



**HAL**  
open science

# Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique

Samuel Leleu

## ► To cite this version:

Samuel Leleu. Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2018. Français. NNT : 2018INPT0023 . tel-04199519

**HAL Id: tel-04199519**

**<https://theses.hal.science/tel-04199519>**

Submitted on 7 Sep 2023

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Science et Génie des Matériaux

---

**Présentée et soutenue par :**

M. SAMUEL LELEU

le vendredi 6 avril 2018

**Titre :**

Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement  
pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour  
l'industrie aéronautique

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

**Directeur(s) de Thèse :**

MME NADINE PEBERE

**Rapporteurs :**

Mme DELPHINE VEYS-RENAUX, UNIVERSITÉ LORRAINE

M. VINCENT VIVIER, CNRS PARIS

**Membre(s) du jury :**

Mme KARINE GROENEN SERRANO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. BERTRAND RIVES, STELIA AEROSPACE, Membre

M. FRANCOIS-XAVIER PERRIN, UNIVERSITE DE TOULON, Membre

Mme NADINE PEBERE, CNRS TOULOUSE, Membre



# Remerciements

Ces travaux de recherches ont été menés au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse au sein de l'équipe "SURFaces : réactivité-protection" dans le cadre du projet SURFINNOV de l'IRT Saint-Exupéry.

Je tiens en premier lieu à adresser mes remerciements à ma directrice de thèse Nadine Pébère qui m'a permis de réaliser mon travail de thèse en autonomie tout en m'apportant un encadrement de très grande qualité. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa rigueur ont largement contribué à la bonne réalisation de ce travail de thèse. Je lui exprime également ma reconnaissance pour m'avoir permis de présenter mes travaux dans de nombreux congrès scientifiques.

Je remercie Karine Groenen-Serrano, professeure au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je tiens également à remercier Delphine Veys-Renaux, maître de conférences à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy et Vincent Vivier, directeur de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Paris de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Je remercie chaleureusement Bertrand Rives, docteur-ingénieur chez Stelia-Aerospace, pour son encadrement et sa forte implication dans mon travail de thèse tout au long de ces trois ans ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Ses conseils et son expertise ont contribué pour une large part à faire connaître et à rendre accessible mes travaux au monde industriel. Ses qualités humaines et son savoir-faire ont largement participé au bon déroulement de ma thèse.

J'adresse mes remerciements à Laurent Bortolotto, docteur-ingénieur au sein de la société Airbus-Helicopters, qui a accepté de se déplacer pour faire partie de mon jury de thèse et de partager son expertise sur la protection des alliages de Mg.

Je tiens à remercier Pauline Côte, ingénieure de la société Mapaero, pour son aide durant ces trois années de thèse et pour avoir pris part à ce jury de thèse. Au même titre, je remercie également Pierre-Jean Lathière pour son aide et son expertise au cours de ce travail.

Pour nos nombreux échanges sur le "CEP" et ses conseils tout au long de la thèse, je tiens à remercier Mathieu Nicolas de la société Prodem, qui a également accepté de prendre part à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Nicolas Caussé, maître de conférence au CIRIMAT, de m'avoir apporté son aide et ses conseils. Son "coaching" durant les dernières semaines de ma thèse m'a été précieux, en particulier lors de la préparation de la soutenance.

Je remercie Pierre-Luc, Jean-Baptiste, Fouzi, Simon, Adeline, Giorgos avec qui j'ai partagé à la fois un bureau, de longues discussions et d'agréables moments.

Je remercie également toute l'équipe SURF et en particulier mes collègues "électrochimistes" Jordan, Clément, Son, Lisa, Émilie, Aurélien, Laura pour tous les échanges scientifiques et les bons moments passés au laboratoire et en congrès.

Mes remerciements vont également à tous les membres du CIRIMAT et de l'IRT Saint-Exupéry que j'ai pu côtoyer au cours de ma thèse et qui ont été là pour m'apporter leur aide.

Je terminerai en remerciant mes amis et ma famille pour leur soutien sans faille ainsi que Morgane qui a été présente à mes côtés et sans qui cette expérience aurait été certainement plus difficile.

# Table des matières

	Page
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	<b>5</b>
1 La corrosion des alliages de magnésium . . . . .	6
1.1 Éléments d'addition . . . . .	7
1.2 Corrosion des alliages Mg-Al-Zn . . . . .	8
1.3 Corrosion des nuances d'alliages de magnésium à base de terres rares	10
1.3.1 Alliages Zn-RE-Zr : série ZE . . . . .	10
1.3.2 Alliages Mg-Y-RE-Zr : série WE . . . . .	11
1.3.3 Alliages Mg-RE-Gd-Zn-Zr : série EV . . . . .	12
2 La corrosion du magnésium pur . . . . .	12
2.1 Aspect cinétique : le " <i>negative difference effect</i> " (NDE) et méca-	
nismes réactionnels actuels . . . . .	13
2.1.1 Modèle basé sur l'existence d'un ion monovalent . . . . .	13
2.1.2 Modèle basé sur l'existence d'un film cathodique . . . . .	15
2.2 Film de produits de corrosion . . . . .	18
2.3 Détermination de la vitesse de corrosion . . . . .	19
3 Protection des alliages de magnésium . . . . .	21
3.1 Système de protection d'une pièce en alliage de Mg . . . . .	21
3.2 Traitement de surface des alliages de Mg . . . . .	22
3.2.1 Prétraitement et préparation de surface . . . . .	22
3.2.2 Traitement par conversion chimique . . . . .	24
3.2.3 Traitement électrolytique (anodisation) . . . . .	27
3.3 Revêtements organiques pour la protection des alliages de magnésium	30
4 Bilan . . . . .	31
<b>Chapitre II : Matériaux, conditions expérimentales et techniques de ca-</b>	
<b>ractérisation</b>	<b>33</b>
1 Matériaux . . . . .	34
1.1 Alliages de magnésium . . . . .	34
1.2 Traitements de surface . . . . .	36
1.3 Peintures . . . . .	36
2 Méthodes électrochimiques . . . . .	37

TABLE DES MATIÈRES

---

2.1	Courbes courant-tension . . . . .	37
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) . . . . .	38
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	38
2.2.2	Analyse des diagrammes d'impédance . . . . .	40
2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) . . . . .	44
3	Détermination des vitesses de corrosion . . . . .	45
3.1	Mesures électrochimiques . . . . .	45
3.2	Dosage des ions $Mg^{2+}$ par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) . . . . .	46
4	Techniques de caractérisation des surfaces . . . . .	47
4.1	Microscopie optique (MO) . . . . .	47
4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	47
4.3	Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	48
4.4	Spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) . . . . .	48
5	Tests industriels normalisés . . . . .	49
5.1	Adhérence des revêtements . . . . .	49
5.2	Résistance à la rayure . . . . .	50
5.3	Essais au brouillard salin . . . . .	50

**Chapitre III : Résistance à la corrosion d'alliages de magnésium riches en terres rares** **51**

1	Microstructure des alliages de magnésium . . . . .	52
2	Étude du comportement en corrosion des alliages de magnésium en milieu $Na_2SO_4$ . . . . .	55
2.1	Évolution du potentiel de corrosion et du pH avec le temps d'immersion . . . . .	55
2.2	Mesures stationnaires : courbes intensité-potentiel . . . . .	57
2.3	Évolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion . . . . .	60
3	Détermination de la vitesse de corrosion . . . . .	63
3.1	Valeurs de résistance de transfert de charge $R_T$ aux temps d'immersion longs . . . . .	63
3.2	Comportement aux temps d'immersion courts . . . . .	65
3.3	Détermination des vitesses de corrosion par dosage des ions $Mg^{2+}$ et comparaison avec les données électrochimiques . . . . .	68
4	Conclusions . . . . .	71

**Chapitre IV : Influence des éléments d'addition sur le film d'oxydes - hydroxydes : formation et stabilité** **73**

1	Formation du film d'oxydes - hydroxydes : suivi au cours du temps influence du milieu . . . . . et . . . . .	74
1.1	Courbes intensité-potentiel . . . . .	74
1.2	Mesures d'impédance électrochimique à $E_{corr}$ . . . . .	76
1.3	Détermination de l'épaisseur des films d'oxyde . . . . .	78

1.4	Ajustement des diagrammes d'impédance à l'aide du modèle en loi de puissance . . . . .	81
1.5	Conclusions partielles . . . . .	84
2	Stabilité du film d'oxydes - hydroxydes : influence de la polarisation anodique	85
3	Composition du film d'oxydes - hydroxydes formé à la surface de l'alliage WE43 . . . . .	88
4	Conclusions . . . . .	91
<b>Chapitre V : Évaluation de la performance de systèmes pour la protection de l'alliage WE43</b>		<b>93</b>
1	Influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 . . . . .	96
1.1	Traitements de conversion chimique actuels . . . . .	96
1.2	Traitement d'anodisation sans chromate : couche CEP . . . . .	99
1.2.1	Caractérisation morphologique de la couche d'anodisation	99
1.2.2	Comportement de la couche CEP en milieu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	100
2	Influence des revêtements organiques sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 + couche CEP . . . . .	101
2.1	Comparaison des performances apportées par les revêtements organiques + couche CEP . . . . .	101
2.2	Étude des propriétés actives des primaires sans chromate . . . . .	106
3	Vers un développement industriel : étude d'un système complet pour la protection de pièces aéronautiques . . . . .	108
3.1	Adhérence avant et après immersion dans l'eau . . . . .	108
3.2	Résistance à la rayure . . . . .	110
3.3	Évaluation de la résistance à la corrosion par exposition au brouillard salin . . . . .	111
4	Conclusions . . . . .	112
<b>Conclusions générales</b>		<b>113</b>
<b>Annexes</b>		<b>117</b>
A1	Nomenclature des alliages de magnésium . . . . .	117
A2	Classification des grades d'adhérence (ISO 2409) . . . . .	118
<b>Bibliographie</b>		<b>119</b>



# Introduction

Les alliages de magnésium suscitent un intérêt majeur pour de nombreuses industries. Les secteurs automobile et aéronautique seraient susceptibles de les utiliser de plus en plus au regard de leur gain de masse important (environ 33 % par rapport à l'aluminium et 75 % par rapport à l'acier) ce qui permettrait une réduction des coûts associés à la quantité de carburant utilisée et donc une réduction du dégagement de gaz à effet de serre. La faible densité des alliages de Mg intéresse également l'industrie de l'électronique pour la réalisation de châssis d'appareils portables (ordinateurs, appareils photos, téléphones) et le domaine médical pour la réalisation d'implants (la densité du Mg est proche de celle de l'os humain). Le Mg possède le meilleur ratio résistance mécanique/masse des métaux de structure. Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques, telles que la résistance à la fatigue ou la ductilité, a nécessité de nombreux développements pour produire des alliages de Mg capables de résister aux sollicitations propres à leurs usages. Actuellement, le principal frein à une plus large utilisation du Mg, en particulier dans le domaine du transport, demeure sa mauvaise tenue au feu et sa faible résistance à la corrosion.

L'ajout de terres rares comme éléments d'alliage a permis le développement de plusieurs nuances avec un point d'inflammation élevé. La société Magnesium Elektron (Manchester, UK) a, par exemple, récemment mis au point l'alliage Elektron<sup>®</sup> 43 (ou WE43C) dont le standard ASTM AMS4485 est disponible depuis décembre 2012. Les tests d'inflammabilité menés sur cet alliage ont permis la révision du standard de l'industrie aéronautique qui interdisait jusqu'à présent l'utilisation des alliages de magnésium à l'intérieur des cabines des avions commerciaux (*SAE International Aerospace Standard – AS8049*). L'autorisation des alliages contenant des terres rares par l'autorité de sûreté de l'aéronautique américaine (FAA) a relancé l'intérêt pour l'utilisation des alliages de magnésium dans la conception de pièces, comme, par exemple, les structures de siège. L'influence des terres rares sur les propriétés mécaniques a été étudiée mais les données relatives à la résistance à la corrosion d'alliages commerciaux contenant un mélange de plusieurs terres rares demeurent limitées.

L'utilisation d'alliages de Mg nécessite une protection contre la corrosion de manière à limiter la dégradation des pièces. Les systèmes de protection actuels reposent sur l'emploi d'espèces chromatisées à la fois dans la couche de traitement de surface et dans les primaires de peinture. Ces composés sont classés comme cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) et tendent à être supprimés par la directive européenne REACh (enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques).

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet SURFINNOV de l'IRT Saint-Exupéry pour répondre notamment aux besoins de la société Prodem du groupe Bonnans (façonniers du traitement de surface à Toulouse) et de la société Mapaéro (fabricant de peinture à Pamiers) de développer de nouveaux systèmes de protection des alliages de Mg efficaces et respectueux de l'environnement.

Pour cela, un traitement de surface sans chrome, développé par la société Prodem et des primaires de peinture non chromatisés développés par la société Mapaéro seront évalués pour comparer leurs performances à des systèmes de référence actuels chromatisés. Une part importante du travail a tout d'abord été consacrée à la caractérisation du comportement vis-à-vis de la corrosion de nuances commerciales d'alliages de Mg non protégées et de la détermination de leurs vitesses de corrosion. Pour ce faire, des mesures électrochimiques, et, en particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées, conjointement à des méthodes d'analyse de surface.

Ce manuscrit de thèse se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique. La corrosion des alliages de Mg sera tout d'abord introduite. Une attention particulière sera portée à l'état actuel des connaissances sur l'influence des terres rares vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Puis, les mécanismes de corrosion du Mg pur et les techniques actuelles de détermination de la vitesse de corrosion seront discutés. La dernière partie de ce chapitre traitera de l'influence de différents traitements de surface et primaires sur la résistance à la corrosion de la pièce traitée.

Les matériaux, conditions opératoires et techniques de caractérisations employés durant ce travail de recherche seront détaillés dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, la résistance à la corrosion d'alliages de magnésium contenant des terres rares sera comparée à celle de deux alliages magnésium-aluminium. Des mesures électrochimiques seront utilisées de manière à analyser le comportement en corrosion des alliages en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La spectroscopie d'impédance électrochimique sera utilisée conjointement à des mesures par microscopie à force atomique afin d'analyser le rôle des particules intermétalliques sur la corrosion des alliages. La vitesse de corrosion des alliages sera déterminée à partir des données issues des techniques électrochimiques et comparée aux valeurs obtenues par dosage de la quantité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  dissous.

Dans le quatrième chapitre, l'influence des terres rares sur la formation du film d'oxydes - hydroxydes, dans le cas de l'alliage WE43, sera suivie au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et comparé au Mg pur. La partie haute fréquence des diagrammes d'impédance sera analysée à l'aide des diagrammes de capacité complexe et du modèle en loi de puissance. Des mesures d'impédance dans le domaine anodique seront réalisées pour

caractériser la stabilité des films d'oxydes - hydroxydes. La spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol sera également utilisée pour déterminer la composition du film d'oxydes - hydroxydes dans le cas de l'alliage WE43.

Le dernier chapitre sera consacré à l'évaluation de systèmes de protection contre la corrosion pour l'alliage WE43. L'influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion sera tout d'abord analysée par comparaison entre les traitements de conversion chimique actuels et le traitement de "conversion électrolytique Prodem" (CEP) développé par la société Prodem. La morphologie et le comportement en corrosion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de la couche CEP sur l'alliage WE43 seront étudiés. Ensuite, l'influence de plusieurs revêtements organiques sans chromate sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 protégé par une couche CEP sera analysée en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique globale et locale. Enfin, des essais normalisés, qui correspondent aux exigences clés de l'industrie aéronautique, seront réalisés, notamment en présence de vernis, de manière à évaluer les performances d'un système complet de protection.

Des conclusions partielles figurent à la fin de chaque chapitre. Une conclusion générale rappelant les points importants de chaque chapitre et les perspectives figurent à la fin du manuscrit.



# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique

### Sommaire

---

1	La corrosion des alliages de magnésium . . . . .	<b>6</b>
1.1	Éléments d'addition . . . . .	7
1.2	Corrosion des alliages Mg-Al-Zn . . . . .	8
1.3	Corrosion des nuances d'alliages de magnésium à base de terres rares	10
1.3.1	Alliages Zn-RE-Zr : série ZE . . . . .	10
1.3.2	Alliages Mg-Y-RE-Zr : série WE . . . . .	11
1.3.3	Alliages Mg-RE-Gd-Zn-Zr : série EV . . . . .	12
2	La corrosion du magnésium pur . . . . .	<b>12</b>
2.1	Aspect cinétique : le " <i>negative difference effect</i> " (NDE) et méca- nismes réactionnels actuels . . . . .	13
2.1.1	Modèle basé sur l'existence d'un ion monovalent . . . . .	13
2.1.2	Modèle basé sur l'existence d'un film cathodique . . . . .	15
2.2	Film de produits de corrosion . . . . .	18
2.3	Détermination de la vitesse de corrosion . . . . .	19
3	Protection des alliages de magnésium . . . . .	<b>21</b>
3.1	Système de protection d'une pièce en alliage de Mg . . . . .	21
3.2	Traitement de surface des alliages de Mg . . . . .	22
3.2.1	Prétraitement et préparation de surface . . . . .	22
3.2.2	Traitement par conversion chimique . . . . .	24
3.2.3	Traitement électrolytique (anodisation) . . . . .	27
3.3	Revêtements organiques pour la protection des alliages de magnésium	30
4	Bilan . . . . .	<b>31</b>

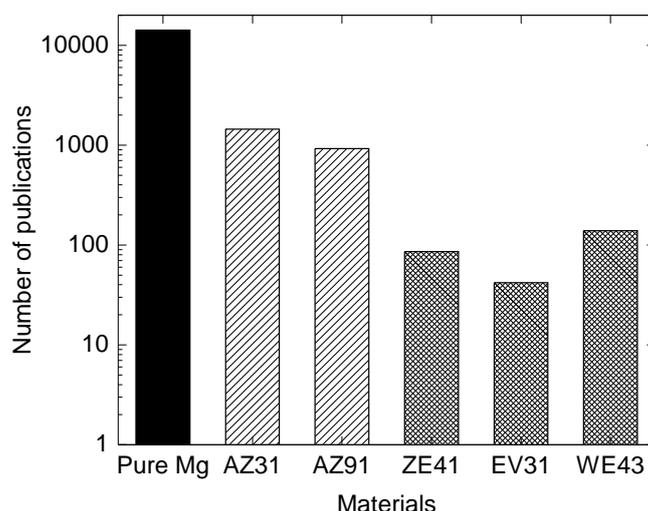
---

Ce premier chapitre sera tout d'abord consacré à une étude bibliographique de la corrosion du magnésium pur et de ses alliages. Une attention particulière sera donnée aux alliages contenant des terres rares qui vont constituer une partie importante de ce travail. Ensuite, les méthodes industrielles de protection anticorrosion, et notamment les traitements de surface des alliages de Mg, seront présentées.

## 1 La corrosion des alliages de magnésium

Des recherches intensives ont permis de mettre au point de nombreuses nuances d'alliages permettant, grâce à une palette d'éléments d'addition, de moduler les propriétés intrinsèques du métal pur. Ceci dans le but de modifier les propriétés mécaniques à froid et à chaud des alliages, mais aussi la tenue en fatigue, la résistance à la corrosion, le point d'inflammabilité et les propriétés de fonderie [1].

Les alliages de Mg les plus connus sont ceux de la famille Mg-Al-Zn, AZ31 et AZ91, par exemple. Développés plus récemment (fin des années 1980 pour la série WE), les alliages magnésium-terres rares (RE) ont été moins étudiés que les alliages de la famille Mg-Al-Zn. La figure I.1 permet de voir qu'il y a environ dix fois moins d'articles publiés sur les alliages de Mg riches en terres rares que sur les alliages AZ.



**FIGURE I.1** – Nombre de publications trouvées avec les mots clés : "*corrosion*", "*magnesium*" et le nom de l'alliage sur la base de données *Web of Science* (16/08/2017).

Dans cette partie, une synthèse bibliographique détaillant la corrosion des alliages de Mg sera présentée. La nomenclature utilisée pour la dénomination des alliages est

présentée en annexe A1. La plupart des alliages ont été considérés dans l'état thermique retrouvé habituellement sur des pièces industrielles. L'influence des éléments d'addition a été principalement discutée.

## 1.1 Éléments d'addition

- L'**aluminium** améliore la coulabilité pour les pièces de fonderie et les propriétés mécaniques du Mg grâce à la précipitation d'une phase intermétallique  $Mg_{17}Al_{12}$  (phase  $\beta$ ) qui permet un durcissement structural de l'alliage [2]. La phase  $Mg_{17}Al_{12}$  a un potentiel plus noble que la matrice, ce qui entraîne un couplage galvanique et donc la dissolution de la matrice. Song *et al.* ont montré qu'une augmentation de la teneur en aluminium dans la solution solide (matrice  $\alpha$ ) tendait à améliorer la tenue à la corrosion de l'alliage [3]. La plupart des alliages commerciaux Mg-Al contiennent au maximum 10 %<sub>m</sub> d'aluminium.
- Le **manganèse** est utilisé comme piège pour les impuretés de fer, il forme des particules intermétalliques de type Al-Mn-Fe en présence d'aluminium qui auront pour effet de diminuer le couplage galvanique avec le fer [4]. Cependant le rapport Al/Mn est un facteur important car une trop grande quantité de Mn conduit à la formation de phases de type Al-Mn ayant un potentiel cathodique élevé [2]. Il a été montré qu'un ajout de 0,2 %<sub>m</sub> constitue une quantité optimale [5].
- Le **zinc**, comme le manganèse est rarement l'élément d'addition majoritaire de l'alliage. Il améliore d'une part les propriétés de fonderie (coulée) [4], mais il a été montré d'autre part qu'il avait pour effet, dans le cas d'un alliage Mg-Al-Zn, d'augmenter le courant galvanique entre la matrice et la phase  $\beta$  [6]. Il augmente aussi les vitesses de corrosion en formant des micro-précipités dans le cas d'alliages de Mg contenant des terres rares [7].

