and Processing Route. *Adv. Eng. Mater.*, 10(6) :579–582, June 2008. (Cited on page 21.)
- [49] Ahmad Bahmani. *Development of high strength and corrosion resistant magnesium alloys using severe plastic deformation process*. PhD thesis, Graduate School of Seoul National University, 2018. (Cited on page 21.)
- [50] N. Birbilis, K. D. Ralston, S. Virtanen, H. L. Fraser, and C. H. J. Davies. Grain character influences on corrosion of ECAPed pure magnesium. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(3) :224–230, June 2010. (Cited on pages 21, 208, and 209.)
- [51] Yichi Liu, Debao Liu, Chen You, and Minfang Chen. Effects of grain size on the corrosion resistance of pure magnesium by cooling rate-controlled solidification. *Front. Mater. Sci.*, page 7, 2015. (Cited on pages 21 and 210.)
- [52] Nurettin Sezer, Zafer Evis, Said Murat Kayhan, Aydin Tahmasebifar, and Muammer Koc. Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 6(1) :23–43, March 2018. (Cited on page 22.)
- [53] K. Gusieva, C. H. J. Davies, J. R. Scully, and N. Birbilis. Corrosion of magnesium alloys : the role of alloying. *International Materials Reviews*, 60(3) :169–194, April 2015. (Cited on pages 22 and 27.)
- [54] D. Song, A.B. Ma, J.H. Jiang, P.H. Lin, D.H. Yang, and J.F. Fan. Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing. *Corrosion Science*, 53(1) :362–373, January 2011. (Cited on pages 23 and 209.)
- [55] G. Ben Hamu, D. Eliezer, and L. Wagner. The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1-2) :222–229, January 2009. (Cited on pages 23 and 211.)

- [56] H. Wang, Y. Estrin, and Z. Zúberová. Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories. *Materials Letters*, 62(16) :2476–2479, June 2008. (Cited on page 23.)
- [57] Naing Naing Aung and Wei Zhou. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*, page 6, 2010. (Cited on pages 23, 210, and 211.)
- [58] Jinsun Liao, Makoto Hotta, and Naotsugu Yamamoto. Corrosion behavior of fine-grained AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*, 61 :208–214, August 2012. (Cited on pages 23 and 210.)
- [59] H.S. Kim and W.J. Kim. Enhanced corrosion resistance of ultrafine-grained AZ61 alloy containing very fine particles of Mg₁₇Al₁₂ phase. *Corrosion Science*, 75 :228–238, October 2013. (Cited on page 23.)
- [60] Andrej Atrens, Guang-Ling Song, Fuyong Cao, Zhiming Shi, and Patrick K. Bowen. Advances in Mg corrosion and research suggestions. *Journal of Magnesium and Alloys*, 1(3) :177–200, September 2013. (Cited on pages 25 and 26.)
- [61] W.C. Neil, M. Forsyth, P.C. Howlett, C.R. Hutchinson, and B.R.W. Hinton. Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features. *Corrosion Science*, 51(2) :387–394, February 2009. (Cited on pages 25 and 26.)
- [62] Y.S. Jeong and W.J. Kim. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg–Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion. *Corrosion Science*, 82 :392–403, May 2014. (Cited on pages 26, 28, 30, and 212.)
- [63] Zijian Li, Xunan Gu, Siqian Lou, and Yufeng Zheng. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. *Biomaterials*, 29(10) :1329–1344, April 2008. (Cited on pages 27, 28, 29, 61, 167, 168, 174, and 182.)
- [64] Björn Wiese. *The effect of CaO on magnesium and magnesium calcium alloys*. PhD thesis, Faculty of Natural and Materials Science , Clausthal University of Technology, 2016. (Cited on pages 27 and 82.)
- [65] Nicholas T. Kirkland, Nick Birbilis, Jemimah Walker, Tim Woodfield, George J. Dias, and Mark P. Staiger. In-vitro dissolution of magnesium-calcium binary alloys : Clarifying the unique role of calcium additions in bioresorbable magnesium implant alloys. *J. Biomed. Mater. Res.*, 95B(1) :91–100, October 2010. (Cited on pages 28, 29, 49, 61, 167, 212, and 217.)
- [66] E.V. Parfenov, O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, B. Mingo, R.G. Farrakhov, Ya.V. Cherneikina, A. Yerokhin, Y.F. Zheng, and R.Z. Valiev. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy. *Corrosion Science*,

- 163 :108303, February 2020. (Cited on pages 28, 29, 97, 110, 166, 167, 168, 193, 206, 212, 216, and 220.)
- [67] Woo-Cheol Kim, Jung-Gu Kim, Ji-Young Lee, and Hyun-Kwang Seok. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials. *Materials Letters*, 62(25) :4146–4148, September 2008. (Cited on page 28.)
- [68] Rongchang Zeng, Weichen Qi, Fen Zhang, Hongzhi Cui, and Yufeng Zheng. In vitro corrosion of Mg–1.21Li–1.12Ca–1Y alloy. *Progress in Natural Science : Materials International*, 24(5) :492–499, October 2014. (Cited on page 28.)
- [69] Hamid Reza Bakhsheshi Rad, Mohd Hasbullah Idris, Mohammed Rafiq Abdul Kadir, and Saeed Farahany. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys. *Materials & Design*, 33 :88–97, January 2012. (Cited on pages 28, 167, 168, and 216.)
- [70] Shervin Eslami Harandi, Mohd Hasbullah Idris, and Hassan Jafari. Effect of forging process on microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Mg–1Ca alloy. *Materials & Design*, 32(5) :2596–2603, May 2011. (Cited on pages 28, 29, 61, 174, 179, 182, 212, and 217.)
- [71] J.W. Seong and W.J. Kim. Development of biodegradable Mg–Ca alloy sheets with enhanced strength and corrosion properties through the refinement and uniform dispersion of the Mg₂Ca phase by high-ratio differential speed rolling. *Acta Biomaterialia*, 11 :531–542, January 2015. (Cited on pages 29, 97, 101, 110, 166, 168, 174, 215, and 216.)
- [72] R.S. Mishra and Z.Y. Ma. Friction stir welding and processing. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 50(1-2) :1–78, August 2005. (Cited on pages 31, 36, 37, 85, and 104.)
- [73] P L Threadgill, A J Leonard, H R Shercliff, and P J Withers. Friction stir welding of aluminium alloys. *International Materials Reviews*, 54(2) :49–93, March 2009. (Cited on pages 31, 32, 33, 75, 80, and 83.)
- [74] A.N. Albakri, B. Mansoor, H. Nassar, and M.K. Khraisheh. Thermo-mechanical and metallurgical aspects in friction stir processing of AZ31 Mg alloy—A numerical and experimental investigation. *Journal of Materials Processing Technology*, 213(2) :279–290, February 2013. (Cited on pages 33, 35, 37, 81, 83, 84, and 140.)
- [75] A. Simar, J. Lecomte-Beckers, T. Pardoen, and B. de Meester. Effect of boundary conditions and heat source distribution on temperature distribution in friction stir welding. *Science and Technology of Welding and Joining*, 11(2) :170–177, March 2006. (Cited on pages 34 and 69.)

- [76] Zhenzhen Yu, Hahn Choo, Zhili Feng, and Sven C. Vogel. Influence of thermo-mechanical parameters on texture and tensile behavior of friction stir processed Mg alloy. *Scripta Materialia*, 63(11) :1112–1115, November 2010. (Cited on pages 34, 39, 129, 147, 148, 149, and 151.)
- [77] C.I. Chang, C.J. Lee, and J.C. Huang. Relationship between grain size and Zener–Holloman parameter during friction stir processing in AZ31 Mg alloys. *Scripta Materialia*, 51(6) :509–514, September 2004. (Cited on pages 34, 82, 93, 94, 95, 135, 136, and 147.)
- [78] L. Karthikeyan, V.S. Senthilkumar, and K.A. Padmanabhan. On the role of process variables in the friction stir processing of cast aluminum A319 alloy. *Materials & Design*, 31(2) :761–771, February 2010. (Cited on page 34.)
- [79] W. Tang, X. Guo, J. C. McCLURE, L. E. Murr, and A. Nunes. Heat Input and Temperature Distribution in Friction Stir Welding. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science*, 7(2) :163–172, October 1998. (Cited on pages 34 and 36.)
- [80] M.St. Węglowski and S. Dymek. Relationship between friction stir processing parameters and torque, temperature and the penetration depth of the tool. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 13(2) :186–191, June 2013. (Cited on pages 34 and 78.)
- [81] S. Cartigeyen and K. Mahadevan. Influence of rotational speed on the formation of friction stir processed zone in pure copper at low-heat input conditions. *Journal of Manufacturing Processes*, 18 :124–130, April 2015. (Cited on page 34.)
- [82] B.M. Darras, M.K. Khraisheh, F.K. Abu-Farha, and M.A. Omar. Friction stir processing of commercial AZ31 magnesium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 191(1-3) :77–81, August 2007. (Cited on pages 34 and 35.)
- [83] S. Crucifix, C. van der Rest, N. Jimenez-Mena, P. J. Jacques, and A. Simar. Modelling thermal cycles and intermetallic growth during friction melt bonding of ULC steel to aluminium alloy 2024-T3. *Science and Technology of Welding and Joining*, 20(4) :319–324, May 2015. (Cited on pages 34 and 81.)
- [84] Leon Leander Hütsch, Jakob Hilgert, Klaas Herzberg, Jorge dosSantos, and Norbert Huber. Temperature and Texture Development during High Speed Friction Stir Processing of Magnesium AZ31. *Adv. Eng. Mater.*, 14(9) :762–771, September 2012. (Cited on pages 35, 84, 85, and 129.)
- [85] D R Ni, D Wang, A H Feng, G Yao, and Z Y Ma. Enhancing the high-cycle fatigue strength of Mg–9Al–1Zn casting by friction stir processing. *Scripta Materialia*, page 4, 2009. (Cited on pages 37, 38, 41, and 143.)