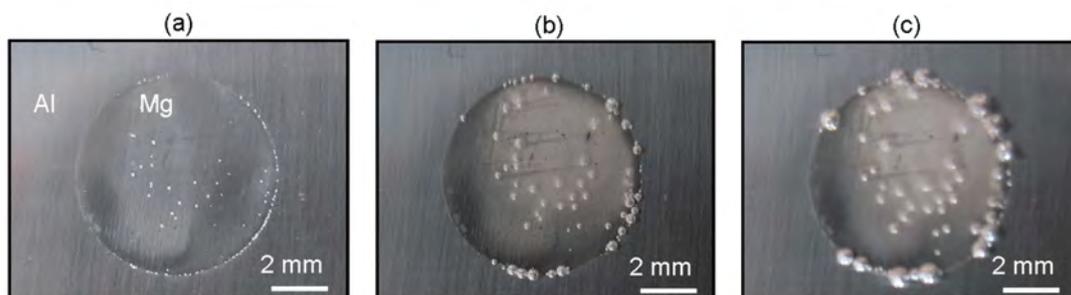
En dehors de ces éléments d'addition principaux, on retrouve d'autres éléments dans les alliages plus récents :

- L'**yttrium** améliore les propriétés mécaniques à haute température [69]. Certains auteurs affirment que l'yttrium ralentit la vitesse de réaction cathodique de dégagement de dihydrogène par rapport au Mg pur [8]. D'autres auteurs soulignent qu'il génère la formation de phases intermétalliques  $Mg_{24}Y_5$  qui augmentent la vitesse de corrosion [9]. Des ajouts en faible quantité (jusqu'à 0,1 %<sub>m</sub>) diminuent la vitesse de corrosion alors que des ajouts de l'ordre de 2 %<sub>m</sub> augmentent cette dernière de presque un ordre de grandeur [10, 11].

- Le **zirconium** améliore l'affinage des grains et permet d'éliminer les impuretés de fer pendant l'étape de fusion. Il est par contre incompatible avec Mn, Al et Si entre autres car il forme un composé stable à haute température avec ces derniers (exemple :  $Zr_2Zn$ ,  $Al_3Zr$ ) [12]. Ainsi, il est utilisé pour purifier les alliages lors de leur élaboration. Le zirconium est soluble avec le Mg jusqu'à 7 %<sub>m</sub> à 650 °C (0,2 %<sub>m</sub> à température ambiante) et ne forme pas de phases intermétalliques avec ce dernier [11, 12]. Gandel *et al.* ont étudié plusieurs alliages binaires Mg-Zr et ont conclu que l'addition de zirconium augmentait la vitesse de corrosion, qu'il soit en solution solide ou sous la forme de précipités [13]. Il a été également trouvé que l'addition de zirconium est à l'origine d'un décalage des valeurs de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers des valeurs plus négatives que celle du Mg pur [13].
- Le **néodyme** est connu pour former des composés intermétalliques de type  $Mg_3Nd$ , cathodiques par rapport à la matrice [14]. Arrabal *et al.* ont montré que l'addition de néodyme dans un alliage Mg-Al (AZ91E) diminuait le couplage galvanique entre les grains, modifiait leur morphologie et améliorait la stabilité de la couche de produits de corrosion (même si les auteurs n'ont trouvé aucune trace d'oxydes de néodyme dans cette dernière) [15]. Les auteurs ont aussi montré qu'au-delà de 0,5 %<sub>m</sub> l'addition de néodyme n'avait plus d'effet bénéfique significatif sur l'amélioration de la résistance à la corrosion.
- Le **gadolinium** a une grande solubilité dans le Mg (> 10 %<sub>m</sub>). Son rôle vis-à-vis de la résistance à la corrosion est toujours discuté [11]. Arrabal *et al.* ont toutefois mis en évidence que son ajout en faible quantité (< 1 %<sub>m</sub>) dans un alliage de type Mg-Al-Zn ou Mg-Al-Mn réduisait la vitesse de corrosion [16]. Les auteurs attribuent cet effet à une diminution de la fraction volumique des phases  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  et à une augmentation de la stabilité du film de produits de corrosion formé.

## 1.2 Corrosion des alliages Mg-Al-Zn

Il a été établi par plusieurs auteurs que la teneur en aluminium a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion, par couplage galvanique entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  qui possède un potentiel plus anodique d'environ 400 mV [17, 18]. Ainsi la corrosion est accélérée par la phase  $\beta$ , riche en Al [17], comme cela a pu être mis en évidence sur un couple modèle Mg-Al (Fig. I.2) [18]. La présence de bulles est associée à un dégagement de dihydrogène important qui traduit une corrosion importante. Il a été montré sur un alliage AZ91D que les zones où la concentration en aluminium était inférieure à 8 %<sub>m</sub> étaient des zones d'initiation de la corrosion [19]. Song *et al.* [20] ont mis en évidence (via des observations sur un alliage AZ91E) que la corrosion était plus importante au centre des grains qu'en bordure des joints de grains. Ceci peut être expliqué par le gradient de concentration en Al

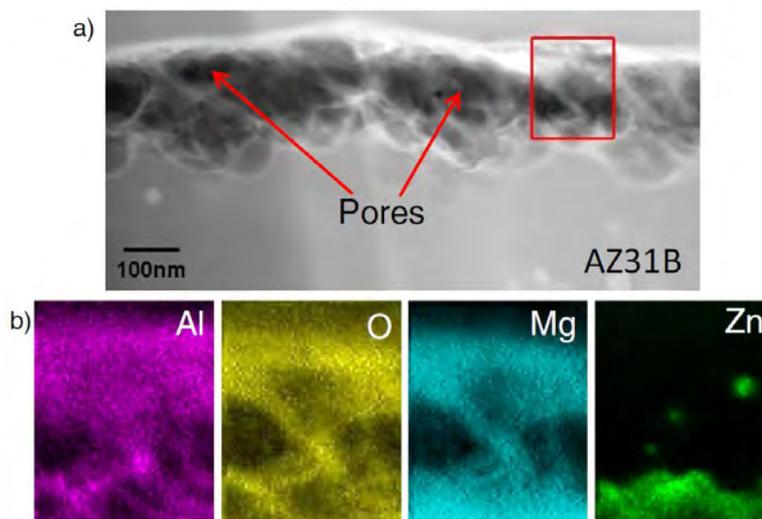


**FIGURE I.2** – Observations *in situ* du couple modèle Al-Mg après (a) 4 min, (b) 20 min, (c) 1 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-3}$  M [18].

dans la solution solide Mg-Al entre le centre et l'extérieur du grain [17]. Il a été montré que la phase  $\beta$ - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  pouvait avoir à la fois un rôle protecteur ou un effet négatif vis-à-vis de la corrosion de l'alliage. En effet, une distribution homogène et continue de grains de la phase  $\beta$  avec une fraction volumique importante et une taille de grains de la matrice également faible contribue plutôt à jouer un effet protecteur ("effet barrière") [21–23]. Au contraire, des grains plus gros et séparés les uns des autres semblent avoir un effet néfaste sur la corrosion. La phase  $\beta$  commence à apparaître pour des concentrations en aluminium supérieures à 3 %<sub>m</sub> en masse, de ce fait elle est présente en assez grande quantité dans la microstructure de l'AZ91, tandis que pour l'AZ31, l'aluminium est surtout présent sous forme de solution solide avec le magnésium dans la phase  $\alpha$  [24].

Song *et al.* ont mis en évidence la présence d'un film compact de type alumine présent sous le film d'oxydes de Mg pour des alliages de la série AZ [25]. Unocic *et al.* ont montré un enrichissement en Al dans la couche formée à la surface d'un alliage AZ31B exposé pendant 24 h dans de l'eau (Fig. I.3) [26]. De nature amorphe, cette couche semble apporter une certaine protection lorsque la composition en aluminium de l'alliage dépasse les 4 %<sub>m</sub> [27]. Pour ces teneurs, la couche de produits de corrosion est enrichie à hauteur de 35 %<sub>m</sub> en Al [27, 28]. Dans le cas de l'alliage AZ91, cet enrichissement conduit à une modification des diagrammes d'impédance pour des temps d'immersion supérieurs à 70 h en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M [29]. La présence d'une boucle capacitive supplémentaire à très basse fréquence a été attribuée à un enrichissement en aluminium de la couche d'oxyde.

De manière générale, il est admis que l'augmentation de la teneur en aluminium permet d'améliorer la tenue à la corrosion de l'alliage en stabilisant la couche de produits de corrosion [29, 30]. D'autres auteurs ont montré une résistance à la corrosion supérieure de l'AZ91D par rapport à celle de l'AZ31B par des mesures de perte de masse [31] ou de bruit électrochimique [32]. Toutefois, la littérature n'est pas unanime et certains auteurs ont obtenu des vitesses de corrosion plus faibles sur des alliages contenant moins d'aluminium (tel que l'AZ21) que sur l'AZ91 [25, 33].



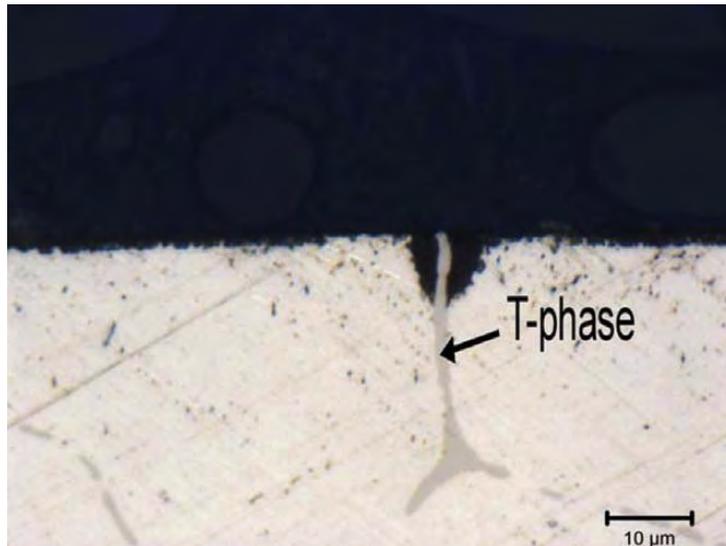
**FIGURE I.3** – (a) Image STEM (b) cartographie EDS de la couche de produits de corrosion (coupe transverse) formée à la surface d'un alliage AZ31B après 24 h d'immersion dans de l'eau désionisée [26].

Certains auteurs [6, 24, 34] s'accordent également sur l'importance de la concentration en ions carbonates dans le milieu qui tendent à favoriser la formation d'une couche intermédiaire de carbonates d'hydroxydes mixtes (aluminium et magnésium) dont l'influence sur la protection du substrat métallique demeure mal connue.

### 1.3 Corrosion des nuances d'alliages de magnésium à base de terres rares

#### 1.3.1 Alliages Zn-RE-Zr : série ZE

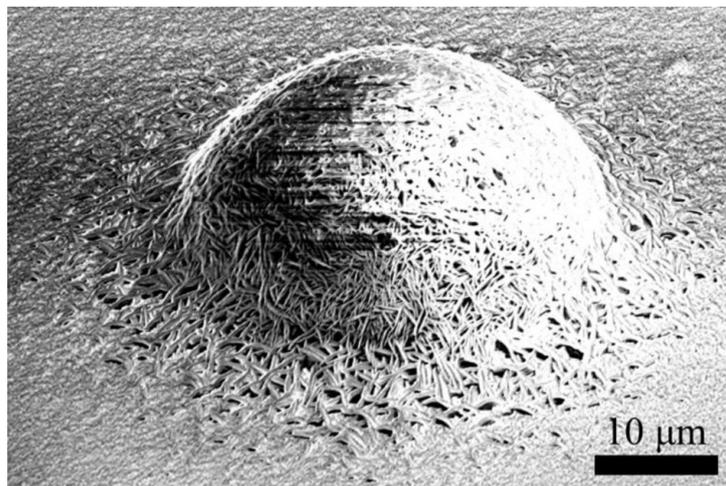
Neil *et al.* [35] ont étudié le rôle de la microstructure sur la corrosion d'un alliage de Mg ZE41 traité T5. Ils ont montré un fort couplage galvanique entre la matrice  $\alpha$  et des zones riches en Zr ou avec la phase intermétallique T riche en Zn et en terres rares ( $Mg_7Zn_3RE$ ) [35]. Les phases intermétalliques et les précipités jouent un rôle de cathode tandis que les éléments dissous (Zr) ne semblent pas avoir de rôle protecteur [36]. La figure I.4 illustre la consommation de la matrice après 18 h d'immersion en milieu NaCl. Des vitesses de corrosion environ treize fois plus élevées que celles du Mg pur ont été estimées par perte de masse et dégagement de dihydrogène en milieu NaCl 1 M [36].



**FIGURE I.4** – Micrographie optique (coupe transverse) de l'alliage ZE41 après 18 h d'immersion dans  $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  et élimination des produits de corrosion [35].

### 1.3.2 Alliages Mg-Y-RE-Zr : série WE

L'alliage WE43 présente une microstructure comprenant un grand nombre de particules microniques riches en Y ou en Zr ainsi qu'une phase intermétallique de type Mg-Nd-Y [37]. Après immersion en milieu NaCl, des dômes de produits de corrosion se forment, signe d'une importante activité, au niveau des particules riches en Zr [37, 38]. Les particules riches



**FIGURE I.5** – Image MEB du dôme formé au niveau d'une particule riche en Zr sur un alliage de Mg WE43 après 24 h d'immersion 3,5 %<sub>m</sub> NaCl [38].

en Y et la phase intermétallique Mg-Y-Nd semblent également avoir un comportement cathodique par rapport à la matrice. Des mesures par microscopie à sonde de Kelvin (SKPFM) ont toutefois montré des courants plus élevés dans le cas des particules riches en Zr [37, 39]. Par ailleurs, le film d'oxydes formé après immersion semble être plus protecteur

que pour le Mg pur [38, 40]. Des analyses par XPS et par spectrométrie de masse à ionisation secondaire par temps de vol (ToF-SIMS) ont montré un enrichissement de la couche d'oxydes en  $Y_2O_3$  et  $Y(OH)_3$  et, dans une moindre mesure, en  $MgH_2$ ,  $ZrO_2$  et  $Nd_2O_3$  pour un alliage WE43 après immersion en milieu  $Na_2SO_4$  0,5 M [8]. Ce film semble protéger l'alliage, quel que soit le milieu considéré. En effet, un comportement similaire a été observé par SIE dans un milieu NaCl ou  $Na_2SO_4$  [41]. Il est à noter toutefois qu'une étude récente a mis en évidence, grâce à des mesures SKPFM, le comportement anodique de phases intermétalliques riches en Y, Nd et Gd dans un alliage de type EW75. Ce type de comportement va cependant à l'encontre de la réactivité cathodique des phases riches en terres rares, vis-à-vis du Mg, constatée dans la littérature (c.f. section 1.1).

### 1.3.3 Alliages Mg-RE-Gd-Zn-Zr : série EV

Lyon *et al.* ont comparé la résistance à la corrosion d'un alliage de type ZE41 avec un alliage de type EV31A (Elektron 21) notamment par des tests d'exposition au brouillard salin selon la norme ASTM B117 [7]. La dégradation a été estimée 30 fois supérieure sur l'alliage ZE41 riche en zinc. Il semble que la vitesse de corrosion de cet alliage soit par contre supérieure à celle d'un alliage WE43 ou AZ91E [42]. Le film formé à la surface de cet alliage a été déterminé par SIE comme moins protecteur que pour un alliage de type WE43 [43].

La littérature semble unanime sur le rôle cathodique des particules intermétalliques et des précipités par rapport à la matrice des alliages de Mg. Concernant les terres rares, il semblerait que l'ajout en petite quantité d'yttrium, de néodyme ou de gadolinium soit également bénéfique. La complexité de la composition des alliages commerciaux, la diversité des milieux d'étude et des techniques utilisées rend la comparaison des matériaux difficile.

## 2 La corrosion du magnésium pur

De nombreuses études ont été menées depuis les années 1920 sur la corrosion du Mg. On peut, par exemple, citer un rapport de Boyer datant de 1926 ("*National Advisory Committee for Aeronautics*" (NACA)) s'intéressant à la corrosion du Mg et de ses alliages [44]. Ce rapport indique notamment que le potentiel du Mg est fortement négatif et qu'une libération d'hydrogène est constatée jusqu'à l'apparition d'un film de produits de corrosion ayant pour effet de diminuer le potentiel d'électrode du métal. Ces premières observations ont été, par la suite, largement complétées et plusieurs modèles des mécanismes de corrosion

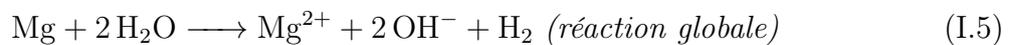
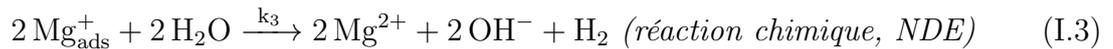
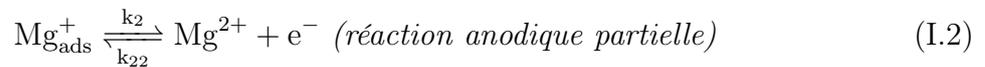
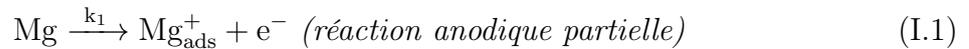
du Mg ont été développés dont certains sont toujours discutés. Le but de ce paragraphe est de résumer certaines avancées majeures sur la compréhension des phénomènes prenant part aux mécanismes de corrosion.

## 2.1 Aspect cinétique : le "*negative difference effect*" (NDE) et mécanismes réactionnels actuels

Un phénomène connu sous le nom de "*Negative Difference Effect* (NDE)" est observé pour la corrosion du Mg pur. Ce phénomène se caractérise par une augmentation du dégagement d'hydrogène ainsi que par une vitesse de dissolution anormalement élevée lors d'une polarisation anodique du métal pur [45]. Ces constatations expérimentales ont permis l'émergence de plusieurs propositions de mécanismes permettant d'expliquer le comportement du Mg pur.

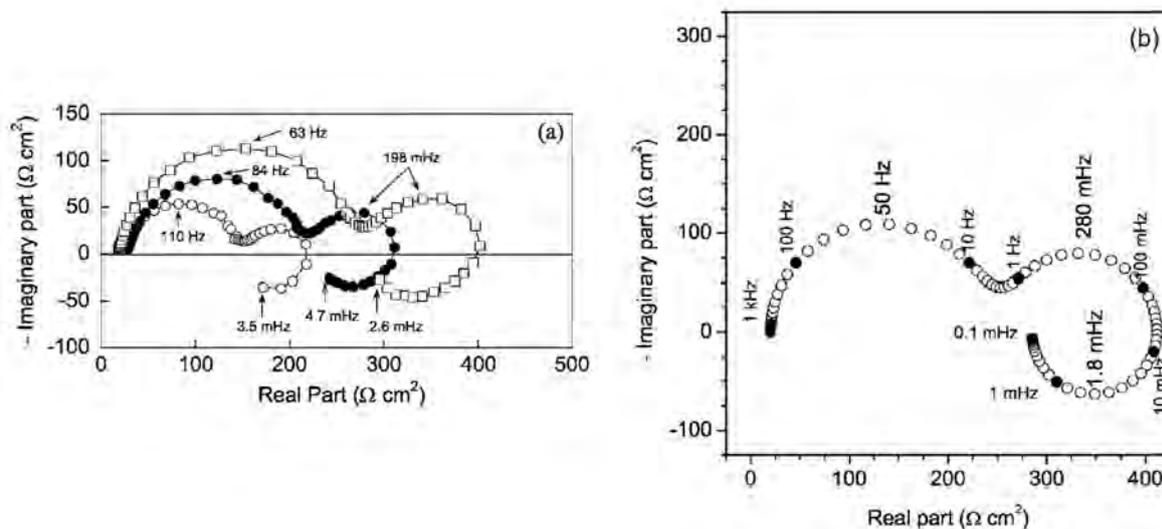
### 2.1.1 Modèle basé sur l'existence d'un ion monovalent

Song *et al.* [46] ont proposé un modèle basé sur l'existence d'un intermédiaire réactionnel monovalent de type  $\text{Mg}^+$ . Baril *et al.* [47] ont ensuite proposé un mécanisme dans lequel l'ion monovalent  $\text{Mg}^+$ , provenant de l'oxydation du Mg, est adsorbé à la surface de l'électrode (Eq. I.1). Cette espèce ( $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$ ) peut ensuite s'oxyder en  $\text{Mg}^{2+}$  (Eq. I.2) ou bien permettre le dégagement de dihydrogène par réaction chimique avec l'eau (Eq. I.3). Pour des valeurs de surtension cathodique par rapport au potentiel de corrosion, le dégagement d'hydrogène peut également se produire suivant la réaction de réduction de l'eau (Eq. I.4). Ainsi la réaction globale I.5 peut être décomposée suivant les réactions suivantes :





Les auteurs ont obtenu une bonne corrélation entre les diagrammes d'impédance expérimentaux (Fig. I.6a) et ceux calculés et simulés (Fig. I.6b) en prenant en considération que l'espèce  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  suit l'isotherme de Langmuir et que les constantes cinétiques des réactions électrochimiques suivent les lois de Tafel.

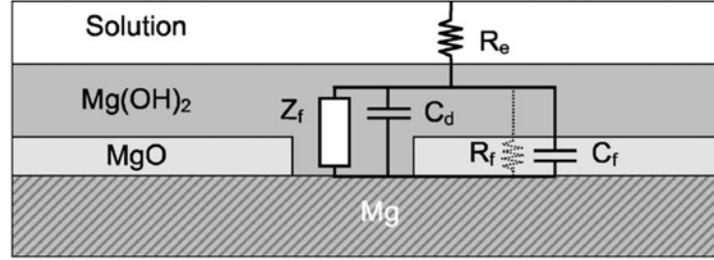


**FIGURE I.6** – (a) Diagrammes d'impédance pour le Mg pur obtenus expérimentalement après (○) 1,5 h, (●) 21 h ou (□) 32 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. (b) Diagramme simulé en utilisant le modèle cinétique proposé par Baril *et al.* [47].