-
- [86] Datong Zhang, Saixiang Wang, Chen Qiu, and Wen Zhang. Superplastic tensile behavior of a fine-grained AZ91 magnesium alloy prepared by friction stir processing. *Materials Science and Engineering : A*, 556 :100–106, October 2012. (Cited on page 37.)
- [87] X.C. Luo, L.M. Kang, H.L. Liu, Z.J. Li, Y.F. Liu, D.T. Zhang, and D.L. Chen. Enhancing mechanical properties of AZ61 magnesium alloy via friction stir processing : Effect of processing parameters. *Materials Science and Engineering : A*, 797 :139945, October 2020. (Cited on pages 37, 38, 40, and 137.)
- [88] B.M. Darras. *Integrated Thermo-Mechanical Investigations of Friction Stir Processing of Light Weight Alloys*. PhD thesis, University of Kentucky, 2008. (Cited on pages 37 and 136.)
- [89] A.H. Ammouri, G. Kridli, G. Ayoub, and R.F. Hamade. Relating grain size to the Zener–Hollomon parameter for twin-roll-cast AZ31B alloy refined by friction stir processing. *Journal of Materials Processing Technology*, 222 :301–306, August 2015. (Cited on pages 38, 93, 94, and 136.)
- [90] A. H. Feng, B. L. Xiao, Z. Y. Ma, and R. S. Chen. Effect of Friction Stir Processing Procedures on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Al-Zn Casting. *Metal and Mat Trans A*, 40(10) :2447–2456, October 2009. (Cited on pages 38 and 40.)
- [91] A. Alavi Nia, H. Omidvar, and S.H. Nourbakhsh. Effects of an overlapping multi-pass friction stir process and rapid cooling on the mechanical properties and microstructure of AZ31 magnesium alloy. *Materials & Design*, 58 :298–304, June 2014. (Cited on page 38.)
- [92] Fang Chai, Datong Zhang, and Yuanyuan Li. Effect of Thermal History on Microstructures and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Prepared by Friction Stir Processing. *Materials*, 7(3) :1573–1589, February 2014. (Cited on page 38.)
- [93] Jin Li, Da-Tong Zhang, Fang Chai, and Wen Zhang. Microstructures and mechanical properties of WE43 magnesium alloy prepared by friction stir processing. *Rare Met.*, 39(11) :1267–1272, November 2014. (Cited on page 38.)
- [94] Yaobin Wang, Yongxian Huang, Xiangchen Meng, Long Wan, and Jicai Feng. Microstructural evolution and mechanical properties of Mg Zn Y Zr alloy during friction stir processing. *Journal of Alloys and Compounds*, 696 :875–883, March 2017. (Cited on page 38.)
- [95] D Zhang, M Suzuki, and K Maruyama. Microstructural evolution of a heat-resistant magnesium alloy due to friction stir welding. *Scripta Materialia*, 52(9) :899–903, May 2005. (Cited on pages 38, 41, 136, 142, and 143.)

- [96] J.A. del Valle, P. Rey, D. Gesto, D. Verdera, J.A. Jiménez, and O.A. Ruano. Mechanical properties of ultra-fine grained AZ91 magnesium alloy processed by friction stir processing. *Materials Science and Engineering : A*, 628 :198–206, March 2015. (Cited on page 39.)
- [97] Xing-hao Du and Bao-lin Wu. Using friction stir processing to produce ultrafine-grained microstructure in AZ61 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(3) :562–565, June 2008. (Cited on page 39.)
- [98] Liying Huang, Kuaishe Wang, Wen Wang, Jie Yuan, Ke Qiao, Tao Yang, Pai Peng, and Tianqi Li. Effects of grain size and texture on stress corrosion cracking of friction stir processed AZ80 magnesium alloy. *Engineering Failure Analysis*, 92 :392–404, October 2018. (Cited on pages 39, 40, 136, 143, and 149.)
- [99] Seung Hwan C. Park, Yutaka S. Sato, and Hiroyuki Kokawa. Basal plane texture and flow pattern in friction stir weld of a magnesium alloy. *Metall and Mat Trans A*, 34(4) :987–994, April 2003. (Cited on pages 39, 40, 149, 150, 152, 153, and 154.)
- [100] G. Bhargava, W. Yuan, S.S. Webb, and R.S. Mishra. Influence of Texture on Mechanical Behavior of Friction-Stir-Processed Magnesium Alloy. *Metall and Mat Trans A*, 41(1) :13–17, January 2010. (Cited on page 39.)
- [101] M. Vargas, S. Lathabai, P.J. Uggowitzer, Y. Qi, D. Orlov, and Y. Estrin. Microstructure, crystallographic texture and mechanical behaviour of friction stir processed Mg-Zn-Ca-Zr alloy ZKX50. *Materials Science and Engineering : A*, 685 :253–264, February 2017. (Cited on pages 39, 102, 149, 153, and 154.)
- [102] Renlong Xin, Bo Li, Ailin Liao, Zheng Zhou, and Qing Liu. Correlation Between Texture Variation and Transverse Tensile Behavior of Friction-Stir-Processed AZ31 Mg Alloy. *Metall and Mat Trans A*, 43(7) :2500–2508, July 2012. (Cited on pages 40, 152, and 154.)
- [103] L. Commin, M. Dumont, J.-E. Masse, and L. Barrallier. Friction stir welding of AZ31 magnesium alloy rolled sheets : Influence of processing parameters. *Acta Materialia*, 57(2) :326–334, January 2009. (Cited on pages 41, 86, and 135.)
- [104] Ghader Faraji and Parviz Asadi. Characterization of AZ91/alumina nanocomposite produced by FSP. *Materials Science and Engineering : A*, 528(6) :2431–2440, March 2011. (Cited on page 41.)
- [105] Terry C. Lowe and Ruslan Z. Valiev, editors. *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*. Springer Netherlands, Dordrecht, 2000. (Cited on pages 42 and 43.)
- [106] M Furukawa, Z Horita, M Nemoto, and T G Langdon. Review : Processing of metals by equal-channel angular pressing. page 9, 2001. (Cited on pages 42, 43, and 44.)