Le circuit équivalent donné sur la figure I.7 permet une représentation schématique de l'interface magnésium-électrolyte, en accord avec le modèle cinétique [47] où  $R_e$  est la résistance d'électrolyte,  $Z_f$  est l'impédance faradique en parallèle avec la capacité de double couche,  $C_d$ .  $R_f$  et  $C_f$ , sont la résistance et la capacité du film d'oxyde (MgO) respectivement.  $R_f$  est supposé très grand devant  $Z_f$  et  $C_d$  grand devant devant  $C_f$ .

En milieu aqueux, le pH de la solution augmente et se stabilise autour d'une valeur de 10 après 2 h d'immersion, en accord avec le mécanisme proposé (Eq. I.3) [48]. Selon le modèle décrit ci-dessus, la production d'ions de type  $\text{Mg}^+$  et la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène se déroulent préférentiellement à l'interface au niveau des zones non recouvertes par le film (existence d'un film de produits de corrosion partiellement protecteur (Eqs. I.6 et I.7) [46, 47, 49–52]). On assiste ensuite à une production chimique d'hydrogène, d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  et hydroxyde, qui augmente de façon concomitante avec la surtension appliquée. Ainsi, ce modèle permet d'expliquer le NDE observé expérimentalement.

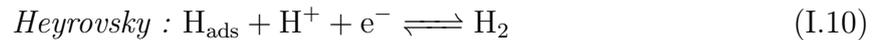
Il est important de souligner que l'existence de l'espèce  $\text{Mg}^+$  dans les réactions entre le Mg et l'eau est toujours débattue et aucune preuve expérimentale de son existence n'a été



**FIGURE I.7** – Représentation schématique et circuit équivalent proposé pour modéliser l’interface magnésium-électrolyte [47].

donnée à ce jour [53]. L’existence de l’ion monovalent ( $\text{Mg}^+$ ) avait été d’abord mise en évidence par Petty *et al.* [54]. Plus récemment Samaniego *et al.* ont reproduit l’expérience de Petty *et al.* en s’appuyant sur des techniques de spectroscopie Raman *in situ* mais sans arriver aux mêmes conclusions [55]. Les auteurs montrent la présence d’autres agents réducteurs en solution, ce qui invaliderait les conclusions de l’article original de Petty *et al.*

On peut mentionner ici des travaux récents qui modélisent l’interface magnésium-électrolyte en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [56, 57]. Il a été ainsi montré que la réaction cathodique de réduction de l’eau est favorisée selon un mécanisme de type Volmer-Heyrovsky (Eq. I.8 et I.10), plutôt que par un mécanisme de type Volmer-Tafel (Eq. I.8 et I.9), cette réaction serait également favorisée en présence d’espèce  $\text{OH}_{\text{ads}}$ .



Cette approche théorique peut être prometteuse pour la mise en évidence de l’espèce  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$ , qui n’a jusqu’à présent jamais été reportée expérimentalement.

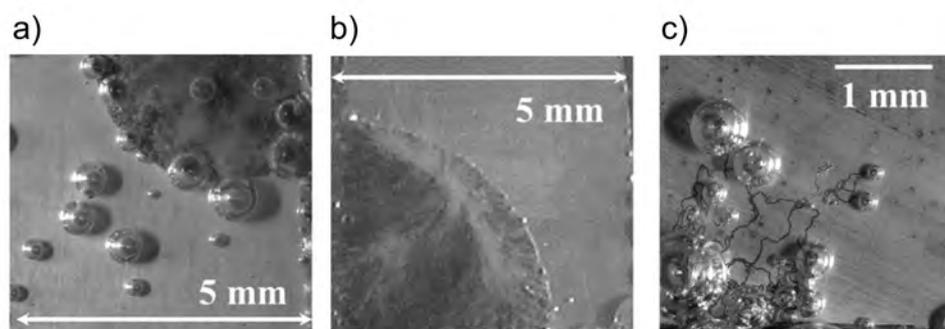
### 2.1.2 Modèle basé sur l’existence d’un film cathodique

Récemment plusieurs auteurs ont proposé d’expliquer le NDE par l’existence d’un film de produits de corrosion ayant un rôle cathodique vis-à-vis des zones non recouvertes,

souvent appelé "*dark corrosion film*" [58]. Ce film formé durant une immersion dans un électrolyte serait à l'origine d'un dégagement plus important de dihydrogène, associé à une plus grande vitesse de corrosion (NDE) [59]. Ce modèle repose sur l'existence d'un film de produit de corrosion actif et d'impuretés qui seraient le siège de la réaction cathodique.

Plusieurs auteurs ont noté une activité cathodique plus importante sur des échantillons de Mg pur préalablement polarisé anodiquement et recouvert d'un film de produits de corrosion que sur des échantillons n'ayant pas subi ce traitement [60–62].

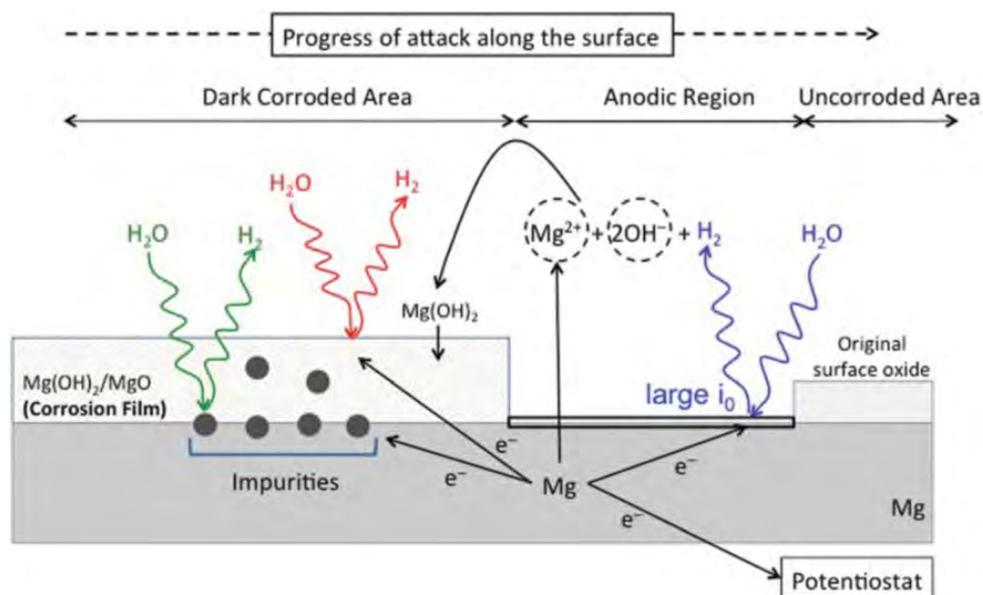
Williams *et al.* ont montré, en utilisant une technique à sonde de courant vibrante ou *scanning vibrating electrode technique* (SVET), que l'activité cathodique était localisée à l'interface entre le film de produits de corrosion, la région non recouverte par ce dernier et l'électrolyte [63]. Les courants cathodiques mesurés sont dix fois plus importants pour un échantillon de Mg contenant 280 ppm d'impuretés de Fe que pour un échantillon ayant un taux inférieur à 80 ppm. Il a été montré par ces auteurs que la concentration en impuretés de fer et la concentration de l'électrolyte (NaCl) influent sur la morphologie du film de produits de corrosion. Pour des valeurs élevées de concentration en NaCl, une forme de disque est observée tandis que pour des valeurs plus faibles, une propagation de type corrosion filiforme est reportée (Fig. I.8). Le dégagement de dihydrogène est corrélé à



**FIGURE I.8** – Photographies *in situ* de la surface d'une électrode de Mg pur (99,9%, 280 ppm Fe) maintenue pendant 40 min à pH = 6,5 dans une solution de NaCl (a) 1 M, (b) 0,1 M, (c)  $10^{-2}$  M [63].

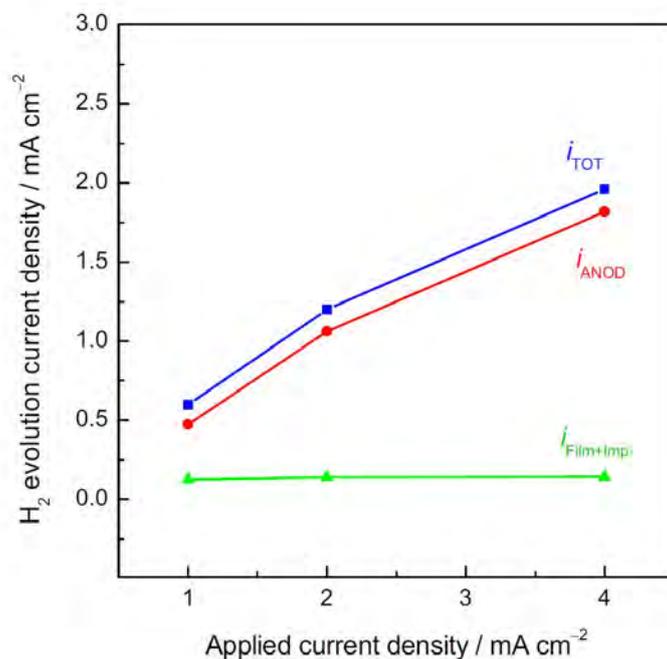
une augmentation de la polarisation anodique mais ne semble pas l'être avec la quantité de produits de corrosion [59]. Un enrichissement du film avec des particules métalliques d'impuretés (souvent du Fe) a souvent été proposé comme explication de son activité cathodique importante. Récemment, Cain *et al.* ont mis en évidence cet enrichissement en utilisant la technique *Rutherford backscattering spectrometry* [64]. Frankel *et al.* distinguent trois sources de dégagement d'hydrogène ( $HE_{total}$ ) qui proviennent du film de produits de corrosion ( $HE_{film}$ ), des impuretés ( $HE_{impurities}$ ) ou des sites anodiques (Mg non recouvert) ( $HE_{anode}$ ) comme l'indique l'équation I.11 et schématisé sur la figure I.9 [58].

$$HE_{total} = HE_{anode} + HE_{film} + HE_{impurities} \quad (\text{I.11})$$



**FIGURE I.9** – Représentation schématique du modèle du film cathodique activé montrant les trois sources de dégagement de dihydrogène selon l'équation I.11 [58].

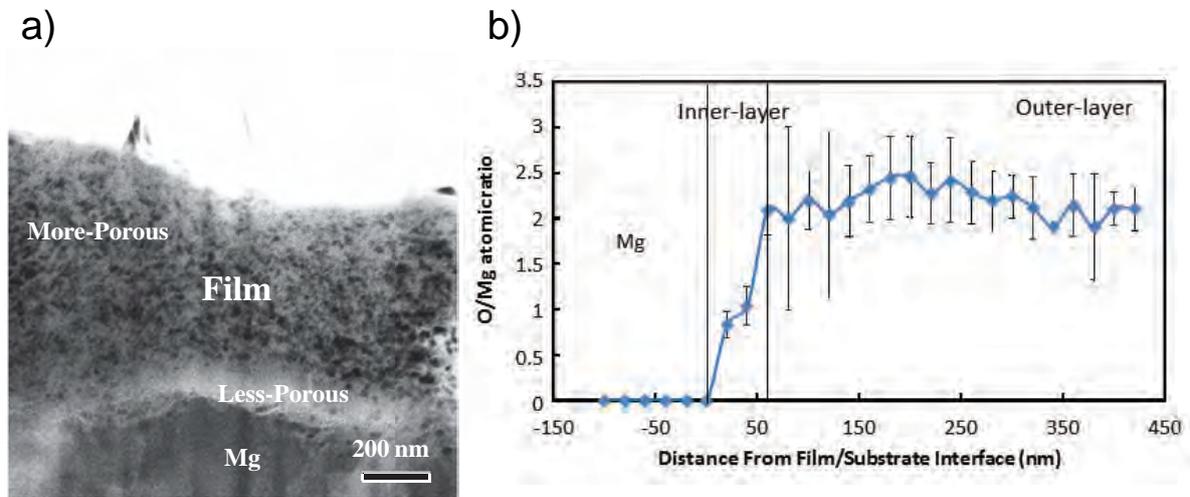
Toutefois, il a été récemment montré que l'enrichissement du film en impuretés ne pouvait pas, à lui seul, expliquer le NDE [65, 66]. Fajardo *et al.* ont montré sur un échantillon de Mg ultra pur (99.9999% Mg) que le film et les impuretés qui y sont piégés ne participaient qu'à une part minime du NDE comme le montre la figure I.10 [67, 68]. Les auteurs ont calculé le courant provenant des zones corrodées à partir du dégagement de dihydrogène total et du tracé des courbes courant-tension préalablement acquises sur des échantillons polarisés [67]. Il est ainsi visible sur la figure I.10 que le NDE est associé en majorité à une réaction anodique localisée au niveau des zones non recouvertes. En effet, seulement une part minoritaire du courant total est attribuée à une réactivité liée aux impuretés ou au film. De plus, Fajardo *et al.* ont mis en évidence le phénomène sur un échantillon presque exempt d'impuretés ( $\sim 1$  ppm) [67, 68].



**FIGURE I.10** – Évolution du dégagement de dihydrogène (rapporté en densité de courant) avec la polarisation galvanostatique appliquée ( $i_{TOT}$ ) et contribution calculée du dégagement de dihydrogène provenant des zones non recouvertes ( $i_{ANOD}$ ) ou recouvertes ( $i_{Film+Imp}$ ) par un film de produits de corrosion [68]

## 2.2 Film de produits de corrosion

Récemment, Taheri *et al.* ont étudié par TEM, EDS et par microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) un échantillon de Mg ultra-pur préalablement immergé 24 heures dans une solution de NaCl à 0,01M [69]. Les auteurs ont mis en évidence que le film était constitué d'une fine couche de MgO partiellement hydratée, formée par contact avec l'air après la phase de polissage, directement en contact avec le substrat métallique. Une couche mixte MgO-Mg(OH)<sub>2</sub> plus épaisse et plus poreuse se forme au-dessus de la couche d'oxyde primaire, cette couche semble se former par réaction de la couche d'oxyde avec l'eau. Les analyses par EDS ont mis en évidence la présence d'ions chlorure dans la porosité du film extérieur. La figure I.11a montre la morphologie du film. Son épaisseur totale est estimée entre 350 et 700 nm d'après Taheri *et al.* et l'épaisseur de la couche interne de MgO est de 3-5 nm, plus mince que les valeurs reportées (20-40 nm) précédemment par Nordlien *et al.* [70]. L'évolution du ratio O/Mg (Fig. I.11b) permet de mettre en évidence une zone de quelques dizaines de nanomètres avec un ratio proche de 1 en contact avec le métal puis une couche avec un ratio proche de 2 (Mg(OH)<sub>2</sub>) sur le dessus.



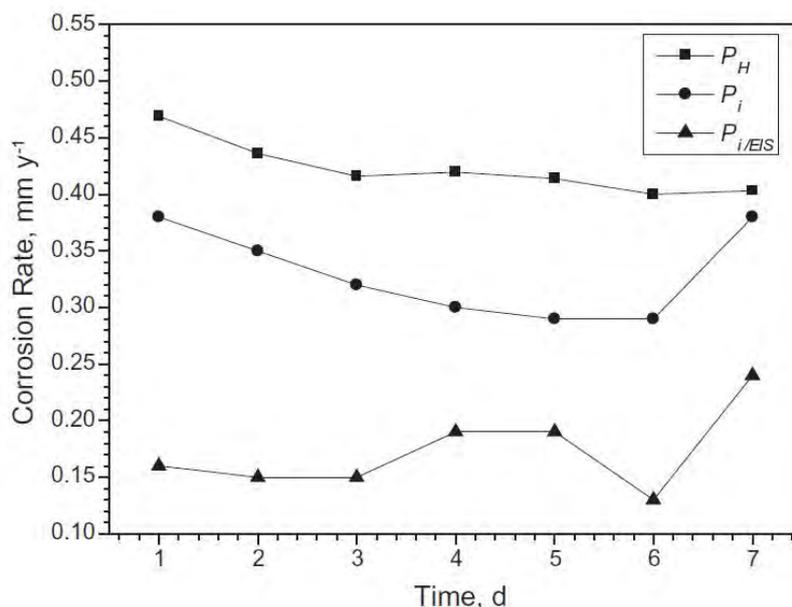
**FIGURE I.11** – (a) Image STEM (b) ratio O/Mg en fonction de la distance par rapport à l'interface Mg/ film de produits de corrosion après 24 h d'immersion dans NaCl 0,01 M  $E_{corr}$  [69].

Brady *et al.* ont récemment étudié la formation du film de produits de corrosion sur des alliages de Mg par diffraction des neutrons aux petits angles [71]. Ils ont montré qu'une immersion dans une solution concentrée 5% en NaCl conduit à la formation d'un film poreux de  $Mg(OH)_2$  qui présente une grande surface spécifique, estimée  $4\text{--}40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  par une analyse suivant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).

### 2.3 Détermination de la vitesse de corrosion

Les vitesses de corrosion du Mg pur (et de ses alliages) peuvent être déterminées par perte de masse, par dosage des ions  $Mg^{2+}$  en solution, par mesure de la quantité d' $H_2$  dégagée ou par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et SIE) [53]. L'existence de plusieurs réactions, en particulier dans le domaine anodique (oxydation possible en deux étapes, présence d'un film protecteur), complique la détermination des coefficients de Tafel et rend difficile la détermination des vitesses de corrosion par la loi de Stern-Geary [72, 73]. Par ailleurs, la présence de la réaction chimique à l'origine du NDE (Eq. I.3) est l'origine d'une sous-estimation des vitesses de corrosion déterminées par des mesures électrochimiques [72, 74–76]. Qiao *et al.* ont étudié la résistance à la corrosion de Mg de haute pureté en milieu NaCl 3,5 % saturé en  $Mg(OH)_2$  [76]. Les vitesses instantanées, déterminées par dégagement de dihydrogène ( $P_H$ ), par une exploitation graphique des courbes de polarisation ( $P_i$ ) ou à l'aide des mesures de SIE ( $P_{i,EIS}$ ) sont reportées sur la

figure I.12. Les auteurs ont montré que les vitesses de corrosion estimées par électrochimie sont toujours inférieures à celles déterminées par dégagement de  $H_2$ .



**FIGURE I.12** – Vitesses de corrosion instantanées déterminées par dégagement de dihydrogène ( $P_H$ ), par une exploitation graphique des courbes de polarisation ( $P_i$ ) ou à l'aide des mesures de SIE ( $P_{i,EIS}$ ) pour du Mg de haute pureté en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl 3,5 % saturé en  $Mg(OH)_2$  [76].

Plusieurs auteurs indiquent que l'utilisation de la résistance de polarisation  $R_P$  est préférable à l'utilisation de la résistance de transfert de charge  $R_T$  dans l'équation de Stern-Geary et conduit à une bonne corrélation entre toutes les méthodes de détermination de la vitesse de corrosion détaillées plus haut [77–79]. Cependant, ces auteurs ont recours à un modèle pour estimer les valeurs de  $R_P$ , qui pourraient ainsi être sous-estimées (dispersion importante des points à basse fréquence) et conduire à une mauvaise estimation des vitesses de corrosion.

Par ailleurs, Silverman a précisé que dans le cas de systèmes qui présentent une boucle inductive due à la présence d'espèce adsorbées, l'utilisation de  $R_T$  dans l'équation de Stern-Geary était recommandée [80].

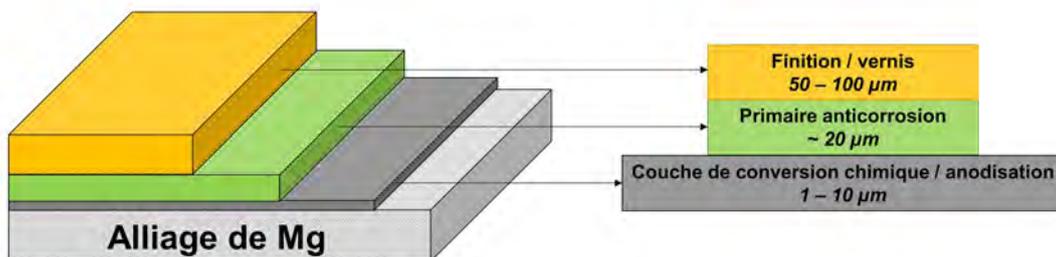
Ainsi, une attention particulière devra être portée lors de l'utilisation des méthodes électrochimiques pour mesurer les vitesses de corrosion des alliages de Mg. Ces mesures devront être complétées par au moins une méthode non-électrochimique, permettant de vérifier les résultats.

### 3 Protection des alliages de magnésium

Dans cette partie différentes méthodes de protection des alliages de Mg vis-à-vis de la corrosion seront présentées. Nous détaillerons avec plus d'attention les méthodes telles que l'anodisation ou la conversion chimique car ces techniques représentent les solutions les plus utilisées actuellement dans l'industrie et en particulier, dans le domaine aéronautique. Quelques éléments bibliographiques sur la mise en œuvre de ces procédés seront donnés de manière à mieux les appréhender. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre l'impact du système de protection sur la résistance des alliages à la corrosion.

#### 3.1 Système de protection d'une pièce en alliage de Mg

Les alliages de Mg, y compris de nouvelle génération, n'offrent pas, seuls, une résistance à la corrosion suffisante pour une application dans l'industrie aéronautique ou automobile [3]. L'absence d'un oxyde naturellement protecteur comme sur Al ou Ti impose l'utilisation d'un système de protection efficace, en particulier lorsque les pièces sont exposées à des milieux agressifs. Il est d'usage d'utiliser un schéma de protection reposant sur l'utilisation de plusieurs couches organiques et inorganiques de manière à protéger efficacement l'alliage (Fig. I.13) [81].