-
- [107] Laurent Dupuy. *Comportement mécanique d'un alliage d'aluminium hyper déformé*. PhD thesis, Grenoble INP, 2000. (Cited on pages 42, 87, 90, and 108.)
- [108] Minoru Furukawa, Yoshinori Iwahashi, Zenji Horita, Minoru Nemoto, and Terence G. Langdon. The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering : A*, 257(2) :328–332, December 1998. (Cited on pages 43 and 90.)
- [109] Jounghsik Suh, Jose Victoria-Hernández, Dietmar Letzig, Roland Golle, and Wolfram Volk. Effect of processing route on texture and cold formability of AZ31 Mg alloy sheets processed by ECAP. *Materials Science and Engineering : A*, 669 :159–170, July 2016. (Cited on page 43.)
- [110] Tomas Krajnak, Peter Minarik, Jenő Gubicza, Kristian Mathis, Radomír Kuzel, and Milos Janecek. Influence of equal channel angular pressing routes on texture, microstructure and mechanical properties of extruded AX41 magnesium alloy. *Materials Characterization*, 123 :282–293, January 2017. (Cited on pages 43, 44, and 45.)
- [111] M.S. Arun and Uday Chakkingal. A constitutive model to describe high temperature flow behavior of AZ31B magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering : A*, 754 :659–673, April 2019. (Cited on page 44.)
- [112] H.K. Lin, J.C. Huang, and T.G. Langdon. Relationship between texture and low temperature superplasticity in an extruded AZ31 Mg alloy processed by ECAP. *Materials Science and Engineering : A*, 402(1-2) :250–257, August 2005. (Cited on pages 44 and 155.)
- [113] K. Matsubara, Y. Miyahara, Z. Horita, and T.G. Langdon. Developing superplasticity in a magnesium alloy through a combination of extrusion and ECAP. *Acta Materialia*, 51(11) :3073–3084, June 2003. (Cited on page 44.)
- [114] Somjeet Biswas, Satyaveer Singh Dhinwal, and Satyam Suwas. Room-temperature equal channel angular extrusion of pure magnesium. *Acta Materialia*, 58(9) :3247–3261, May 2010. (Cited on pages 44, 92, and 145.)
- [115] P.W.J. Mckenzie and R. Lapovok. ECAP with back pressure for optimum strength and ductility in aluminium alloy 6016. Part 1 : Microstructure. *Acta Materialia*, 58(9) :3198–3211, May 2010. (Cited on page 44.)
- [116] R. Ye. Lapovok. The role of back-pressure in equal channel angular extrusion. *J Mater Sci*, 40(2) :341–346, January 2005. (Cited on page 44.)
- [117] Benoit Beausir, Satyam Suwas, László S. Tóth, Kenneth W. Neale, and Jean-Jacques Fundenberger. Analysis of texture evolution in magnesium during equal channel an-