**FIGURE I.13** – Schéma de protection classique d'une pièce de structure aéronautique en alliage de Mg [81].

La première couche en contact avec le substrat peut être obtenue classiquement par des procédés en voie humide de conversion chimique ou d'anodisation (conversion électrochimique). Cette couche a pour rôle d'assurer une certaine résistance à la corrosion et une bonne adhérence avec la couche supérieure. Plusieurs couches successives, généralement organiques, sont ensuite appliquées :

- Une première couche de peinture, appelée "primaire" (d'une épaisseur d'environ 20 µm) va avoir pour rôle d'assurer une protection active contre la corrosion et devra également avoir une bonne adhésion avec la couche de conversion ou d'anodisation.

- La ou les couches de finition (vernis par exemple) vont avoir pour rôle de donner les critères esthétiques requis au système mais peuvent également assurer d'autres fonctions importantes comme la résistance à la rayure ou aux rayonnements UV, par exemple.

La formulation des traitements de surface et des primaires repose sur l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion permettant d'assurer une protection active du substrat. Un des plus utilisés est le chromate de strontium, connu pour protéger efficacement l'aluminium de la corrosion, par exemple [82]. Une faible quantité de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  diminue également la corrosion du Mg pur en milieu NaCl [83]. Cependant ce produit chimique est classé cancérogène, mutagène et reprotoxique (CMR). Son usage est donc encadré par la réglementation européenne REACh avec des contraintes lourdes liées à sa toxicité. Ainsi, beaucoup d'équipes de recherche se sont intéressées à la recherche d'inhibiteurs performants ayant une toxicité moindre [84, 85].

## 3.2 Traitement de surface des alliages de Mg

Les traitements de surface doivent présenter les caractéristiques suivantes [86] :

- être uniformes,
- avoir une bonne adhérence avec le substrat,
- permettre une bonne adhésion du primaire (promoteur d'adhésion),
- être dense (former une couche "barrière"),
- être si possible auto-réparateur, pour garantir une protection en cas de rayure.

Le comportement mécanique de la pièce (tenue en fatigue, par exemple) doit également être affecté le moins possible par la couche de traitement de surface.

Il existe actuellement une grande variété de technologies de traitements de surface à différents niveaux de maturité, de coûts, de contraintes d'utilisation liées à l'impact environnemental et de niveaux de protection apportée. Parmi les solutions existantes, la conversion chimique et les techniques d'anodisation seront développées plus en détail au regard de leur disponibilité actuelle sur le marché, de leurs performances et de leur facilité de mise en œuvre.

### 3.2.1 Prétraitement et préparation de surface

La majorité des traitements de surface nécessite un prétraitement de manière à obtenir un état de surface compatible avec l'application ultérieure du traitement. D'un point de

vue industriel, le prétraitement permet d'éliminer les résidus de graisse, de produits de fabrication (démoulant) ou de particules provenant de l'usinage des pièces par exemple. Cette étape permet aussi d'éliminer la couche d'oxyde et d'hydroxyde naturellement formée sur le matériau et d'éliminer aussi une partie des impuretés métalliques qui se trouvent généralement concentrées à la surface du matériau [87]. Tout d'abord, un dégraissage de la surface est réalisé à l'aide de solvants organiques comme l'acétone, l'hexane, l'isopropanol, les méthyles éthylyles cétones ou bien un mélange aqueux de bases telles que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  et un surfactant dans l'eau [87]. Les dégraissants commerciaux contiennent généralement une base, des tensioactifs, des agents complexants ainsi que différents additifs et parfois des inhibiteurs de corrosion.

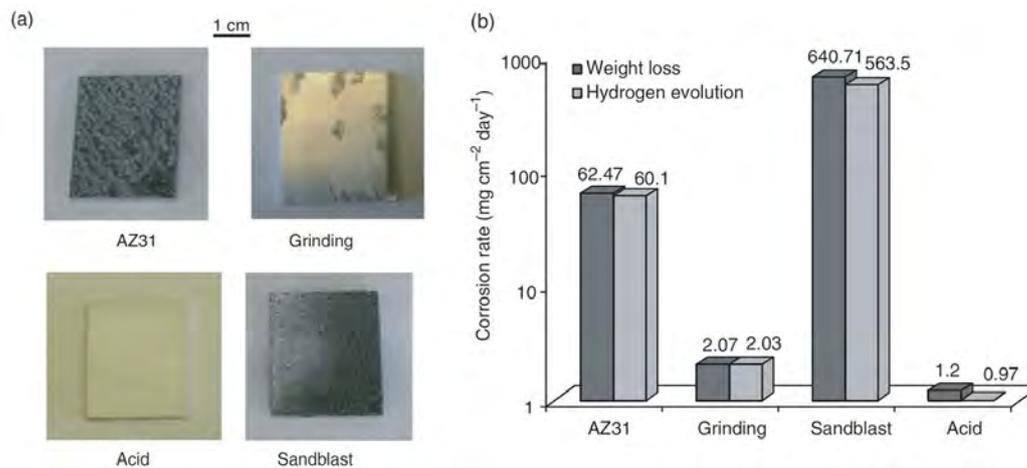
Une ou plusieurs étapes de décapage de la surface sont nécessaires avant de procéder à l'étape de traitement de surface. On distingue les méthodes de décapage mécanique (ponçage, polissage, sablage, grenailage) des méthodes de décapage chimique (généralement réalisées dans des bains d'acide). Song *et al.* ont déterminé que l'étape de ponçage permet d'améliorer la résistance à la corrosion d'un alliage AZ31, probablement en réduisant les impuretés de fer, concentrées en surface [30]. Toutefois le grenailage conduit quant à lui à l'enrichissement en particules de fer (lié à une contamination par les billes de grenailage) et aboutit à la création de micro-piles qui diminuent la résistance à la corrosion [30].

La réaction de dissolution du Mg est favorisée en milieu acide. Le décapage chimique peut donc être réalisé dans des acides organiques (acétique, oxalique ou citrique) ou inorganiques (fluorhydrique, chromique, nitrique, sulfurique) [87, 88]. Des étapes d'immersion dans des solutions alcalines permettent aussi de dissoudre les phases  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  présentes à la surface d'un alliage de la série AZ [89]. L'acide fluorhydrique et l'acide acétique semblent diminuer la vitesse de corrosion d'un alliage AZ31 par rapport à d'autres acides ou à l'alliage non traité [90]. Industriellement l'acide nitrique est très souvent utilisé car il permet un décapage efficace tout en étant un des moins contraignants au niveau des conditions d'opérations. Song *et al.* ont établi une échelle de la résistance à la corrosion (vitesses de corrosion mesurées par perte de masse ou dégagement d'hydrogène) dans un milieu NaCl d'un alliage AZ31 ayant subi différents prétraitements (Fig. I.14.b) [91].

Ces auteurs ont établi le classement suivant (par ordre décroissant de résistance à la corrosion) :

décapage chimique (*acid pickling*) > ponçage (*grinding*) » sans traitement (AZ31) > sablage (*sandblasting*) [91].

Ces vitesses de corrosion ont été corrélées avec les observations visuelles de l'échantillon (Fig. I.14.a) et montrent bien une attaque plus importante de l'échantillon ayant subi un prétraitement de type sablage (*sandblasting*) ou aucun prétraitement (AZ31).



**FIGURE I.14** – a) Apparence de la surface d'échantillons d'AZ31 ayant subi différents prétraitements après immersion pendant 1 h dans une solution à 5% NaCl b) Vitesses de corrosion associées aux différents échantillons calculées par des mesures de perte de masse et de dégagement d'hydrogène [91].

### 3.2.2 Traitement par conversion chimique

Les traitements de conversion chimique reposent sur l'addition de réactifs chimiques qui vont modifier la concentration en ions métalliques et le pH à l'interface métal/solution. Cette modification va entraîner la précipitation d'espèces ajoutées à la solution de traitement qui vont donc se lier au substrat et former une couche plus ou moins dense et homogène [92]. Ces traitements sont faciles à mettre en œuvre et peu onéreux, mais la qualité du traitement dépend fortement du prétraitement et de la composition de la solution de conversion. Les traitements les plus connus et les plus étudiés sont les traitements à base de chromate, de phosphate-permanganate, de fluorure, de stannate et de terres rares. Ces solutions seront détaillées ci-après.

#### 3.2.2.1 Traitements à base de chromates ou d'acide fluorhydrique

Les traitements de conversion à base de chromates sont reconnus pour avoir le meilleur effet protecteur vis-à-vis de la protection contre la corrosion et pour être bons promoteurs d'adhérence [86, 93, 94]. La présence d'une couche dense d'hydroxydes de Cr(+III) et de Mg(+II) obtenue par dissolution/précipitation d'un sel de Cr(+VI) est responsable de la protection du métal [86]. Même si le mécanisme est toujours mal connu, une étude récente a montré que les oxydes et hydroxydes de Cr(+III) contribuent à la passivation de l'alliage EV31 et que des ions Cr(+VI) « piégés » dans la couche empêchent l'adsorption des ions agressifs comme les chlorures, donnant également un caractère « auto-protecteur » au revêtement [93].

On peut citer le "mordançage" comme exemple d'utilisation de chromates dans un bain commercial. Dans ce procédé, toujours utilisé industriellement, la pièce est d'abord dégraissée puis décapée à l'aide d'un ou plusieurs bains contenant les acides suivants : acide chromique, acide nitrique et acide fluorhydrique. La pièce est ensuite immergée dans le bain de mordançage composé d'une solution aqueuse de bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) et d'alun de chrome ( $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ).

Les fluorures ont aussi été imaginés comme bain de traitement, en plus de leur utilisation comme prétraitement. Des résultats encourageants ont montré qu'il était possible de former une couche de fluorure de Mg sur des alliages de magnésium, mais ce procédé nécessite de grandes quantités d'acide fluorhydrique dont l'utilisation nécessite des installations contraignantes [94].

Les traitements à base de composés fluorés ou contenant des ions Cr(+VI) classés CMR visent toutefois à être interdits par la réglementation REACH et sont cités ici à titre de référence.

### 3.2.2.2 Traitements à base de phosphates-permanganates, de stannates ou de zirconates

De très nombreuses recherches ont été menées sur des solutions de remplacement aux traitements à base d'acide fluorhydrique et de chromates, dangereux pour l'homme et l'environnement. Les traitements à base de phosphate-permanganate sont cités comme ayant le même effet protecteur que les traitements à base de chromates sur un alliage WE43 [86]. Les phosphates ont été très étudiés, ils sont souvent utilisés avec des composés à base de Zn, Mn ou Ca de manière à diminuer la solubilité de l'espèce précipitée et jouer le rôle d'agents oxydants (de manière similaire aux chromates). Les ions permanganate  $MnO_4^-$  permettent de former des oxydes insolubles, co-précipités avec les phosphates. On peut également citer la solution commerciale, Bonderite MN-T 160/161, commercialisée par Henkel et basée sur l'action conjuguée des ions permanganate et zirconium.

Les stannates constituent une autre voie de traitement par conversion chimique, ils permettent le dopage de la couche poreuse de  $Mg(OH)_2$  par des oxydes d'étain ( $SnO_2$ ) ou la formation d'oxydes mixtes d'étain et de magnésium [94, 95]. La réduction des stannates par le magnésium pourrait conduire à la précipitation de particules d'étain métallique, préjudiciables vis-à-vis de la corrosion [95].

Les fluorozirconates pourraient permettre d'obtenir une couche formée d'un réseau d'oxydes de zirconium, connu pour conférer un bon effet barrière au revêtement. Cependant

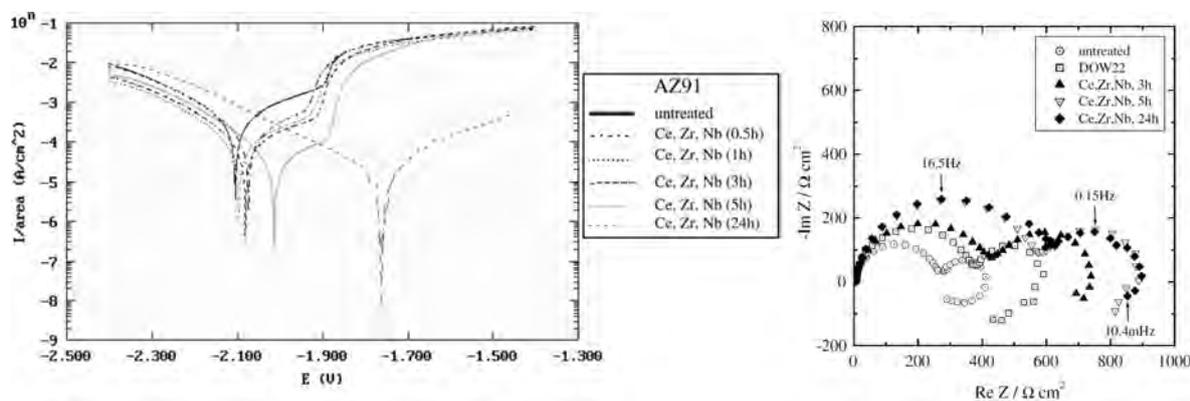
des études ont montré que ce réseau est poreux et amorphe [86]. Ceci rend ce traitement peu compatible avec une utilisation dans des milieux agressifs.

### 3.2.2.3 Traitements à base de terres rares et autres traitements

Des traitements à base de terres rares, principalement à base de cérium et de lanthane, ont été envisagés. Ils permettent d'obtenir un film d'oxydes plus passivant que le film naturellement formé sur les alliages de Mg.

Castano *et al.* ont étudié le film formé après immersion d'alliages Mg-Al (AZ31B et AZ91) dans un bain à base de  $\text{CeCl}_3$  [96]. Le film obtenu est composé d'un film fin (50 nm) d'un mélange d'oxydes d'aluminium et de magnésium ainsi qu'un film plus épais (400 nm), se situant au-dessus du premier, formé d'oxydes de cérium. Ce film permet d'obtenir des vitesses de corrosion deux fois inférieures à celles des alliages nus.

Ardelean *et al.* ont étudié la protection d'un alliage AZ91 par un traitement dans un bain composé de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , HF,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [97]. L'analyse par XPS de la composition du film a révélé la présence de :  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , MgO, et  $\text{MgF}_2$ . Les auteurs ont étudié l'effet de ce traitement par des mesures électrochimiques (Fig. I.15).



**FIGURE I.15** – Courbes de polarisation et diagrammes d'impédance obtenus sur un alliage AZ91 après différents temps de traitement dans un bain de conversion Ce-Zr-Nb et après 2 h d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M ( $\omega = 1500$  rpm) [97].

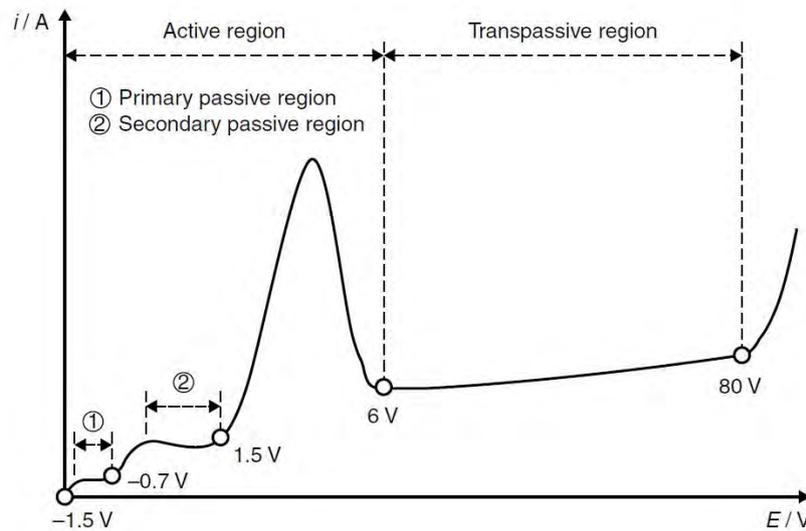
Il a été observé un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et une diminution des densités de courant anodique en fonction du temps d'immersion dans le bain de traitement. Les résultats d'impédance montrent aussi une légère augmentation des valeurs en fonction du temps de traitement, qui témoigne du développement d'une couche protectrice. Toutefois, les diagrammes ont eu une allure similaire à celle de l'alliage non traité, ceci traduit que les mécanismes de corrosion n'ont pas été modifiés.

Des études sur des temps d'immersion plus longs ont montré que des traitements à base de terres rares sur un alliage de type WE43 ne permettaient d'apporter une protection que pour une période de temps limitée (moins de 24 h) [98–100].

### 3.2.3 Traitement électrolytique (anodisation)

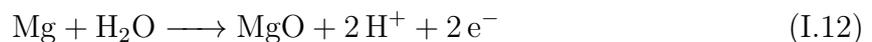
#### 3.2.3.1 Influence du courant/ de la différence de potentiel appliqué

Salman *et al.* ont montré le lien entre la tension appliquée et la couche formée sur la base d'une relation entre courant et tension appliqués sur un alliage AZ31 dans une solution de NaOH (Fig. I.16). Ces auteurs développent ensuite un modèle de l'oxydation du Mg. Selon



**FIGURE I.16** – Courbe de polarisation anodique d'un alliage AZ31 dans un électrolyte concentré à 1 M en NaOH (V/Ag/AgCl) [101].

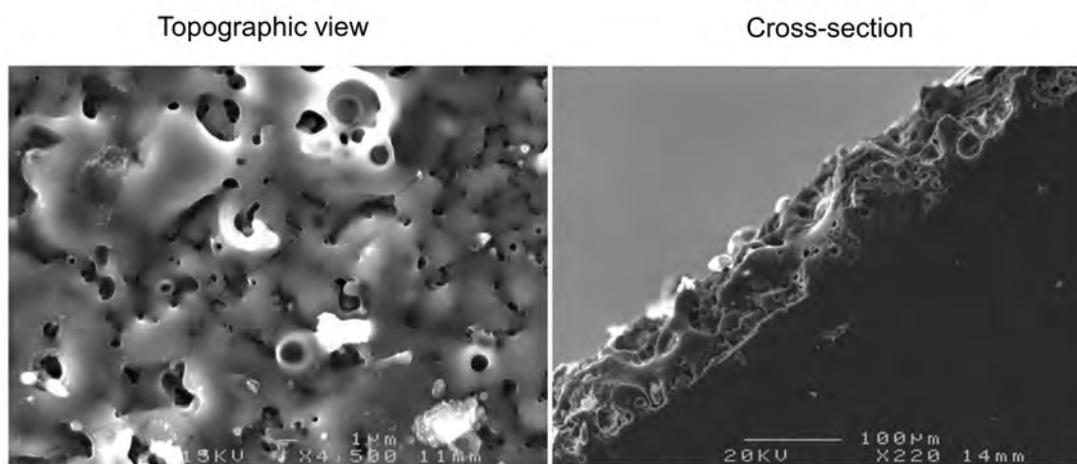
eux, la dissolution du Mg en  $Mg^{2+}$  commence à -1,55 V. Entre -1,2 et -0,7 V on observe la première zone de passivité qui correspond à la précipitation des ions qui réagissent avec les ions hydroxydes en solution pour donner  $Mg(OH)_2$  (Eq. I.6). L'augmentation du courant vers -0,7 V accompagne la rupture du film passif de  $Mg(OH)_2$ . Le deuxième plateau entre 0,2 et 1,5 V représente la deuxième zone de passivité et l'oxydation directe du Mg en MgO à la surface de l'électrode selon l'équation I.12 :



L'augmentation de la tension est accompagnée d'une augmentation du courant vers 1,5 V, cette augmentation est associée à l'oxydation de l'eau en dioxygène. D'après les auteurs le film formé est plutôt épais et dense vers 3 V tandis que le film devient poreux vers 6,2

V. La formation d'arcs associés au claquage de la couche diélectrique est observée aux alentours de 50 V. La déshydratation du film de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en  $\text{MgO}$  est observé vers 80 V (proche de la tension de claquage de la couche).

Song *et al.* ont montré que la couche d'oxydes formée durant l'anodisation des alliages de Mg était constituée d'une couche dense en contact avec le substrat et de couches superficielles plus poreuses [102]. Cette morphologie est observable sur la figure I.17. L'oxyde naturellement formé sur le Mg est soluble à des valeurs de pH acide ou neutre



**FIGURE I.17** – Vue de dessus et coupe transverse d'une couche d'anodisation élaborée dans un bain contenant des silicates sur un alliage AZ91D [102].

et peu résistant. Son caractère peu passivant peut-être expliqué par un faible ratio de Pilling-Bedworth qui désigne le rapport entre le volume d'une mole oxydes par rapport au volume occupé par une mole du métal [103]. Pour le Mg ce ratio est de 0,8 [59, 103, 104] contrairement à l'aluminium qui possède un ratio supérieur à 1, indicateur d'un bon caractère couvrant [102].

De Oliveira *et al.* ont étudié l'influence de la tension appliquée dans le cas de l'anodisation d'un alliage AZ91D dans une solution concentrée à 3 M en  $\text{KOH}$  et 1 M en  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [105]. Les auteurs ont comparé la résistance à la corrosion (mesures d'impédance et tracés des courbes de polarisation) et la morphologie du film de corrosion de l'alliage ayant subi une anodisation à 3, 5, 8 et 10 V/SCE. Pour de faibles valeurs de surtensions, les couches sont plus poreuses, plus épaisses et leur résistance à la corrosion est supérieure à celle obtenue pour des polarisations de 8 et 10 V.

La couche dense proche du métal est très souvent majoritairement composée de  $\text{MgO}$  tandis que la composition des couches supérieures dépend de la nature de l'alliage et de l'électrolyte. Certains autres paramètres clés comme la composition de l'électrolyte et la nature du substrat seront discutés ci-après.

### 3.2.3.2 Influence du substrat

Les phases présentes dans la microstructure des alliages vont également être un paramètre contrôlant la nature et les propriétés des couches formées lors d'une anodisation. Ono *et al.* ont montré qu'un taux d'aluminium plus important sur des alliages AZ avait pour effet de diminuer l'intensité du courant sous une polarisation de 5 V [106]. Les auteurs ont attribué ce phénomène à un enrichissement de la couche passive en aluminium, ce qui aurait pour effet d'augmenter sa passivité. Ono *et al.* ont également montré que le film élaboré par le procédé DOW17 est plus irrégulier (en épaisseur) lorsqu'il est formé sur un alliage AZ91D plutôt que sur du Mg pur, ceci étant probablement dû au fort dégagement d'hydrogène localisé aux joints de grains [107]. Il a été observé également que la couche d'oxyde était plus poreuse lorsqu'elle était formée au-dessus d'une zone riche en aluminium, comme la phase  $\beta$  [102]. Ainsi, des zones d'attaques préférentielles, comme les joints de grains sur un alliage ZE41 (RZ5), deviendront des zones plus sensibles à la corrosion une fois l'alliage anodisé. Ceci peut s'expliquer par le caractère plus poreux du revêtement au niveau de ces zones permettant une meilleure diffusion des espèces corrosives. D'autre part, il a été rapporté qu'un alliage nu, plus résistant à la corrosion qu'un autre, le serait toujours si les deux étaient revêtus par la même couche anodique (AZ91 > AZ31) [102].

### 3.2.3.3 Influence de l'électrolyte

Les anions présents dans le bain d'anodisation ont un rôle critique sur la tenue à la corrosion du métal revêtu. El Mahallawy *et al.* ont obtenu des courants de corrosion plus faibles sur une couche formée à partir d'un mélange de silicate, borate, hydroxyde et carbonate que sur des couches formées dans un bain comprenant des silicates seuls ou un mélange d'acide borique, d'hydroxyde et de borates [108]. Ma *et al.* ont montré qu'un traitement dans  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  conférerait une meilleure résistance à la corrosion qu'un traitement dans  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [109]. De manière générale les ions introduits en solution vont être incorporés dans la couche de protection. Il a été montré pour un traitement à base d' $\text{Al}(\text{NO})_3$  qu'une augmentation de la concentration conduisait à une diminution de l'épaisseur de la couche formée et de sa porosité [102].

Les traitements se déroulent généralement en deux étapes. Il existe de nombreuses solutions de traitements commerciales, quelques-unes des plus connues sont données ci-après à titre d'exemple :

**Dow17** La solution commerciale DOW17 est composée de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{NaCr}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Le procédé permet d'obtenir deux couches d'épaisseurs différentes : une couche

fine (environ  $5\ \mu\text{m}$ ) formée dans une première étape, à basse tension, et une couche plus épaisse (environ  $30\ \mu\text{m}$ ) à tension plus élevée [101]. Un test d'exposition pendant 3 ans en condition atmosphérique a montré que le traitement DOW17 avait une résistance à la corrosion supérieure à celle des traitements de conversions chimiques [110].

**HAE** Le bain de traitement du procédé HAE est exempt de chromate et composé d'un mélange de KOH,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  et  $\text{KMnO}_4$ . Une étape à basse tension permet d'obtenir un premier film d'une épaisseur d'environ  $5\text{--}10\ \mu\text{m}$  et une deuxième étape se déroulant à une tension plus élevée permet d'obtenir un film d'une épaisseur de l'ordre de  $25\text{--}80\ \mu\text{m}$  [101].

**Anomag** Le procédé est basé sur une solution sans chromate à base d'ammoniaque et de  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\ \text{H}_2\text{O}$ . Le traitement permet d'obtenir deux couches, une compacte et fine proche du métal et une plus poreuse au-dessus de la première. Ces couches, d'environ  $14\ \mu\text{m}$ , sont composées d'un mélange d'oxydes  $\text{MgO-Mg}(\text{OH})_2$  et de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  [86, 111].

D'autres voies de traitements ont été envisagées. On peut par exemple citer l'oxydation micro-arc, procédé qui peut sembler similaire dans sa mise en œuvre à l'oxydation anodique. La pièce à traiter est placée à l'une des électrodes d'un circuit dans lequel un générateur impose un courant ou une tension assez élevée pour provoquer la formation d'arcs électriques menant à la création d'un plasma local à la surface du substrat. Ce procédé, utilisé industriellement (Tagnite, Keronite) permet de développer des couches épaisses (de l'ordre de la centaine de micromètres), permettant une bonne protection du métal mais dont l'épaisseur peut limiter la tenue en fatigue de la pièce. Par ailleurs, le procédé peut générer une porosité importante qui limite la résistance à la corrosion dans des milieux agressifs [112]. Des quantités de courant élevées sont également nécessaires à la formation de la couche, ce qui représente un coût important au niveau industriel.

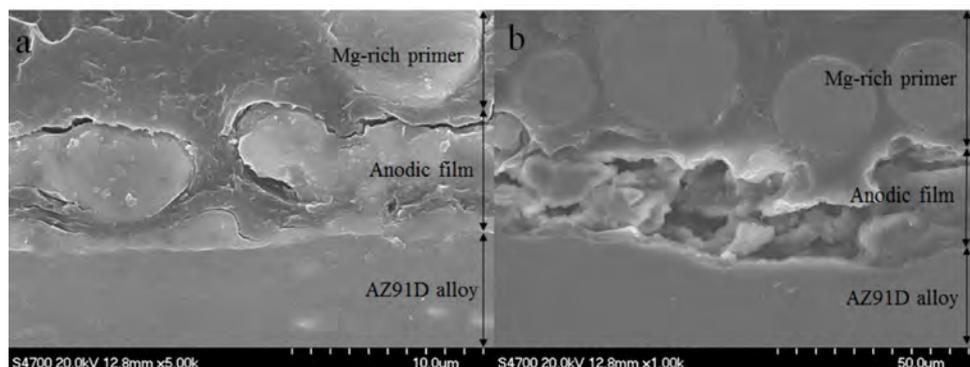
Industriellement il est courant d'opérer une étape de colmatage des pores du film d'anodisation afin de conférer une plus grande résistance de corrosion à la pièce. Une alternative consiste à appliquer une couche d'un revêtement organique de type primaire de peinture (c.f. section 3.1).

### 3.3 Revêtements organiques pour la protection des alliages de magnésium

L'application de primaires de peinture requiert une couche de traitement de surface de manière à protéger efficacement les alliages de Mg [113–117]. Le primaire doit également

permettre une protection suffisante en milieu basique. La résine peut ainsi être sélectionnée parmi les groupes suivants : poly(butyracyle vinylique), polyuréthane, acrylique, époxy vinylique ou phénolique [81, 86]. Les primaires peuvent être appliqués par pulvérisation pneumatique ou électrostatique, laquage (*powder coating*) ou par cataphorèse (*e-painting*) [81, 86]. Murillo-Gutiérrez *et al.* ont étudié la protection d'un alliage EV31 par un revêtement sol-gel hybride à base époxy [118]. Ils ont montré que deux couches d'une épaisseur totale de 18  $\mu\text{m}$  étaient nécessaires pour protéger efficacement l'alliage (protection passive).

Lu *et al.* [116] ont étudié la performance d'un primaire époxy chargé ou non chargé en particules de Mg sur un substrat AZ91D recouvert par une couche d'anodisation d'environ  $6 \pm 1 \mu\text{m}$  (principalement composée de MgO et MgSiO<sub>3</sub>) par SIE en milieu NaCl 3 %. Les auteurs ont montré des temps d'immersion de 35 jours pour le système non chargé et 300 jours pour le système chargé sans attaque du substrat. Une micrographie MEB en coupe transverse de l'échantillon après 625 jours d'immersion est présentée sur la figure I.18. D'après les auteurs l'ensemble constitué de la couche d'anodisation et du



**FIGURE I.18** – Micrographies MEB (coupe transverse) d'un échantillon en AZ91D recouvert par une couche d'anodisation et d'un primaire époxy chargé en particule de Mg (a) avant immersion (b) après 625 jours d'immersion en milieu NaCl 3 % [116].

primaire n'apporte plus une protection suffisante quand l'interface avec le substrat est endommagée Mg(OH)<sub>2</sub> (Fig. I.18).

## 4 Bilan

La corrosion des alliages de Mg est gouvernée par la forte réactivité de la matrice riche en Mg. L'ajout d'éléments d'addition, y compris de terres rares, semble bénéfique pour la résistance à la corrosion lorsqu'il permet la formation d'une solution solide avec le Mg. Ainsi, la couche de produits de corrosion (MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>) s'enrichit en éléments d'alliages qui semblent lui conférer une plus grande résistance à la corrosion. La présence de phases

intermétalliques au même titre que la présence d'impuretés (Fe, Cu, Ni) est à l'origine de couplages galvaniques. Les phases intermétalliques agissent comme des cathodes locales. Les alliages de Mg industriels présentent une microstructure complexe dans laquelle un nombre important de phases intermétalliques et de précipités de taille et de composition variables sont présents dans la matrice riche en Mg ou au niveau des joints de grains. Les alliages de la famille AZ ont été relativement étudiés. La présence d'une quantité importante d'aluminium permet de former un réseau continu de phases intermétalliques et de stabiliser la couche d'oxyde lors d'une immersion dans une solution agressive. Parmi les alliages Mg-RE considérés (WE43, EV31 et ZE41) il semblerait que seul l'alliage WE43 présente une meilleure résistance à la corrosion que les alliages de type AZ91 et le Mg pur. Ceci est expliqué dans la littérature par la présence d'éléments dissous dans la matrice (Y, Zr, Nd) qui permettent de stabiliser le film d'oxyde et par une faible fraction volumique de phases secondaires et de précipités.

Pour présenter une résistance à la corrosion suffisante, les alliages de Mg devront être protégés par un traitement d'anodisation couplé à une ou plusieurs couches de revêtements organiques. L'absence d'étude sur des temps d'immersion longs dans un même milieu empêche toutefois une comparaison rigoureuse avec d'autres solutions existantes de type conversion chimique. Les traitements contenant des chromates sont présentés comme étant les plus performants en termes de résistance à la corrosion et de propriétés auto-cicatrisantes. Des solutions alternatives, en particulier de traitement électrolytique, permettent de développer une couche poreuse qui offre une résistance à la corrosion modérée mais qui permet une bonne adhésion avec un revêtement organique.

Les objectifs de cette thèse seront tout d'abord de comparer la résistance à la corrosion d'alliages commerciaux puis d'évaluer la protection contre la corrosion apportée par une nouvelle solution innovante et respectueuse de l'environnement.

# CHAPITRE II

## Matériaux, conditions expérimentales et techniques de caractérisation

### Sommaire

---

1	Matériaux . . . . .	<b>34</b>
1.1	Alliages de magnésium . . . . .	34
1.2	Traitements de surface . . . . .	36
1.3	Peintures . . . . .	36
2	Méthodes électrochimiques . . . . .	<b>37</b>
2.1	Courbes courant-tension . . . . .	37
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) . . . . .	38
2.2.1	Montage expérimental . . . . .	38
2.2.2	Analyse des diagrammes d'impédance . . . . .	40
2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) . . . . .	44
3	Détermination des vitesses de corrosion . . . . .	<b>45</b>
3.1	Mesures électrochimiques . . . . .	45
3.2	Dosage des ions $Mg^{2+}$ par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) . . . . .	46
4	Techniques de caractérisation des surfaces . . . . .	<b>47</b>
4.1	Microscopie optique (MO) . . . . .	47
4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	47
4.3	Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	48
4.4	Spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS) . . . . .	48
5	Tests industriels normalisés . . . . .	<b>49</b>
5.1	Adhérence des revêtements . . . . .	49
5.2	Résistance à la rayure . . . . .	50
5.3	Essais au brouillard salin . . . . .	50

---

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes de caractérisation utilisés dans cette thèse. Les matériaux et les systèmes de protection de l'étude seront tout d'abord décrits. Puis, les méthodes électrochimiques utilisées seront présentées, en particulier la méthodologie qui a été mise en œuvre pour analyser les données d'impédance. Une méthode non-électrochimique de détermination de la vitesse de corrosion est ensuite proposée puis, les techniques de caractérisation des surfaces seront succinctement présentées. Une dernière section est dédiée à la description des tests normalisés qui seront utilisés pour évaluer les performances des systèmes revêtus.

## 1 Matériaux

### 1.1 Alliages de magnésium

Plusieurs alliages de magnésium ont été étudiés durant ce travail de thèse. Le choix s'est porté sur des alliages commerciaux, utilisés dans le domaine aéronautique, caractéristiques de deux grandes familles : les alliages Mg-Al (série AZ) et les alliages de magnésium riches en terres rares. Ces alliages figurent parmi les plus utilisés. La composition des cinq alliages retenus est reportée dans le tableau II.1.

Tous les alliages ont subi un traitement thermique T6, exceptés le ZE41 et l'AZ31 qui ont subi un traitement T5 et O, respectivement. Le détail des traitements thermiques est donné en annexe A1. Les échantillons ont été fournis par les sociétés Prodem et PMA du groupe Bonnans. Pour comparaison, du magnésium pur (Alfa Aesar) a également été utilisé. Sa pureté est de 99,95 % et les impuretés principales sont : 250 ppm Fe, 46 ppm Mn, 20 ppm Al et 20 ppm Cu.

Pour l'étude du comportement en corrosion des alliages, des électrodes cylindriques ont été usinées avec une section de  $1\text{ cm}^2$ . Ces électrodes ont ensuite été recouvertes par une gaine thermorétractable de manière à isoler latéralement l'électrode et ne laisser que la section du cylindre en contact avec l'électrolyte. Ainsi, une surface de  $1\text{ cm}^2$  sera considérée lors des mesures électrochimiques. Les électrodes ont été polies sous eau à l'aide de papier SiC jusqu'au grade P4000 ( $5\text{ }\mu\text{m}$ ) puis rincées à l'éthanol et séchées sous air chaud.

Pour les observations de la microstructure des alliages, plusieurs étapes de préparation supplémentaires ont été nécessaires. Les échantillons ont été enrobés à chaud dans une résine phénolique puis polis selon le protocole indiqué ci-dessus. Plusieurs étapes successives de polissage ont ensuite été réalisées à l'aide de suspensions diamantées ( $3\text{ }\mu\text{m}$  puis  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) puis d'une étape finale de polissage à l'aide d'une suspension de type OP-S (suspension colloïdale de silice  $0,04\text{ }\mu\text{m}$ ). Entre chaque étape de polissage, l'échantillon a été nettoyé

**TABEAU II.1** – Composition (%<sub>m</sub>) des alliages de magnésium selon la norme ASTM B951-11, ORE désigne un mélange de : (a) Gd, Dy, Er, Yb, (b) Ce, La, Pr et (c) Ce, La, Nd, Pr. Les noms entre parenthèses correspondent aux noms commerciaux usuels de certaines nuances. Les valeurs en gras indiquent les éléments majoritaires.

Matériaux	Al	Mn	Gd	Li	Y	Nd	Zn	Zr	ORE	Mg
AZ31B	<b>2,5 - 3,5</b>	0,2 - 1	-	-	-	-	0,6 - 1,4	-	-	Bal.
AZ91D	<b>8,3 - 9,7</b>	0,15 - 0,5	-	-	-	-	0,35 - 1	-	-	Bal.
EV31 ( <i>Elektron 21</i> )	-	-	<b>1,0 - 1,7</b>	-	-	<b>2,6 - 3,1</b>	0,2 - 0,5	0,3 - 1	0,4 <sup>a</sup>	Bal.
WE43A	-	-	-	0,2	<b>3,7 - 4,3</b>	<b>2,0 - 2,5</b>	0,2	0,4 - 1	1,9 <sup>b</sup>	Bal.
ZE41 ( <i>RZ5</i> )	-	-	-	-	-	-	<b>3,5 - 5</b>	0,4 - 1	0,75 - 1,75 <sup>c</sup>	Bal.

II

par sonification pendant 1 min dans de l'éthanol puis séché à l'air chaud. Les échantillons ont ensuite été immergés pendant 20 s dans une solution contenant 20 mL d'acide acétique, 1 mL d'acide nitrique concentré, 60 mL éthylène glycol et 20 mL d'eau distillée. Les acides ont été fournis par VWR Chemicals et l'éthylène glycol par PanReac Applichem.

Pour l'étude des échantillons revêtus, des plaques d'alliage WE43 de dimension 120 x 80 x 5 mm ont été utilisées. Les plaques ont été usinées par la société Prodem afin d'obtenir des valeurs de rugosité  $R_a \leq 0,8 \mu\text{m}$ .

## 1.2 Traitements de surface

Deux traitements de surface commerciaux, de type conversion chimique, ont été utilisés :

- Un traitement à base de sels de Cr(+VI), appelé **Mordançage**, qui est actuellement utilisé dans l'industrie aéronautique ;
- Un traitement bi-composant sans chrome (**Bonderite MN-T 160/161**). Les bains contiennent des ions zirconium et permanganate. Ce traitement est commercialisé par la société Henkel et a été appliqué, selon la gamme préconisée par le fabricant, au sein de la société PMA du groupe Bonnans à Marignane.

Un traitement d'anodisation sans chrome, en cours de développement au sein de la société Prodem, a également été étudié, il sera désigné "*conversion électrolytique Prodem*" (**CEP**) par la suite.

## 1.3 Peintures

Plusieurs types de peintures ont été appliqués après l'étape de traitement de surface. Un primaire chromaté époxy en phase solvant de PPG Aerospace utilisé industriellement conjointement avec le Mordançage. Ce revêtement sera nommé **SCC** dans la suite de l'étude et a été appliqué par la société Prodem. La société Mapaéro (Pamiers) a par ailleurs fourni et appliqué trois primaires commerciaux ou en phase de développement :

- Un primaire époxy-amine hydrodiluable contenant du chromate de strontium (nommé **CC**) ;
- Un primaire époxy-amine hydrodiluable sans chromate (nommé **NCC**) ;
- Un primaire haut extrait sec sans chromate en cours de développement (nommé **HSC**).

Les primaires CC et NCC appliqués sur l'alliage d'aluminium 2024 ont fait récemment l'objet d'une étude détaillée [119–122]. Les primaires ont été appliqués manuellement par pulvérisation sous une pression d'environ 3 bars puis séchés à l'air (température

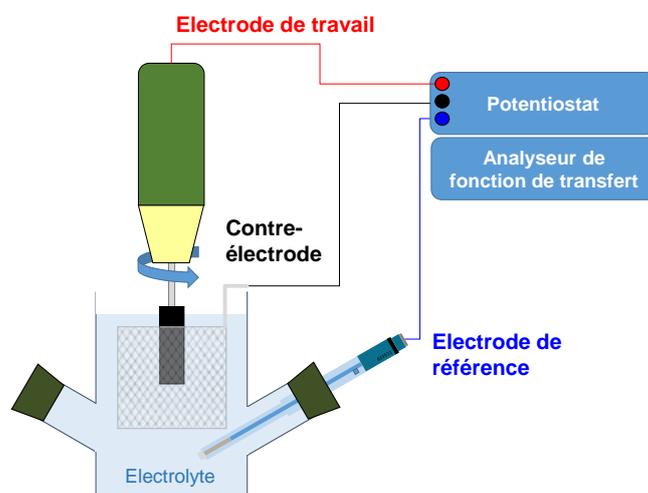
ambiante) pendant 7 jours. Quelle que soit la peinture considérée, l'épaisseur appliquée est de  $20 \pm 3 \mu\text{m}$ .

Un vernis polyuréthane a également été appliqué sur le primaire NCC afin de réaliser des tests sur un système complet, proche du schéma de protection utilisé actuellement sur les pièces aérospatiales en alliage de magnésium. Le temps de recouvrement entre le primaire et la finition est de 1 heure à  $23^\circ\text{C}$ . Le vernis a été appliqué en trois couches successives espacées d'une heure. Le système complet est séché pendant 7 jours à  $23^\circ\text{C}$ . Quatre épaisseurs de vernis ont été testées :  $50 \pm 4 \mu\text{m}$ ,  $70 \pm 4 \mu\text{m}$ ,  $85 \pm 5 \mu\text{m}$  et  $120 \pm 6 \mu\text{m}$ . Les systèmes avec vernis ont été préparés par la société Mapa ro.

## 2 Méthodes électrochimiques

### 2.1 Courbes courant-tension

Un montage classique à trois électrodes, présenté sur la figure II.1, a été utilisé pour réaliser les mesures électrochimiques. Deux types d'électrodes de référence ont été utilisés :



**FIGURE II.1** – Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques sur alliages nus avec une électrode disque tournant (RDE).

une électrode au sulfate mercurique saturé en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (MSE) ( $E = 0,651 \text{ V vs. NHE}$ ) pour les expériences en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et une électrode au calomel saturé en  $\text{KCl}$  (SCE) ( $E = 0,244 \text{ V vs. NHE}$ ) pour les expériences en milieu  $\text{NaCl}$ . La contre-électrode est une grille en platine de grande surface. L'électrode de travail est une électrode disque tournant (RDE). L'électrode est fixée sur un moteur qui contrôle la vitesse de rotation ( $\Omega$ ). L'utilisation d'une électrode disque tournant permet de maîtriser les phénomènes

de diffusion-convection dans l'électrolyte et ainsi de fixer les conditions hydrodynamiques pour chaque expérience de manière à assurer une reproductibilité satisfaisante. Dans le cas du Mg et de ses alliages, des essais préliminaires ont confirmé que les processus qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte étaient indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode. Toutefois, il a été constaté que les résultats étaient sensiblement différents et moins reproductibles sans rotation. Ceci est attribué à l'accumulation d'espèces  $\text{OH}^-$  à l'interface métal/électrolyte [2]. Ainsi, une vitesse de rotation arbitraire de 250 rpm a été choisie pour ces travaux.

La plupart des mesures a été effectuée en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Des mesures complémentaires ont également été réalisées en milieu  $\text{NaCl}$  0,2 M. Les sels ont été achetés chez VWR (grade analytique). Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat Solartron 1287. Les courbes courant-tension ont été obtenues avec un balayage de  $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$  de - 500 mV à + 500 mV par rapport à  $E_{corr}$ . Des mesures complémentaires, qui ne seront pas présentées, ont montré que le sens de balayage n'avait pas d'influence sur les résultats. Toutes les courbes ont été corrigées de la chute ohmique ( $E_{corrige} = E_{lu} - R_e I$ ) avec  $R_e$  : résistance d'électrolyte ; cette dernière a été déterminée par l'extrapolation à haute fréquence des valeurs d'impédance sur l'axe des réels ( $Z'(\omega)_{\omega \rightarrow +\infty} = R_e$ ).