- gular extrusion. *Acta Materialia*, 56(2) :200–214, January 2008. (Cited on pages 45, 145, and 155.)
- [118] W.J Kim, S.I Hong, Y.S Kim, S.H Min, H.T Jeong, and J.D Lee. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 51(11) :3293–3307, June 2003. (Cited on pages 45, 92, and 146.)
- [119] M. Y. Zheng, X. G. Qiao, S. W. Xu, K. Wu, S. Kamado, and Y. Kojima. In-situ quasicrystal-reinforced magnesium matrix composite processed by equal channel angular extrusion (ECAE). *J Mater Sci*, 40(9-10) :2587–2590, May 2005. (Cited on page 45.)
- [120] C W Chung, R G Ding, Y L Chiu, and W Gao. Effect of ECAP on microstructure and mechanical properties of cast AZ91 magnesium alloy. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 241 :012101, July 2010. (Cited on page 45.)
- [121] N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, V.N. Serebryany, M.V. Gorshenkov, I.V. Shchetin, G.I. Raab, S.V. Dobatkin, and Y. Estrin. Increasing strength and ductility of magnesium alloy WE43 by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering : A*, 712 :625–629, January 2018. (Cited on page 45.)
- [122] D.P. Field, P.B. Trivedi, S.I. Wright, and M. Kumar. Analysis of local orientation gradients in deformed single crystals. *Ultramicroscopy*, 103(1) :33–39, April 2005. (Cited on page 51.)
- [123] Sannakaisa Virtanen. Biodegradable Mg and Mg alloys : Corrosion and biocompatibility. *Materials Science and Engineering : B*, 176(20) :1600–1608, December 2011. (Cited on page 53.)
- [124] Tadashi Kokubo and Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity ? *Biomaterials*, 27(15) :2907–2915, May 2006. (Cited on page 53.)
- [125] ISO/FDIS 23317 :2014. Implants for surgery - in vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. *Draft International Standard*, 2014. (Cited on pages 53 and 54.)
- [126] N. Ott, P. Schmutz, C. Ludwig, and A. Ulrich. Local, element-specific and time-resolved dissolution processes on a Mg–Y–RE alloy – Influence of inorganic species and buffering systems. *Corrosion Science*, 75 :201–211, October 2013. (Cited on page 54.)
- [127] S.V. Lamaka, B. Vaghefinazari, Di Mei, R.P. Petrauskas, D. Höche, and M.L. Zhe-ludkevich. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 128 :224–240, November 2017. (Cited on page 54.)

- [128] Zhiming Shi, Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Ming Liu, and Andrej Atrens. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg–RE alloys : RE=Ce, La, Nd, Y, Gd. *Corrosion Science*, 76 :98–118, November 2013. (Cited on page 60.)
- [129] Annett Krause, Nina von der Höh, Dirk Bormann, Christian Krause, Friedrich-Willhelm Bach, Henning Windhagen, and Andrea Meyer-Lindenberg. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae. *J Mater Sci*, 45(3) :624–632, February 2010. (Cited on page 61.)
- [130] Yuh J. Chao, X. Qi, and W. Tang. Heat Transfer in Friction Stir Welding—Experimental and Numerical Studies. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 125(1) :138–145, February 2003. (Cited on page 69.)
- [131] G.V.V. Surya Kiran, Sk. Sameer, M. Bhargavi, K. Hari Krishna, and B. Ratna Sunil. Microstructure and corrosion behaviour of friction stir processed az91 mg alloy. *International Journal of Engineering Research*, pages 449–452, February 2016. (Cited on page 75.)
- [132] H.R. Shercliff and P.A. Colegrove. Friction stir welding and processing. In R.S. Mishra et al, editor, *Materials Park, OH, ASM International*, pages 187–217, 2007. (Cited on page 80.)
- [133] Jocelyn M. Newhouse, Sophie Poizeau, Hojong Kim, Brian L. Spatocco, and Donald R. Sadoway. Thermodynamic properties of calcium–magnesium alloys determined by emf measurements. *Electrochimica Acta*, 91 :293–301, February 2013. (Cited on page 82.)
- [134] Junhui Yan, M. A. Sutton, and A. P. Reynolds. Process–structure–property relationships for nugget and heat affected zone regions of AA2524–T351 friction stir welds. *Science and Technology of Welding and Joining*, 10(6) :725–736, December 2005. (Cited on page 83.)
- [135] W.J. Arbogast and P.J. Hartley. Proceedings. In *Fifth international conference on trends in welding research, Pine Mountain, GA, USA*, 1998. (Cited on pages 85 and 147.)
- [136] Fang Chai, Datong Zhang, Yuanyuan Li, and Wen Zhang. Microstructure evolution and mechanical properties of a submerged friction-stir-processed AZ91 magnesium alloy. *J Mater Sci*, 50(8) :3212–3225, April 2015. (Cited on page 86.)
- [137] A J Ardell. Precipitation hardening. *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, page 35, 1985. (Cited on page 93.)