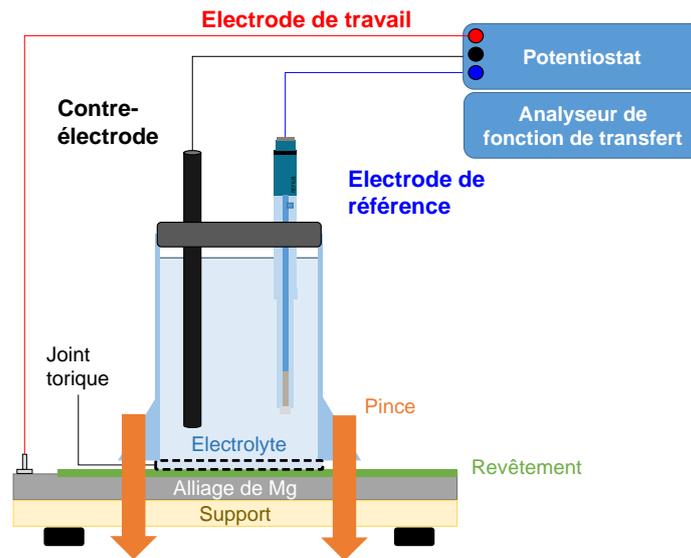
À partir des courbes courant-tension, les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et des pentes des droites de Tafel anodique ( $b_a$ ) et cathodique ( $b_c$ ) ont été mesurées. La détermination des pentes  $b_a$  et  $b_c$  se fait avant le point d'inflexion dans le domaine anodique, et sur la partie linéaire de la courbe cathodique, respectivement.

## 2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

### 2.2.1 Montage expérimental

Deux types de montage ont été utilisés :

- L'étude des alliages nus a été effectuée sur le même montage que celui utilisé pour l'acquisition des courbes courant-tension. L'utilisation d'une RDE permet l'obtention de diagrammes d'impédance jusqu'à des valeurs de fréquence de 3 mHz sans dispersion.
- Une cellule électrochimique de type PTC-1 vendue par Gamry Instruments a été utilisée pour les mesures sur plaques revêtues (Fig. II.2). Une contre-électrode en graphite est employée. Un joint torique se positionnant à l'interface entre la plaque et la cellule est mis en compression par une pince qui permet d'assurer l'étanchéité du système. La surface de travail ainsi exposée est un disque de  $14,5 \pm 0,7 \text{ \% cm}^2$ .

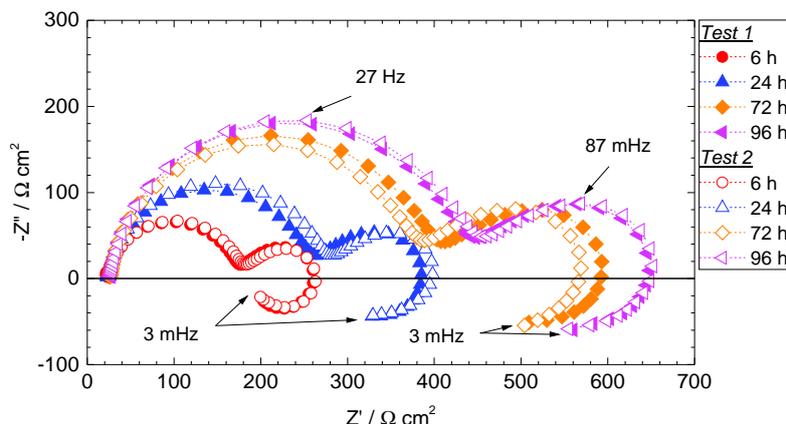


**FIGURE II.2** – Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques sur les plaques en alliage de Mg WE43 revêtues.

Deux chaînes de mesure ont été utilisées. Pour l'étude du comportement en corrosion des alliages nus, la chaîne de mesure est constituée d'un potentiostat/galvanostat Solartron 1287 relié à un générateur de fréquences et un analyseur de fonction de transfert (FRA) Solartron 1250. Les mesures ont été réalisées en régulation potentiostatique avec une perturbation sinusoïdale de  $30 \text{ mV}_{\text{RMS}}$ , sur une plage de fréquences allant de 65 kHz à quelques mHz avec 8 points par décade. Pour les systèmes revêtus, un système Gamry Reference 600 a été utilisé, plus adapté à la mesure des bas courants. La perturbation sinusoïdale utilisée a été fixée à  $35 \text{ mV}_{\text{RMS}}$ .

Dans tous les cas, les données acquises remplissent les conditions de linéarité et vérifient les relations de Kramers-Kronig selon la méthode proposée par Boukamp *et al.* [123].

Les mesures ont été réalisées au minimum deux fois afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats. À titre d'exemple, deux séries de mesures d'impédance sur une électrode en alliage EV31 en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont présentées sur la figure II.3. Quel que soit le temps d'immersion, on observe que les diagrammes sont presque superposables et que les conditions expérimentales choisies assurent une bonne reproductibilité des mesures. De manière générale, les résultats obtenus dans cette étude sont parfaitement reproductibles malgré la réactivité élevée de ces matériaux.



**FIGURE II.3** – Exemple de deux séries indépendantes de mesures d'impédance au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour l'alliage de magnésium EV31 ( $\Omega = 250$  rpm).

### 2.2.2 Analyse des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance sont classiquement représentés en coordonnées de Nyquist : partie réelle ( $Z'$ ) de l'impédance en abscisse et partie imaginaire ( $-Z''$ ) en ordonnée ou en coordonnées de Bode : module ( $|Z|$ ) et angle de phase ( $\theta$ ) en fonction de la fréquence. La correction des diagrammes d'impédance de la résistance d'électrolyte (Eq. II.1 et II.2) permet de mettre en évidence certains comportements caractéristiques dans le domaine des hautes fréquences. Le module ( $|Z_{adj}|$ ) et la phase ( $\theta_{adj}$ ) corrigés de la chute ohmique ( $R_e$ ) s'écrivent :

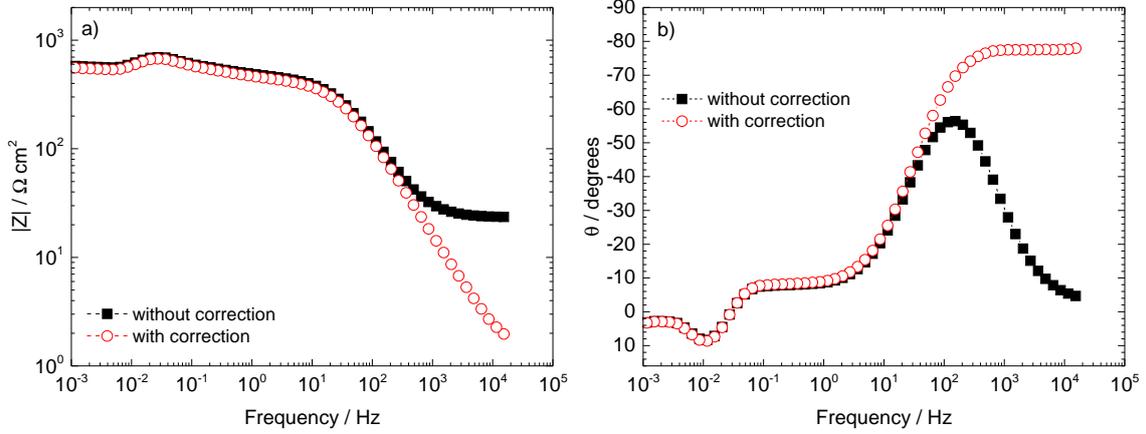
$$\theta_{adj} = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z' - R_e} \right) \quad (\text{II.1})$$

et

$$|Z_{adj}| = \sqrt{(Z' - R_e)^2 + (Z'')^2} \quad (\text{II.2})$$

La figure II.4 montre, à titre d'exemple, les diagrammes de Bode (module et phase) corrigés et non corrigés de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) obtenus pour un alliage WE43 après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Les effets de la correction ne sont visibles qu'au-delà de 100 Hz environ. Un plateau est observé dans le domaine haute fréquence pour les valeurs d'angle de phase corrigées (Fig. II.4b). Ce plateau a une valeur inférieure à 90 degrés caractéristique d'un comportement non idéal, de type *constant phase element* (CPE) [124]. L'angle de phase limite à haute fréquence ( $-\theta_{adj} = 77^\circ$ ) permet par ailleurs de déterminer le coefficient  $\alpha$  du CPE. Dans l'exemple de l'alliage WE43,  $\alpha = -\theta_{adj, f \rightarrow +\infty} / 90 \simeq 0,85$ .

Les paramètres  $\alpha$  et  $Q$  du CPE peuvent également être déterminés par une méthode graphique. Le tracé de la partie réelle de l'impédance en fonction de la fréquence permet



**FIGURE II.4** – Diagrammes de Bode : (a) phase et (b) module corrigés et non corrigés de la chute ohmique pour l’alliage de magnésium WE43 après 24 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

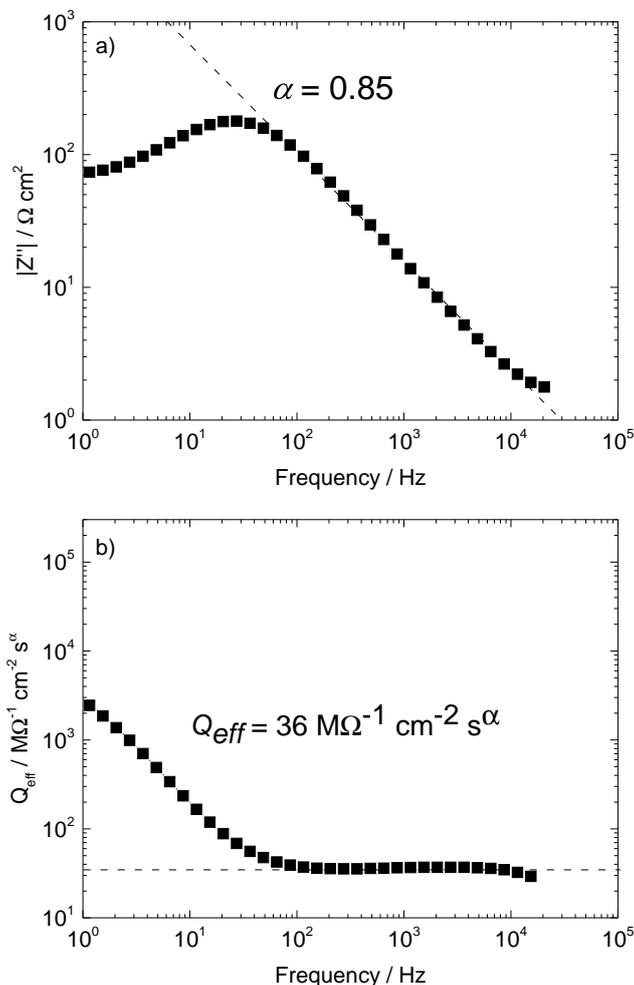
tout d’abord de mettre en évidence une droite de coefficient directeur  $-\alpha$  (Fig. II.5a). Dans l’exemple on retrouve bien la valeur de  $\alpha = 0,85$  déterminée à partir de la valeur limite d’angle de phase à haute fréquence. Le tracé du paramètre  $Q$  en fonction de la fréquence (Fig.II.5b), calculé suivant l’équation II.3, permet de mettre en évidence une valeur asymptotique de  $Q_{eff} \simeq 36 \text{ M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$  pour des fréquences supérieures à 100 Hz dans cet exemple.

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z''(f)(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{II.3})$$

Cette méthode graphique permet ainsi de déterminer les paramètres d’un CPE. Toutefois, pour obtenir une valeur de capacité à partir des valeurs de  $Q_{eff}$  il est nécessaire de connaître l’origine du comportement CPE. Plusieurs modèles, proposés dans la littérature, expliquent l’origine du comportement CPE comme une distribution de constantes de temps surfacique (2D) [125] ou normale (3D) [126, 127].

Le modèle en loi de puissance, développé par Hirschon *et al.* [126, 127], permet d’exprimer le profil de résistivité ( $\rho$ ) au sein d’une couche d’oxyde (Eq. II.4) en fonction des valeurs limites de résistivité aux interfaces métal/oxyde ( $\rho_0$ ) et oxyde/électrolyte ( $\rho_\delta$ ), du paramètre  $\gamma = 1/(1 - \alpha)$  qui exprime le degré de variation de la résistivité et de la position adimensionnelle  $\xi = x/\delta$ . Ce modèle repose sur deux hypothèses : (i) la distribution de résistivité suit une évolution normale à la surface et (ii) la permittivité reste constante dans l’épaisseur ( $\delta$ ) de la couche.

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left[ \frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0}\right) \xi^\gamma \right]^{-1} \quad (\text{II.4})$$



**FIGURE II.5** – (a) Valeurs absolues de la partie imaginaire  $Z''$  et (b) valeurs du paramètre  $Q$  en fonction de la fréquence pour l’alliage de magnésium WE43 après 24 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

D’après l’équation II.4, la connaissance des paramètres  $\rho_0$ ,  $\rho_\delta$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$  permet d’obtenir le profil de résistivité dans l’épaisseur du film. L’impédance du film peut être écrite :

$$Z_f(\omega) = \int_0^\delta \frac{\rho(x)}{1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho(x)} dx \quad (\text{II.5})$$

En appliquant l’équation II.4, l’équation II.5 devient :

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho_0^{-1} + (\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^\gamma + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} d\xi \quad (\text{II.6})$$

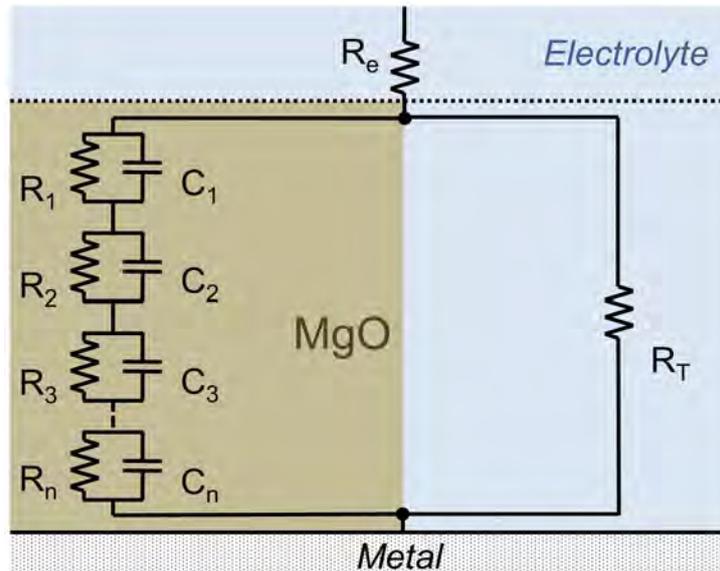
La détermination graphique de la fréquence caractéristique  $f_0$  correspondant au maximum de la partie imaginaire, dans le domaine d'application du modèle, permet de déterminer la valeur de  $(\rho_0)$  selon l'expression suivante :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\rho_0\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{II.7})$$

La valeur de  $\rho_\delta$  peut être exprimée grâce à l'équation suivante dans laquelle  $g$  est une fonction de  $\gamma$ ,  $g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375}$  :

$$Q = \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^\alpha}{g\delta\rho_\delta^{(1-\alpha)}} \quad (\text{II.8})$$

La partie haute fréquence des diagrammes d'impédance obtenus pour le magnésium pur et l'alliage WE43 a été ajustée avec le modèle proposé sur la figure II.6. Une série d'éléments RC en série, suivant une loi de puissance, constitue la branche associée à la couche d'oxyde riche en MgO tandis qu'une résistance de transfert de charge permet d'ajuster la partie haute fréquence de la première boucle associée à la fois à un effet de film et au transfert de charge. La capacité de double couche  $C_{DL}$  est grande devant la capacité de film et a été négligée lors de l'ajustement. L'ajustement a été réalisé par la



**FIGURE II.6** – Schéma du modèle utilisé pour ajuster la première constante de temps des diagrammes d'impédance obtenus pour le magnésium pur ou l'alliage WE43.  $R_1$  à  $R_n$  et  $C_1$  à  $C_n$  : modèle en loi de puissance,  $R_e$  : résistance d'électrolyte,  $R_T$  : résistance de transfert de charge.

méthode du simplexe à l'aide du logiciel SIMAD, développé par le laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (CNRS) à Paris.

Il est également possible d'accéder à la capacité de film à haute fréquence grâce à la représentation de la capacité complexe. On peut représenter les données d'impédance dans le plan de capacité complexe en utilisant l'équation II.9 [128]. La valeur de la partie réelle ( $C'$ ) quand  $f \rightarrow +\infty$  correspond à la capacité de film.

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega[Z(\omega - R_e)]} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{\delta} \quad (\text{II.9})$$

### 2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

La SIEL a été utilisée pour suivre l'évolution de l'impédance au niveau d'une blessure pour l'alliage WE43 revêtu avec différents primaires. Le montage utilisé est identique à celui employé dans la thèse de Nguyen (Fig. II.7) [82]. L'électrode de travail est constituée d'une plaque en alliage de magnésium revêtue comportant une blessure réalisée à l'aide d'un gravographe (système mécanique qui permet de réaliser une rayure d'une largeur moyenne d'environ 100  $\mu\text{m}$ ). La contre-électrode est une plaque en graphite et une électrode au sulfate mercurieux est utilisée comme référence. Une bi-électrode de Pt a été utilisée pour sonder le potentiel au voisinage de l'électrode de travail. La distance  $d$  entre les deux parties de la bi-électrode est de 2 mm. Une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-3}$  M est utilisée comme électrolyte, sa conductivité  $\sigma$  est de  $2,5 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ . La différence de potentiel entre l'anneau et le disque de la bi-électrode,  $\Delta V_{local}$ , permet de mesurer la composante normale du courant  $I_{local}$ . Ainsi :

$$I_{local}(\omega) = \frac{\Delta V_{local}(\omega)}{d} \sigma \quad (\text{II.10})$$

$$Z_{local}(\omega) = \frac{\Delta E_{global}(\omega)}{I_{local}} \sigma \quad (\text{II.11})$$

Des sondes commercialisées par la société Uniscan et modifiées selon le protocole détaillé dans la thèse de Jorcin [129] sont utilisées. L'électrode de travail, la contre-électrode et l'électrode de référence sont reliées à une interface électrochimique Solartron 1287 et à un générateur de fréquences et un analyseur de fonction de transfert Solartron 1255B. La bi-électrode est reliée à cette chaîne de mesure via un électromètre et à un système de déplacement trois axes contrôlé par ordinateur. Des cartographies sont alors réalisées à une fréquence fixe de 10 Hz, au potentiel de corrosion et avec une amplitude de 50 mV<sub>RMS</sub> sur une zone de 10 mm<sup>2</sup> autour de la rayure. Les cartographies sont représentées en utilisant les valeurs du module de l'admittance ( $|Y| = \frac{1}{|Z|}$ ) de manière à améliorer la lecture : des valeurs de  $|Y|$  élevées à basse fréquence correspondent à une corrosion importante [130].

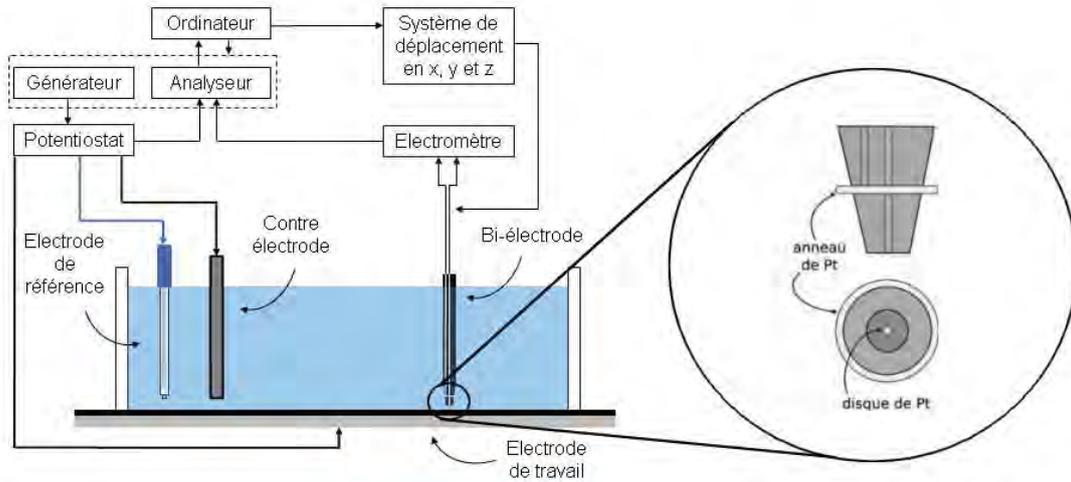


FIGURE II.7 – Schéma du montage utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale.

### 3 Détermination des vitesses de corrosion

#### 3.1 Mesures électrochimiques

À partir des données électrochimiques, il est possible de calculer le courant de corrosion,  $i_{corr}$ , à l'aide de la relation de Stern-Geary [73] :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303 R_T (b_a + b_c)} = \frac{B}{R_T} \quad (\text{II.12})$$

$R_T$  est la résistance de transfert de charge, extraite graphiquement à partir des diagrammes d'impédance et  $B = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)}$ . De manière à prendre en compte l'évolution du système durant les premiers temps d'immersion, la résistance de transfert de charge a été intégrée :

$$R_{T,intégrée} = \frac{1}{b-a} \int_a^b R_T dt \quad (\text{II.13})$$

Les bornes  $a$  et  $b$  sont les bornes d'intégration, fixées dans notre cas à 1 h et 24 h, respectivement. Les valeurs du coefficient  $B$  ont été calculées à partir des valeurs de  $b_a$  et  $b_c$ , déterminées sur les courbes courant-tension après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour tous les alliages et le magnésium pur. Une erreur absolue  $\Delta B$  a été estimée à partir de plusieurs déterminations graphiques de la pente des courbes dans les domaines cathodique et anodique. Il est ensuite possible de calculer la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  à

partir du courant de corrosion  $i_{corr}$  en utilisant la loi de Faraday.

$$m = \frac{M}{z} \frac{1}{F} i_{corr} t \quad (\text{II.14})$$

- $m$  masse en g
- $M$  masse molaire :  $24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le magnésium pur
- $z$  nombre électrons en jeu, sans dimension, 2 dans le cas du magnésium
- $i_{corr}$  courant de corrosion en A
- $t$  temps en s, 1 an soit environ  $3,154 \times 10^8 \text{ s}$
- $F$  constante de Faraday :  $96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Si on considère  $\rho$  la densité en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $S$  la surface en  $\text{cm}^2$  et  $h$  la hauteur de la section corrodée de l'échantillon en cm on peut écrire :

$$\frac{h}{t} = \frac{M}{z} \frac{1}{S \cdot \rho} \frac{1}{F} i_{corr} \quad (\text{II.15})$$

Pour obtenir  $v_{corr}$  en  $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$  l'équation II.15 devient :

$$v_{corr} = \frac{h}{t} = 3,154 \cdot 10^8 \frac{M}{z} \frac{1}{S \rho} \frac{1}{F} i_{corr} = 3,154 \cdot 10^8 \frac{24}{2} \frac{1}{1,8 \cdot 96500} i_{corr} \quad (\text{II.16})$$

Soit :

$$v_{corr} \simeq 2,26 \cdot 10^4 i_{corr} \quad (\text{II.17})$$

### 3.2 Dosage des ions $\text{Mg}^{2+}$ par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES)

Afin de suivre la concentration en ions  $\text{Mg}^{2+}$  dissous avec le temps d'immersion, des dosages ont été réalisés par ICP-AES. Trois prélèvements de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ont été effectués, après respectivement 6 h, 24 h et 48 h d'immersion, pour chaque alliage et le magnésium pur. Chaque prélèvement est de 10 mL de solution, acidifiée à 10 %<sub>volumique</sub> en acide nitrique de manière à dissoudre d'éventuelles particules en suspension. Cette solution est ensuite dosée par ICP-AES à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific iCAP 6300. La limite théorique de détection de cet appareil est estimée à environ 20 ppb. Une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M a été analysée avant les essais de corrosion. La quantité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  dissous dans cette solution est négligeable (0,17 ppm). La calibration a été effectuée dans la gamme de dosage des ions  $\text{Mg}^{2+}$  entre 0,5 et 20 ppm. Les éléments d'addition tels que Al, Zn, Mn, Nd, Y et Zr ont également été dosés mais leurs concentrations (inférieures à 0,1 ppm) sont négligeables par rapport aux ions  $\text{Mg}^{2+}$ . La quantité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  qui reste dans la couche de produits de corrosion a été considérée comme négligeable. La

relation II.18 donne la vitesse de corrosion en fonction de la perte de masse (ASTM G-1).

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{St_{imm}\rho} \quad (\text{II.18})$$

avec

- $v_{corr}$  en  $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$
- $\Delta m$  perte de masse en g
- $S$  la surface en  $\text{cm}^2$
- $t_{imm}$  temps d'immersion en h

Si on considère  $\Delta m = CV$  avec  $C$  la concentration massique en ions dissous en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $V$  le volume de solution en L.

$$v_{corr} = \frac{CV}{St\rho} \quad (\text{II.19})$$

Pour avoir  $v_{corr}$  en  $\text{mm}\cdot\text{an}^{-1}$  la relation II.19 s'écrit :

$$v_{corr} = 8,76 \cdot 10^4 \frac{CV}{St\rho} \quad (\text{II.20})$$

## 4 Techniques de caractérisation des surfaces

### 4.1 Microscopie optique (MO)

Deux types de microscope ont été utilisés pour les observations à faible grossissement :

- Une loupe binoculaire Zeiss Stemi 2000 C couplée à un appareil photo numérique Canon EOS 500 D. Ce montage a permis le suivi et le contrôle de l'apparition de défauts macroscopiques sur les plaques revêtues au cours de l'immersion ainsi que l'observation du décollement de la peinture lors des tests d'adhérence détaillés ci-après.
- Un microscope optique Nikon MA-200 a été utilisé pour les observations métallographiques sur les alliages nus ainsi que pour les mesures d'épaisseur de la couche CEP en coupe transverse.

### 4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux microscopes ont été utilisés :

- Un appareil LEO 435 VP couplé à un détecteur EDS (Ge) Imix PGT.

— Un appareil FEI Quanta 450 équipé d'un détecteur EDS Bruker Quantax SDD.

Ce dernier permet de travailler sous faible vide pour les échantillons peu conducteurs. Les observations de la microstructure des alliages ont été réalisées en mode électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés pour les alliages contenant des précipités ou des phases intermétalliques riches en terres rares.

L'observation des échantillons après immersion dans une solution agressive a été effectuée avant et après un léger polissage mécanique, un nettoyage à l'éthanol puis une métallisation à l'argent. Les échantillons traités par la couche CEP ont pu être observés sans métallisation, en mode faible vide du MEB FEI Quanta 450. Une fracture de l'échantillon refroidi par immersion dans l'azote liquide a permis d'obtenir des vues en coupe.

### 4.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Pour obtenir des informations sur la topologie locale au niveau des particules intermétalliques de certains alliages, des mesures par AFM ont été réalisées. Son fonctionnement repose sur le déplacement d'une pointe, monté sur un bras (appelé *cantilever*). Ce déplacement est mesuré par la déviation d'un faisceau laser (au niveau du cantilever) capté par une photodiode. Plusieurs modes d'analyse sont possibles, basés sur des différences entre les forces appliquées au niveau de la pointe et la distance avec l'échantillon. Le mode contact a été préféré au mode *tapping* (ou contact intermittent) pour sa facilité de mise en œuvre et la résolution des cartographies lors des mesures *ex situ* ou *in situ*.

Des mesures AFM ont été réalisées au niveau des particules intermétalliques présentes au sein de la matrice de l'alliage de magnésium EV31. Une analyse comparative a pu être réalisée avant polissage et après plusieurs temps d'immersion dans de l'eau permutée. Des mesures complémentaires ont également été réalisées au cours de l'immersion à l'aide d'une cellule permettant d'immerger la pointe AFM et de suivre l'évolution de la topologie une fois l'échantillon immergé. Les images obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion.

### 4.4 Spectroscopie de masse d'ions secondaires par temps de vol (ToF-SIMS)

L'analyse de la surface par ToF-SIMS permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du film de produits de corrosion. Un faisceau d'ions vient bombarder l'échantillon et les ions secondaires (fragments d'ions) émis sont séparés selon le rapport de leur masse et de leur charge électrique. Un dispositif d'abrasion permet également de

décaper l'échantillon alternativement avec les séquences d'acquisition et ainsi d'obtenir des profils de composition en fonction du temps de décapage dans l'épaisseur de la couche.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire LIST (Luxembourg) en utilisant un spectromètre ToF SIMS V (IonTOF) travaillant sous une pression de  $10^{-9}$  mbar. Les analyses en mode statique ont été réalisées en utilisant comme source un cluster ionique  $\text{Bi}_3^+$  à 25 keV pulsé délivrant un courant de 0,4 pA. Pour l'abrasion en mode dynamique (profil en profondeur, imagerie 3D), une source d'ions  $\text{Cs}^+$  à 10 keV a été utilisée avec un courant de 31 nA. La zone décapée lors des profils était de  $500 \times 500 \mu\text{m}$  et la zone d'analyse de  $300 \times 300 \mu\text{m}$ , au centre de la zone décapée. Un canon à électrons a été utilisé de manière à compenser les effets de charge de surface qui se produisent lors de l'acquisition des profils en profondeur. Les données ont été collectées en mode négatif et les spectres ont été calibrés en utilisant un cluster ionique  $\text{Cn}^-$ .

## 5 Tests industriels normalisés

Les performances des systèmes revêtus ont été caractérisées à l'aide de trois tests clés de l'industrie aéronautique : adhérence, résistance à la rayure et essais au brouillard salin. Ces essais ont été réalisés au sein du laboratoire CIRIMAT ou de l'IRT Saint Exupéry en suivant les normes ISO et comparés aux standards Airbus concernant les alliages légers et les primaires sans chromate.

### 5.1 Adhérence des revêtements

L'adhérence entre le traitement de surface et la couche de primaire peut être évaluée de manière qualitative à l'aide d'un test normalisé, appelé test de quadrillage. A l'aide d'outils spécifiques normalisés, des incisions ont été réalisées dans le film jusqu'au substrat. Puis, l'échantillon a été nettoyé à l'aide d'une brosse. Un adhésif a été ensuite placé au niveau des entailles puis retiré avec un angle d'environ  $60 \pm 10^\circ$  par rapport au substrat. Une observation visuelle des échantillons permet de déterminer le grade d'adhérence par comparaison avec un tableau recensant des clichés et la surface de revêtement décollée pour chaque grade (voir annexe A2).

L'adhérence des primaires a été évaluée après séchage à l'air pendant 7 jours et également après 14 jours d'immersion dans l'eau distillée. Les tests ont été effectués à l'aide d'une machine de quadrillage automatisée de type Erichsen 430 P-I suivant la norme ISO 2409. Les incisions ont été réalisées avec une force de 35 N et en respectant un écartement

de 1 mm. Un contrôle visuel puis une prise de vue à l'aide d'une loupe binoculaire ont été effectués de manière à déterminer le grade d'adhérence.

## 5.2 Résistance à la rayure

Des tests de résistance à la rayure à charge variable ont été menés sur des échantillons traités par une couche de CEP et revêtus de primaires avec ou sans vernis (épaisseur de vernis considérée :  $50 \pm 4 \mu\text{m}$ ) suivant la norme ISO 1518. Un appareil Scratch-Test Revetest commercialisé par SCM Instruments a été utilisé. Des rayures de 5 mm de longueur ont été réalisées à une vitesse de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et avec une charge qui augmente à la vitesse de  $100 \text{ N}\cdot\text{min}^{-1}$ . Aucune information sur l'adhésion n'est recherchée. La charge critique  $L_c$  est définie comme étant la valeur de charge (en N) à partir de laquelle on trouve un éclat métallique au fond de la rayure. La distance,  $d_{L_c}$ , entre le début de la rayure et le premier décollement du revêtement observé permet de déterminer la valeur de  $L_c$ . La mesure de  $d_{L_c}$  a été effectuée via un logiciel de traitement d'images.

## 5.3 Essais au brouillard salin

Des essais d'exposition au brouillard salin neutre (NSS) sur les échantillons traités par une couche de CEP et revêtus du primaire NCC et d'un vernis (trois épaisseurs de vernis considérées :  $70 \pm 4 \mu\text{m}$ ,  $85 \pm 5 \mu\text{m}$  et  $120 \pm 6 \mu\text{m}$ ) ont été réalisés par la société Prodem suivant la norme ISO 9227. Ces essais permettent d'évaluer les performances d'un système complet de protection au regard des spécifications aéronautiques usuelles pour des pièces en alliage léger. Il n'existe pas de spécifications concernant les alliages de magnésium protégé mais la limite est fixée à 0 piqure pour les alliages d'aluminium après 3000 h d'immersion en milieu NSS. Les échantillons ont été laissés dans l'enceinte jusqu'à ce que le nombre de piqures soit atteint.

Les échantillons ont été introduits dans une enceinte de type Labomat Ascott S1000. En accord avec la norme ISO 9227, la température a été ajustée à  $35 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , le pH est maintenu entre 6,5 et 7,2 et la concentration en NaCl fixée à  $50 \pm 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une ouverture quotidienne d'une durée inférieure à 1 h permet d'effectuer un contrôle visuel de l'aspect des échantillons.

# CHAPITRE III

## Résistance à la corrosion d'alliages de magnésium riches en terres rares

### Sommaire

---

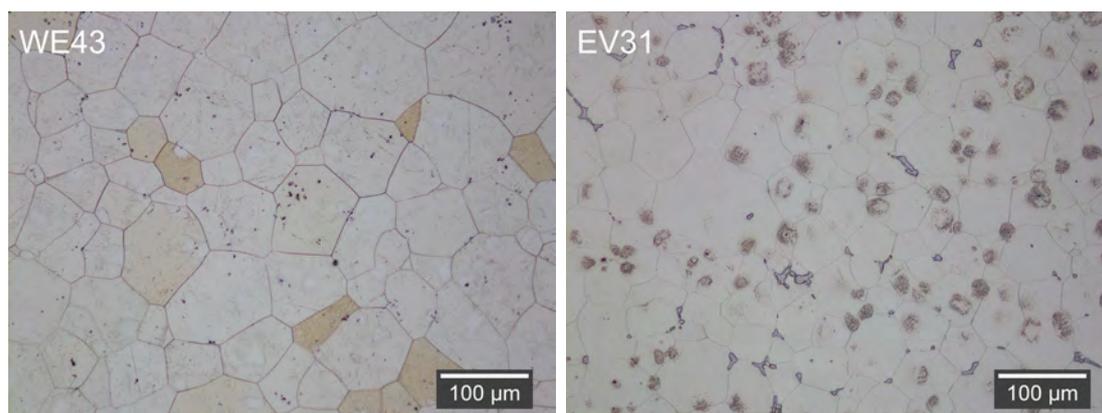
1	Microstructure des alliages de magnésium . . . . .	<b>52</b>
2	Étude du comportement en corrosion des alliages de magnésium en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	<b>55</b>
2.1	Évolution du potentiel de corrosion et du pH avec le temps d'immersion	55
2.2	Mesures stationnaires : courbes intensité-potentiel . . . . .	57
2.3	Évolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion	60
3	Détermination de la vitesse de corrosion . . . . .	<b>63</b>
3.1	Valeurs de résistance de transfert de charge $R_T$ aux temps d'immersion longs . . . . .	63
3.2	Comportement aux temps d'immersion courts . . . . .	65
3.3	Détermination des vitesses de corrosion par dosage des ions $\text{Mg}^{2+}$ et comparaison avec les données électrochimiques . . . . .	68
4	Conclusions . . . . .	<b>71</b>

---

Dans ce chapitre, le comportement vis-à-vis de la corrosion d'alliages de magnésium à base de terres rares a été étudié et comparé à celui d'alliages de magnésium-aluminium (série AZ). Les deux premières parties du chapitre présentent la caractérisation microstructurale et les résultats électrochimiques obtenus pour les différents alliages. Dans une troisième partie, les vitesses de corrosion, calculées à partir des mesures électrochimiques, ont été comparées à celles obtenues par une mesure directe (dosage des ions  $Mg^{2+}$  en solution par ICP-AES).

## 1 Microstructure des alliages de magnésium

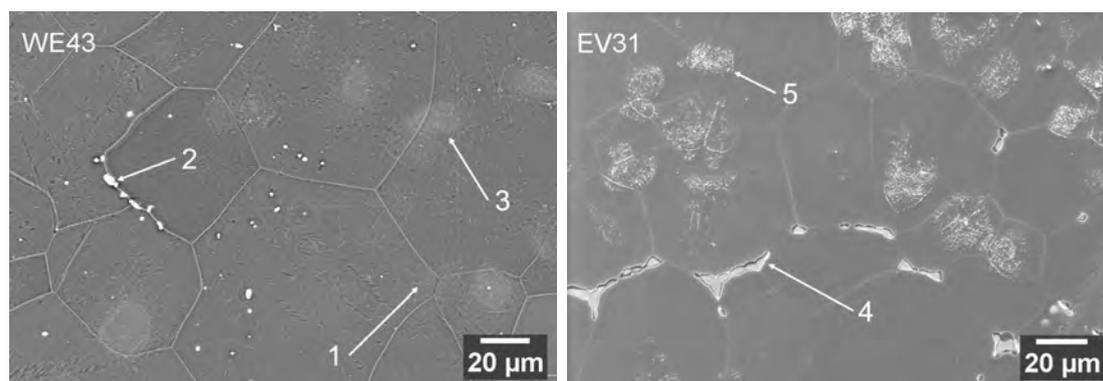
Tout d'abord, la figure III.1 présente des micrographies optiques des deux alliages riches en terres rares, le WE43 et l'EV31. La microstructure des deux alliages est composée



**FIGURE III.1** – Micrographies optiques des alliages WE43 et EV31 observées après attaque chimique.

de grains équiaxes de taille variable. Les grains sont plus gros dans le cas de l'alliage WE43 (environ 100  $\mu m$ ) comparativement à ceux de l'alliage EV31 (environ 50  $\mu m$ ). À la surface de l'alliage WE43, plusieurs précipités, d'une taille de l'ordre du micron, sont distribués aléatoirement. Pour l'alliage EV31, deux types de phases secondaires sont visibles au niveau des joints de grains et au centre des grains. La fraction surfacique recouverte par les phases secondaires est plus importante dans le cas de l'alliage EV31.

Les microstructures de ces deux alliages ont été ensuite observées par MEB (Fig. III.2). Pour l'alliage WE43, la micrographie a été obtenue en mode électrons rétrodiffusés de manière à mieux mettre en évidence les phases riches en terres rares (possédant un numéro atomique  $Z$  plus élevé). Les précipités et phases intermétalliques sont détaillées ci-après et identifiées par un chiffre sur les micrographies.



**FIGURE III.2** – Micrographies MEB des alliages Mg-RE après attaque chimique. (1) phase intermétallique Mg-Nd-Y, (2) précipité riche en Zr et Y, (3) zone enrichie en Zr, (4) phase intermétallique Mg-Nd-Zn, (5) zone riche en Zr et Zn.

Les alliages WE43 et EV31 présentent une microstructure complexe due à la présence d'un grand nombre d'éléments d'addition (Fig. III.2). Dans le cas de l'alliage WE43, une phase secondaire (1) est présente sous forme de petits précipités aciculaires distribués de manière homogène dans la matrice (peu visibles à cette échelle). Certains auteurs ont identifié cette phase comme étant un intermétallique ternaire de type  $Mg_{14}Nd_2Y$  [37]. Des précipités riches en zirconium et yttrium (2) sont également visibles sous forme de particules microniques sphériques et cubiques [38]. Certaines zones (3), apparaissant en gris clair (Fig. III.2), correspondent à des zones enrichies en zirconium. Dans le cas de l'alliage EV31, une phase intermétallique (4) de plusieurs dizaines de microns, riche en magnésium, néodyme et en zinc est observable au niveau des joints de grains (Tab. III.1). Des précipités de forme aciculaire (5), riche en zirconium et en zinc sont également visibles sous la forme de halos blanchâtres (Fig.III.2).

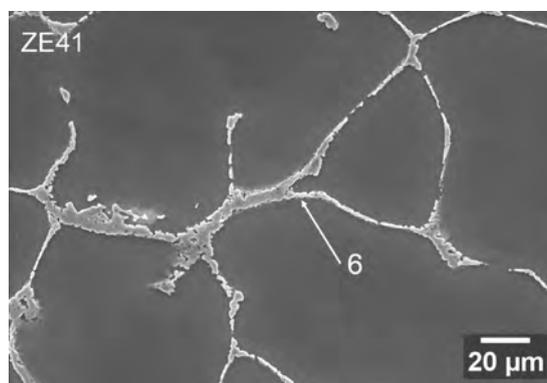
Des analyses EDS ont également été menées de manière semi-quantitative sur les alliages WE43 et EV31. Les compositions sont données en pourcentages massiques dans le tableau III.1. Elles mettent notamment en évidence un enrichissement en yttrium, néodyme

**TABLEAU III.1** – Composition de la matrice (%<sub>m</sub>) et des phases intermétalliques déterminée par analyse EDS (semi-quantitative) pour les deux alliages de Mg WE43 et EV31.

Matériaux		Mg	Nd	Y	Gd	Zn	Zr
WE43	Matrice- $\alpha$	93,1	1,9	4,6	/	/	0,3
	Zone riche en Zr (3)	90,6	1,6	3,9	/	/	3,9
EV31	Matrice- $\alpha$	92,5	4,5	/	2,4	0,6	/
	Phase Mg-Nd-Zn (4)	53,0	44,6	/	/	2,4	/

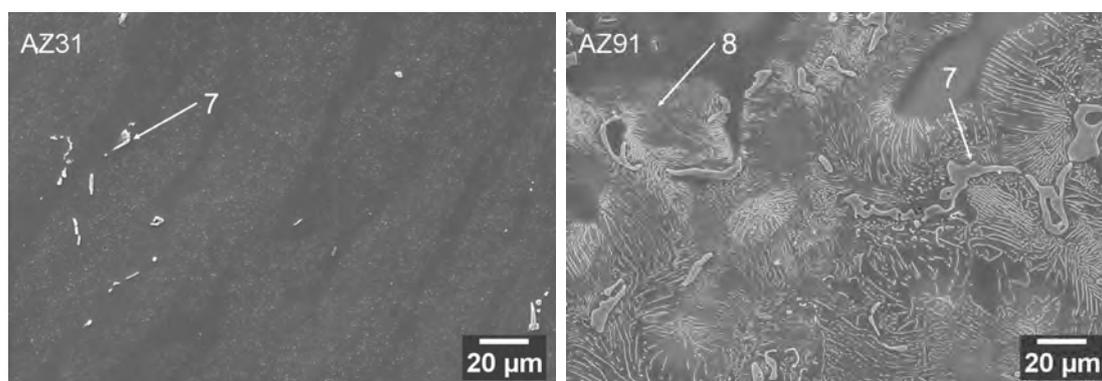
et zirconium pour la matrice de l'alliage WE43. Un enrichissement en zirconium dans certaines zones du grain (3) (Fig. III.2) à hauteur de 3,9 %<sub>m</sub> contre 0,3 %<sub>m</sub> pour les autres zones de la matrice est également constaté dans le cas de l'alliage WE43. La matrice de l'alliage EV31 est enrichie en néodyme, gadolinium et zinc. L'analyse EDS n'a pas permis de détecter le gadolinium dans la phase intermétallique (4) comme mentionné dans la littérature [88, 131, 132].

La microstructure de l'alliage ZE41 est présentée sur la figure III.3. Une phase intermétallique riche en Mg et zinc précipite le long des joints de grains de la matrice  $\alpha$ . Cette phase secondaire est connue sous le nom de phase T :  $Mg_7Zn_3RE$ , où RE désigne un mélange de terres rares [37].