- [138] C.I. Chang, X.H. Du, and J.C. Huang. Achieving ultrafine grain size in Mg–Al–Zn alloy by friction stir processing. *Scripta Materialia*, 57(3) :209–212, August 2007. (Cited on page 93.)
- [139] H.J. Frost and M.F. Ashby. *Deformation mechanism maps : the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon Presse, Oxford, 1982. (Cited on page 94.)
- [140] Matthew R. Barnett, D. Atwell, and Aiden G. Beer. Effect of Grain Size on the Deformation and Dynamic Recrystallization of Mg-3Al-1Zn. *MSF*, 467-470 :435–440, October 2004. (Cited on pages 94, 133, 134, 148, and 150.)
- [141] Hyoung Seop Kim. Evaluation of Strain Rate During Equal-channel Angular Pressing. *J. Mater. Res.*, 17(1) :172–179, January 2002. (Cited on pages 94 and 95.)
- [142] Fan Liu, Ying Liu, and Jing Tao Wang. Estimation of Average Strain Rate during Equal-Channel Angular Pressing. *MSF*, 850 :419–425, March 2016. (Cited on page 94.)
- [143] H. Watanabe, H. Tsutsui, T. Mukai, K. Ishikawa, Y. Okanda, M. Kohzu, and K. Higashi. Grain size control of commercial wrought mg-al-zn alloys utilizing dynamic recrystallization. *Materials Transactions*, 42(7) :1200–1205, 2001. (Cited on pages 95 and 135.)
- [144] Y.N. Wang, C.J. Lee, C.C. Huang, H.K. Lin, and J.C. Huang. Influence from extrusion parameters on high strain rate and low temperature superplasticity of az series mg-based alloys. *Materials Science Forum*, pages 2655–2660, 2003. (Cited on pages 96 and 135.)
- [145] A Galiyev, R Kaibyshev, and G Gottstein. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60. *Acta Materialia*, 49(7) :1199–1207, April 2001. (Cited on pages 96 and 147.)
- [146] Q. Guo, H. G. Yan, H. Zhang, Z. H. Chen, and Z. F. Wang. Behaviour of AZ31 magnesium alloy during compression at elevated temperatures. *Materials Science and Technology*, 21(11) :1349–1354, November 2005. (Cited on pages 96 and 135.)
- [147] A.P. Reynolds. Visualisation of material flow in autogenous friction stir welds. *Science and Technology of Welding and Joining*, 5(2) :120–124, April 2000. (Cited on page 104.)
- [148] Z.Y Ma, R.S. Mishra, and M.W. Mahoney. *Friction Stir Welding and Processing II*. K.V. Jata, M.W. Mahoney, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, T. Lienert (Eds.), 2003. (Cited on page 104.)
- [149] Guang-Ling Song and Zhenqing Xu. Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg. *Corrosion Science*, 63 :100–112, October 2012. (Cited on pages 128 and 210.)

-
- [150] S.E. Ion, F.J. Humphreys, and S.H. White. Dynamic recrystallisation and the development of microstructure during the high temperature deformation of magnesium. *Acta Metallurgica*, 30(10) :1909–1919, October 1982. (Cited on page 133.)
- [151] T Mohri, M Mabuchi, M Nakamura, T Asahina, H Iwasaki, T Aizawa, and K Higashi. Microstructural evolution and superplasticity of rolled Mg-9Al-1Zn. *Materials Science and Engineering : A*, 290(1-2) :139–144, October 2000. (Cited on page 133.)
- [152] T. Al-Samman and G. Gottstein. Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium. *Materials Science and Engineering : A*, 490(1-2) :411–420, August 2008. (Cited on pages 133 and 135.)
- [153] A. Heidarzadeh, S. Mironov, R. Kaibyshev, G. Çam, A. Simar, A. Gerlich, F. Khodabakhshi, A. Mostafaei, D.P. Field, J.D. Robson, A. Deschamps, and P.J. Withers. Friction stir welding/processing of metals and alloys : A comprehensive review on microstructural evolution. *Progress in Materials Science*, page 100752, October 2020. (Cited on page 133.)
- [154] F.J. Humphreys and M. Haterly. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena 1st Edition*. Pergamon Press, Oxford, 1995. (Cited on page 134.)
- [155] S.S. Nene, S. Zellner, B. Mondal, M. Komarasamy, R.S. Mishra, R.E. Brennan, and K.C. Cho. Friction stir processing of newly-designed Mg-5Al-3.5Ca-1Mn (AXM541) alloy : Microstructure evolution and mechanical properties. *Materials Science and Engineering : A*, 729 :294–299, June 2018. (Cited on page 135.)
- [156] C. Zener, quoted in Smith. *Trans. Met. Soc. AIME*, 175(15), 1948. (Cited on page 135.)
- [157] Kunok Chang, Weiming Feng, and Long-Qing Chen. Effect of second-phase particle morphology on grain growth kinetics. *Acta Materialia*, 57(17) :5229–5236, October 2009. (Cited on page 135.)
- [158] A. Tripathi, A. Tewari, A. K. Kanjarla, N. Srinivasan, G. M. Reddy, S. M. Zhu, J. F. Nie, R. D. Doherty, and I. Samajdar. Microstructural Evolution During Multi-Pass Friction Stir Processing of a Magnesium Alloy. *Metall and Mat Trans A*, 47(5) :2201–2216, May 2016. (Cited on page 135.)
- [159] Won-Bae Lee, Jong-Woong Kim, Yun-Mo Yeon, and Seung-Boo Jung. The Joint Characteristics of Friction Stir Welded AZ91D Magnesium Alloy. *Mater. Trans.*, 44(5) :917–923, 2003. (Cited on page 136.)
- [160] A.H. Feng and Z.Y. Ma. Enhanced mechanical properties of Mg–Al–Zn cast alloy via friction stir processing. *Scripta Materialia*, 56(5) :397–400, March 2007. (Cited on page 136.)

- [161] Bing Li, Xiangwu Hou, and Bugang Teng. Effects of friction stir process and subsequent aging treatment on the microstructure evolution and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloy. *Materials Characterization*, 155 :109832, September 2019. (Cited on pages 139 and 142.)
- [162] Zhiyi Liu, Song Bai, Xuanwei Zhou, and Yanxia Gu. On strain-induced dissolution of theta and theta' particles in Al-Cu binary alloy during equal channel angular pressing. *Materials Science and Engineering : A*, 528(6) :2217–2222, March 2011. (Cited on page 139.)
- [163] F. Hannard, S. Castin, E. Maire, R. Mokso, T. Pardoen, and A. Simar. Ductilization of aluminium alloy 6056 by friction stir processing. *Acta Materialia*, 130 :121–136, May 2017. (Cited on pages 142 and 230.)
- [164] Roberto B. Figueiredo and Terence G. Langdon. Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing. *J Mater Sci*, 44(17) :4758–4762, September 2009. (Cited on page 145.)
- [165] U.F.H.R. Suhuddin, S. Mironov, Y.S. Sato, H. Kokawa, and C.-W. Lee. Grain structure evolution during friction-stir welding of AZ31 magnesium alloy. *Acta Materialia*, 57(18) :5406–5418, October 2009. (Cited on pages 147 and 154.)
- [166] Leon Leander Hütsch. *Texture based formability enhancement of Mg AZ31 using high speed friction stir processing*. PhD thesis, Technischen Universität Hamburg, 2014. (Cited on pages 147, 148, 149, and 150.)
- [167] Zhenzhen Yu and Hahn Choo. Influence of twinning on the grain refinement during high-temperature deformation in a magnesium alloy. *Scripta Materialia*, 64(5) :434–437, March 2011. (Cited on page 148.)
- [168] S.R. Agnew, P. Mehrotra, T.M. Lillo, G.M. Stoica, and P.K. Liaw. Crystallographic texture evolution of three wrought magnesium alloys during equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering : A*, 408(1-2) :72–78, November 2005. (Cited on page 155.)
- [169] X N Gu, Y F Zheng, and L J Chen. Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg-Ca, AZ31, AZ91 alloys. *Biomed. Mater.*, 4(6) :065011, December 2009. (Cited on pages 161, 177, and 205.)
- [170] X N Gu, X L Li, W R Zhou, Y Cheng, and Y F Zheng. Microstructure, biocorrosion and cytotoxicity evaluations of rapid solidified Mg-3Ca alloy ribbons as a biodegradable material. *Biomed. Mater.*, 5(3) :035013, June 2010. (Cited on pages 167, 168, 174, 177, and 196.)

-
- [171] Zhiming Shi, Ming Liu, and Andrej Atrens. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. *Corrosion Science*, 52(2) :579–588, February 2010. (Cited on pages 171 and 173.)
- [172] Alejandro Samaniego and Sebastián Feliu. Different Performance of Factors Affecting the Estimation of the Corrosion Rate in Magnesium Alloys by Implementation of the Common Methods for Electrochemical Measurements. In Waldemar Alfredo Monteiro, editor, *Light Metal Alloys Applications*. InTech, June 2014. (Cited on page 171.)
- [173] Liping Xu, Feng Pan, Guoning Yu, Lei Yang, Erlin Zhang, and Ke Yang. In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy. *Biomaterials*, 30(8) :1512–1523, March 2009. (Cited on page 175.)
- [174] Fumin Lu, Aibin Ma, Jinghua Jiang, Yu Guo, Donghui Yang, Dan Song, and Jianqing Chen. Significantly improved corrosion resistance of heat-treated Mg–Al–Gd alloy containing profuse needle-like precipitates within grains. *Corrosion Science*, 94 :171–178, May 2015. (Cited on page 177.)
- [175] N.T. Kirkland, N. Birbilis, and M.P. Staiger. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants : A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8(3) :925–936, March 2012. (Cited on pages 182, 189, and 209.)
- [176] Zhang Chun-Yan, Zeng Rong-Chang, Liu Cheng-Long, and Gao Jia-Cheng. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank’s solution. *Surface and Coatings Technology*, 204(21-22) :3636–3640, August 2010. (Cited on pages 182 and 209.)
- [177] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère, and Bernard Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9) :1473–1479, January 2006. (Cited on page 186.)
- [178] C Gabrielli, F Huet, and R P Nogueira. Electrochemical impedance of H₂-evolving Pt electrode under bubble- induced and forced convections in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, page 6, 2002. (Cited on page 192.)
- [179] Nadine Pebere, Christian Riera, and Francis Dabosi. Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 35(2) :555–561, February 1990. (Cited on pages 193, 194, 197, and 207.)
- [180] Gonzalo Galicia, Nadine Pébère, Bernard Tribollet, and Vincent Vivier. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91

- magnesium alloy. *Corrosion Science*, 51(8) :1789–1794, August 2009. (Cited on page 193.)
- [181] M. Ascencio, M. Pekguleryuz, and S. Omanovic. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43Mg alloy in a modified simulated body fluid solution : The effect of electrolyte renewal. *Corrosion Science*, 91 :297–310, February 2015. (Cited on page 194.)
- [182] P. Córdoba-Torres, M. Keddad, and R.P. Nogueira. On the intrinsic electrochemical nature of the inductance in EIS. *Electrochimica Acta*, 54(2) :518–523, December 2008. (Cited on page 194.)
- [183] Yunchang Xin, Kaifu Huo, Hu Tao, Guoyi Tang, and Paul K. Chu. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. *Acta Biomaterialia*, 4(6) :2008–2015, November 2008. (Cited on pages 196, 197, and 207.)
- [184] Bryan Hirschorn, Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Isabelle Frateur, and Marco Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta*, 55(21) :6218–6227, August 2010. (Cited on page 197.)
- [185] G J Brug, ALG Van Den Eeden, Sluyters-Rehbach M, and JH Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Electroanal Chem.* 176, pages 275–295, 1984. (Cited on page 197.)
- [186] C. H. Hsu and F. Mansfeld. Technical Note : Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y into a Capacitance. *CORROSION*, 57(9) :747–748, September 2001. (Cited on page 197.)
- [187] David C. Grahame. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.*, 41(3) :441–501, December 1947. (Cited on page 197.)
- [188] Ming Liu, Sandrine Zanna, Helene Ardelean, Isabelle Frateur, Patrik Schmutz, Guangling Song, Andrej Atrens, and Philippe Marcus. A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics : Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂. *Corrosion Science*, 51(5) :1115–1127, May 2009. (Cited on page 208.)
- [189] Maurilio Pereira Gomes, Isolda Costa, Nadine Pébère, Jesualdo Luiz Rossi, Bernard Tribollet, and Vincent Vivier. On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 306 :61–70, May 2019. (Cited on page 208.)
- [190] Oleg I. Velikokhatnyi and Prashant N. Kumta. First-principles studies on alloying and simplified thermodynamic aqueous chemical stability of calcium-, zinc-

- , aluminum-, yttrium- and iron-doped magnesium alloys. *Acta Biomaterialia*, 6(5) :1698–1704, May 2010. (Cited on page 209.)
- [191] J.X. Yang, F.Z. Cui, Q.S. Yin, Y. Zhang, T. Zhang, and X.M. Wang. Characterization and Degradation Study of Calcium Phosphate Coating on Magnesium Alloy Bone Implant *In Vitro*. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 37(7) :1161–1168, July 2009. (Cited on page 209.)
- [192] Rong-Chang Zeng, Wei-Chen Qi, Hong-Zhi Cui, Fen Zhang, Shuo-Qi Li, and En-Hou Han. In vitro corrosion of as-extruded Mg–Ca alloys—The influence of Ca concentration. *Corrosion Science*, 96 :23–31, July 2015. (Cited on page 209.)
- [193] Renlong Xin, Bo Li, Ling Li, and Qing Liu. Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt.% NaCl. *Materials & Design*, 32(8-9) :4548–4552, September 2011. (Cited on pages 211 and 222.)
- [194] Z. Pu, G.-L. Song, S. Yang, J.C. Outeiro, O.W. Dillon, D.A. Puleo, and I.S. Jawahir. Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy. *Corrosion Science*, 57 :192–201, April 2012. (Cited on pages 211 and 222.)
- [195] M Andrei, A Eliezer, P L Bonora, and E M Gutman. DC and AC polarisation study on magnesium alloys Influence of the mechanical deformation. *Materials and Corrosion*, page 7, 2002. (Cited on page 211.)
- [196] Tao Zhang, Yawei Shao, Guozhe Meng, Zhongyu Cui, and Fuhui Wang. Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy : I-relation between the microstructure and corrosion behavior. *Corrosion Science*, 53(5) :1960–1968, May 2011. (Cited on page 211.)
- [197] Y.F. Zheng, X.N. Gu, and F. Witte. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 77 :1–34, March 2014. (Cited on page 212.)
- [198] Shahriar Koleini, Mohd Hasbullah Idris, and Hassan Jafari. Influence of hot rolling parameters on microstructure and biodegradability of Mg–1Ca alloy in simulated body fluid. *Materials & Design*, 33 :20–25, January 2012. (Cited on pages 212 and 216.)
- [199] Min Deng, Daniel Höche, Sviatlana V. Lamaka, Linqian Wang, and Mikhail L. Zheludkevich. Revealing the impact of second phase morphology on discharge properties of binary Mg–Ca anodes for primary Mg–air batteries. *Corrosion Science*, 153 :225–235, June 2019. (Cited on page 212.)
- [200] M. Ben-Haroush, G. Ben-Hamu, D. Eliezer, and L. Wagner. The relation between microstructure and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy following different extrusion temperatures. *Corrosion Science*, 50(6) :1766–1778, June 2008. (Cited on page 218.)

- [201] Lv Zhao, Juan Guillermo Santos Macías, Adrien Dolimont, Aude Simar, and Edouard Rivière-Lorphèvre. Comparison of residual stresses obtained by the crack compliance method for parts produced by different metal additive manufacturing techniques and after friction stir processing. *Additive Manufacturing*, 36 :101499, December 2020. (Cited on page 230.)