**FIGURE III.3** – Micrographie MEB de l'alliage ZE41 après attaque chimique. (6) Phase T :  $Mg_7Zn_3RE$ .

Des micrographies MEB de la microstructure des alliages de la famille Mg-Al-Zn (série AZ) sont présentées sur la figure III.4. En accord avec la littérature, l'alliage AZ91 se



**FIGURE III.4** – Micrographies MEB des alliages Mg-Al-Zn après attaque chimique. (7) Phase  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$ , (8) phase eutectique  $\alpha$  et  $\beta$ .

caractérise par la présence d'une phase secondaire  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$  (7) au sein de la matrice  $\alpha$  riche en Mg, ainsi que d'une phase  $\alpha$  eutectique (8) [2, 133, 134]. L'alliage AZ31, de par

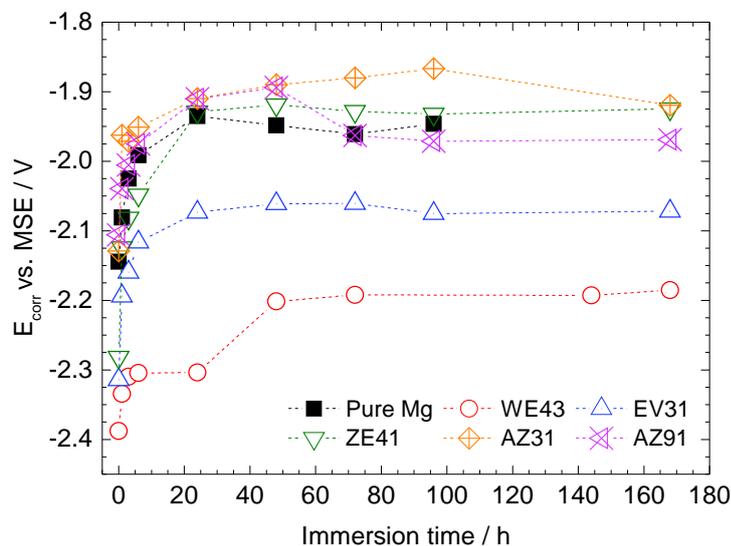
sa teneur moindre en aluminium, présente une plus faible fraction surfacique de phase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (7).

## 2 Étude du comportement en corrosion des alliages de magnésium en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Dans cette première partie, le comportement des différents alliages lors de l'immersion dans une solution de sulfate de sodium a été étudié par le suivi du potentiel de corrosion, le tracé des courbes intensité-potential et par des mesures d'impédance électrochimique au cours de l'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

### 2.1 Évolution du potentiel de corrosion et du pH avec le temps d'immersion

La figure III.5 illustre la variation du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) du Mg pur et des alliages de Mg lors de l'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Les valeurs de  $E_{corr}$



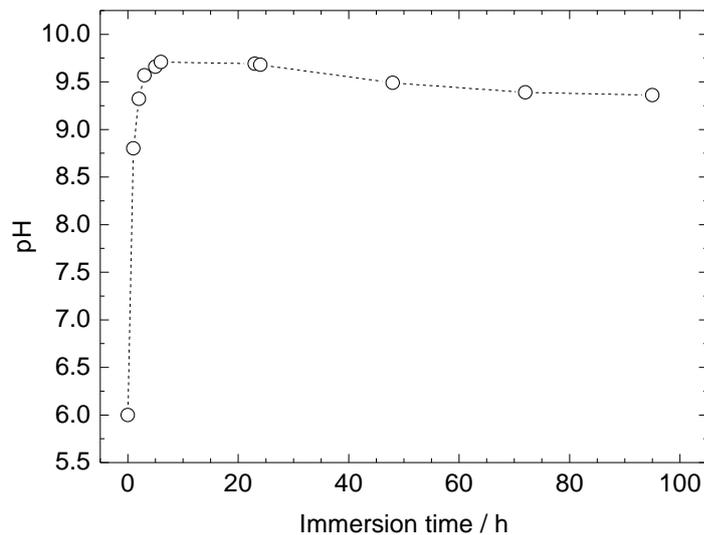
**FIGURE III.5** – Valeurs de  $E_{corr}$  obtenues pour les alliages de Mg et le Mg pur au cours de l'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

deviennent stables après 24 d'immersion pour tous les systèmes sauf pour le WE43 pour lequel les valeurs se stabilisent seulement après 48 h d'immersion. Ce temps relativement long correspond à formation progressive d'un film d'oxydes - hydroxydes en accord avec

la littérature [47, 69]. Après 24 h d'immersion, les alliages AZ31 et ZE41 ont une valeur de  $E_{corr}$  légèrement plus anodique ( $-1,92\text{ V} / \text{MSE}$ ) et l'alliage AZ91 plus cathodique ( $-1,97\text{ V} / \text{MSE}$ ) que celle du Mg pur ( $-1,95\text{ V} / \text{MSE}$ ). Ce décalage est corrélé à la présence d'éléments plus nobles dans la matrice et des composés intermétalliques [9, 14]. Pour l'alliage AZ91, un déplacement de  $E_{corr}$  vers des valeurs cathodiques est observé entre 48 h et 72 h. Ce phénomène peut être lié au décrochage des particules de phase  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  et sera détaillé à la partie 3.1 de ce chapitre.

Les valeurs de  $E_{corr}$  pour les alliages EV31 et WE43 sont fortement déplacées vers des potentiels plus cathodiques : respectivement de  $-2,1$  et de  $-2,2\text{ V} / \text{MSE}$ . Il est fréquent de trouver des valeurs de  $E_{corr}$  plus cathodiques que le Mg pur pour des alliages industriels contenant des terres rares, en particulier les alliages de la série WE [8, 40, 135, 136]. La quantité de zirconium présente, notamment dans la matrice, serait à l'origine de ce phénomène [13]. Même à de très faibles taux de Zr en solution solide ( $0,01\%_{\text{massique}}$ ), un décalage des valeurs de  $E_{corr}$  de l'ordre de  $90\text{ mV}$  a été observé dans la littérature [13]. L'enrichissement en Zr, plus important pour l'alliage WE43 que pour l'alliage EV31 pourrait ainsi être à l'origine d'un décalage plus significatif des valeurs de  $E_{corr}$  pour le WE43.

La figure III.6 présente l'évolution du pH mesuré dans la solution d'immersion ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{ M}$ ) pour l'alliage AZ31. En accord avec la littérature, les valeurs de pH évoluent



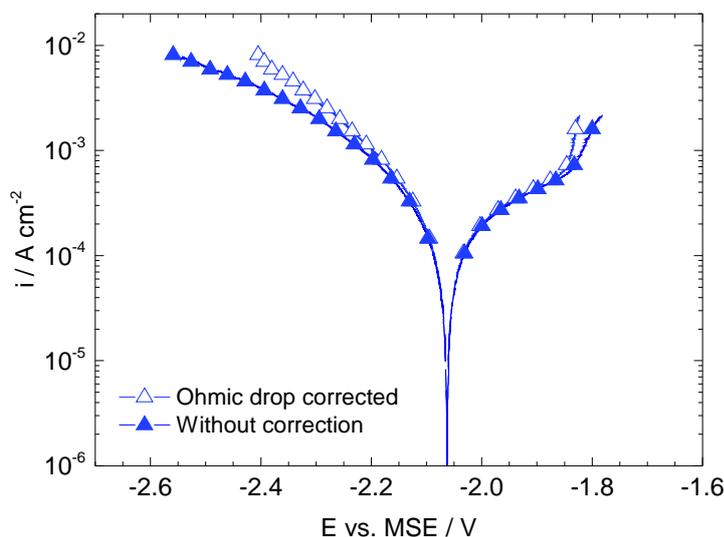
**FIGURE III.6** – Evolution du pH de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en fonction du temps d'immersion pour l'alliage AZ31.

fortement durant les premières heures d'immersion pour atteindre une valeur de 9,7 après 4–5 h d'immersion [48]. Pour des temps plus longs, le pH se stabilise autour de 9,5. Ces valeurs élevées de pH sont dues à la production d'ions  $\text{OH}^-$  par réduction de l'eau

(réaction I.4) et correspondent à la zone de stabilité et de formation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , d'après le diagramme de Pourbaix [137]. Ainsi, après l'immersion, l'alcalinisation du milieu conduit à une précipitation de produits de corrosion à la surface de l'électrode.

## 2.2 Mesures stationnaires : courbes intensité-potentiel

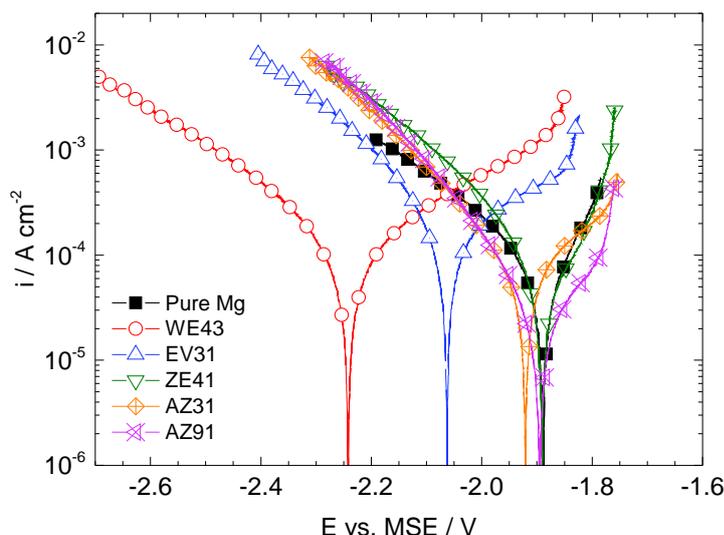
Afin de comparer le comportement des alliages et du Mg pur dans les domaines cathodique et anodique, des courbes intensité-potentiel ont été obtenues après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. La figure III.7 compare, à titre d'exemple, les courbes obtenues pour l'alliage EV31 avec les données brutes et les données corrigées à 80% de la chute ohmique. Dans le domaine anodique, la courbe est peu affectée par la correction de chute



**FIGURE III.7** – Influence de la correction de chute ohmique sur une courbe intensité-potentiel obtenue pour l'alliage EV31 après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

ohmique jusqu'au point d'inflexion, la déviation est ensuite significative. Dans le domaine cathodique, l'écart entre la branche corrigée et non corrigée devient notable à partir d'environ 100 mV de surtension et impacte significativement la pente de la courbe. Ceci est dû aux fortes densités de courant cathodique mesurées (de l'ordre du  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Pour analyser rigoureusement les courbes obtenues pour tous les alliages, il a donc été nécessaire d'effectuer une correction de chute ohmique.

Les courbes courant-tension, corrigées de la chute ohmique, obtenues pour tous les alliages après 24 h d'immersion sont présentées sur la figure III.8. La réaction cathodique est due à la réduction de l'eau (réaction I.4). Dans le domaine anodique, la présence d'un



**FIGURE III.8** – Courbes intensité-potential, corrigées de la chute ohmique, obtenues pour les alliages de Mg et le Mg pur après 24 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

plateau de pseudo-passivité, que l’on peut associer à l’existence d’un film partiellement protecteur est clairement visible, en particulier dans le cas des alliages EV31 et WE43 et, dans une moindre mesure, pour les alliages de la série AZ.

Les coefficients de Tafel  $b_a$  et  $b_c$  ont été déterminés graphiquement dans les domaines anodique et cathodique pour chaque alliage et pour le Mg pur à partir des courbes corrigées de la chute ohmique (Fig. III.8). Les valeurs de  $b_a$  et  $b_c$  sont reportées dans le tableau III.2.

**TABLEAU III.2** – Valeurs des pentes de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) et anodiques ( $b_a$ ) déterminées graphiquement à partir des courbes courant-tension corrigées de la chute ohmique (Fig. III.8) et du coefficient  $B$ . L’erreur sur  $B$  est liée à l’erreur sur la détermination graphique des valeurs des pentes  $b_a$  et  $b_c^*$ .

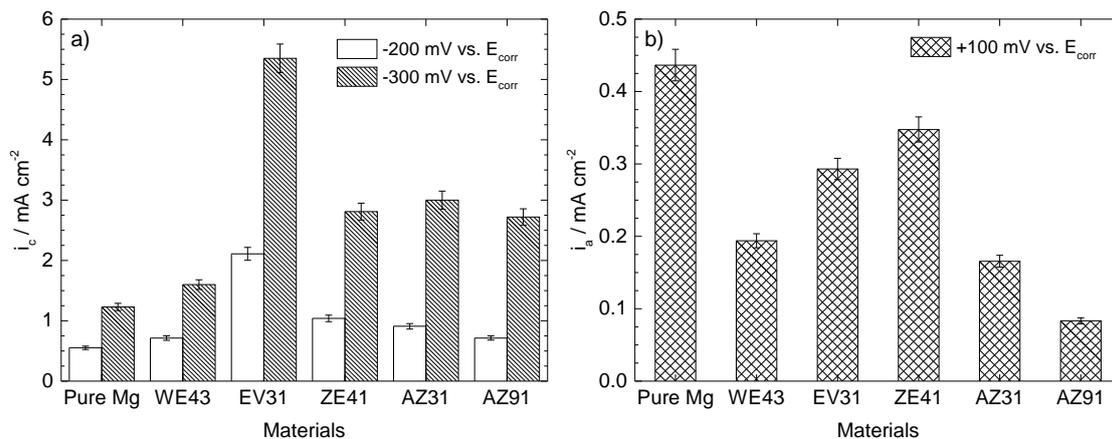
Matériaux	$b_c$ (mV·déc <sup>-1</sup> )	$b_a$ (mV·déc <sup>-1</sup> )	$B$ (mV)
Mg	265	120	$36 \pm 2,5$
WE43	275	335	$66 \pm 2,2$
EV31	250	355	$64 \pm 2,2$
ZE41	215	105	$31 \pm 2,4$
AZ31	170	220	$42 \pm 2,2$
AZ91	170	155	$35 \pm 2,2$

$$* \Delta B = \frac{\partial B}{\partial b_a} \Delta b_a + \frac{\partial B}{\partial b_c} \Delta b_c = \frac{b_c^2}{2,303(b_a + b_c)^2} \Delta b_a + \frac{b_a^2}{2,303(b_a + b_c)^2} \Delta b_c \text{ avec } \Delta b_c \simeq \Delta b_a \simeq 10 \text{ mV}$$

## 2. Étude du comportement en corrosion des alliages de magnésium en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Une valeur de  $b_c$  de l'ordre de  $250 \text{ mV} \cdot \text{déc}^{-1}$  a été déterminée pour le Mg pur et les alliages à l'exception de ceux de la série AZ qui présentent une valeur plus faible ( $170 \text{ mV} \cdot \text{déc}^{-1}$ ). La détermination de la pente dans le domaine anodique est effectuée entre le potentiel de corrosion et le point d'inflexion de la courbe qui correspond à la rupture du film. Pour les deux alliages riches en terres rares qui présentent un plateau de pseudo-passivité assez long par rapport aux autres alliages, les valeurs de  $b_a$  sont environ trois fois plus élevées que pour le Mg pur et l'alliage ZE41 et atteignent environ  $350 \text{ mV} \cdot \text{déc}^{-1}$ . Les alliages de la série AZ présentent des valeurs de  $b_a$  intermédiaires. Ainsi, les valeurs de  $B$  (Eq. II.12) données dans le tableau III.2 varient de  $36 \text{ mV}$  (valeur moyenne pour le Mg pur et les alliages ZE41, AZ31 et AZ91) à  $65 \text{ mV}$  (valeur moyenne pour les alliages WE43 et EV31). Des valeurs de  $B$  proches de  $35 \text{ mV}$  sont généralement reportées dans la littérature [79].

Pour compléter l'analyse des courbes courant-tension, les valeurs des densités de courant relevées à deux surtensions cathodiques et une surtension anodique sont reportées sur la figure III.9. Dans le domaine cathodique (Fig. III.9a), à  $-200$  ou  $-300 \text{ mV} / E_{corr}$ , les



**FIGURE III.9** – Densités de courant : (a) pour deux surtensions cathodiques ( $-200$  et  $-300 \text{ mV} / E_{corr}$ ) et (b) pour une surtension anodique de  $+100 \text{ mV} / E_{corr}$  déterminées pour tous les alliages de Mg et le Mg pur après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$  ( $\Omega = 250 \text{ rpm}$ ).

densités de courant sont toujours plus élevées pour les alliages que pour le Mg pur. L'alliage WE43 présente des valeurs de  $i_c$  relativement proches de celle du Mg pur. Les alliages ZE41, AZ31 et AZ91 ont des valeurs environ trois fois supérieures et l'EV31 presque cinq fois supérieures au Mg pur. Pour l'EV31, la valeur très élevée de  $i_c$  pourrait s'expliquer par la présence d'un grand nombre de précipités intermétalliques (Mg-Nd-Zn) et de particules aciculaires submicroniques riches en Zr et Zn (Figs. III.1 et III.2). Ce grand nombre de particules serait à l'origine d'une surface d'échange importante avec la matrice et donc d'un courant cathodique élevé, comme cela a été montré dans le cas de particules d'aluminium

distribuées dans une matrice de Mg [138]. L'alliage WE43, essentiellement composé de la matrice  $\alpha$  présente des courants  $i_c$  proches de ceux du Mg pur.

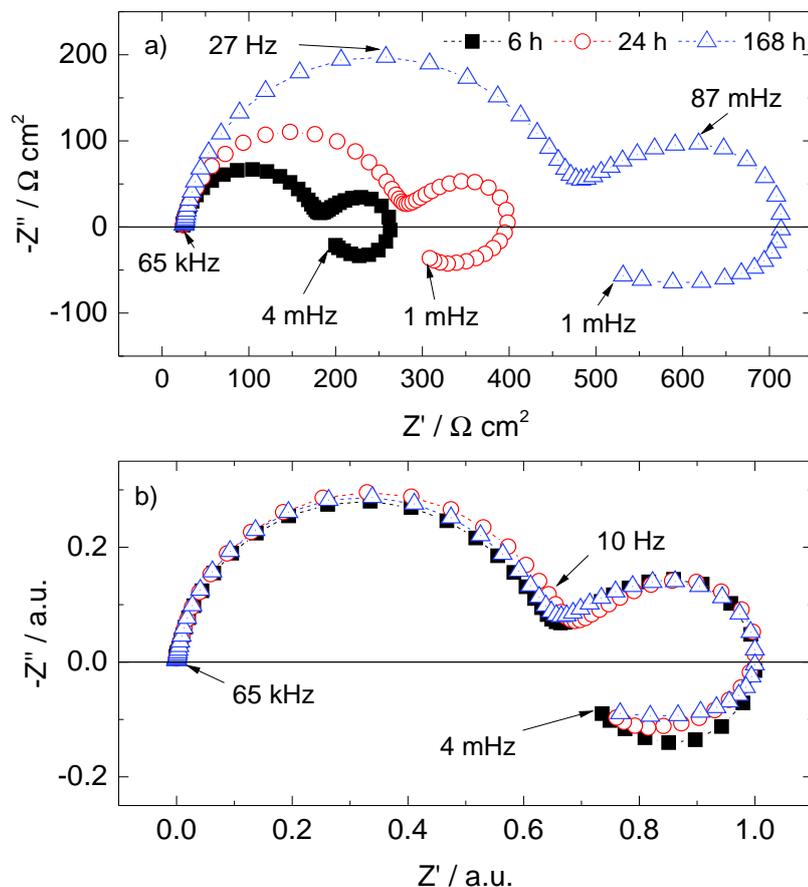
Dans le domaine anodique (Fig. III.9b), à +100 mV, quel que soit l'alliage considéré les courants sont du même ordre de grandeur ( $0,1-0,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Cependant, le Mg pur a les valeurs de  $i_a$  les plus élevées, suivi par le ZE41, l'EV31, le WE43 et l'AZ31 qui présentent des valeurs proches puis l'AZ91. Ce résultat indique que le film formé à la surface des alliages est plus protecteur que le film formé à la surface du Mg pur. Les valeurs de  $i_a$  les plus faibles ont été relevées pour les alliages de la série AZ (AZ31 et AZ91). Cela peut être expliqué par l'incorporation d'Al dans le film d'oxydes - hydroxydes [26–28].

Les courbes courant-tension ont montré que la présence d'éléments d'alliage (Al, Zn, Y, Nd, Zr, Gd) influence le comportement anodique et cathodique des alliages de Mg. Pour résumer, les courants cathodiques augmentent et les courants anodiques diminuent par comparaison avec le Mg pur. Ainsi, du point de vue de la résistance à la corrosion, l'augmentation significative des courants cathodiques, attribuée au couplage galvanique entre les particules intermétalliques et la matrice, sera particulièrement néfaste, en particulier pour l'alliage EV31. La faible diminution des courants anodiques ne sera suffisante pour contrebalancer la réaction cathodique au niveau des particules intermétalliques. Le comportement en corrosion des alliages de Mg et du Mg sera analysé au cours du temps d'immersion à l'aide des mesures d'impédance électrochimique dans la partie suivante.

## 2.3 Évolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion

Des diagrammes d'impédance ont été obtenus en fonction du temps d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour tous les alliages ainsi que pour le Mg pur. À titre d'exemple les diagrammes d'impédance obtenus à 6 h, 24 h ou 168 h d'immersion pour l'alliage EV31 sont donnés sur la figure III.10a.

Quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes sont constitués de trois boucles (deux capacitives et une inductive à basse fréquence) qui correspondent à trois constantes de temps. En accord avec le modèle proposé pour expliquer les trois constantes de temps observées pour le Mg pur [47], l'attribution des constantes de temps sur les diagrammes d'impédance est la suivante : la première boucle capacitive est associée au transfert de charge et à un effet de film, la deuxième à la relaxation du transport de matière dans la couche poreuse d'hydroxyde de Mg et la boucle inductive est associée à la relaxation de l'espèce intermédiaire adsorbée  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$ . La normalisation de ces trois diagrammes par rapport à la valeur maximale de la partie réelle (Fig. III.10b) montre une superposition des

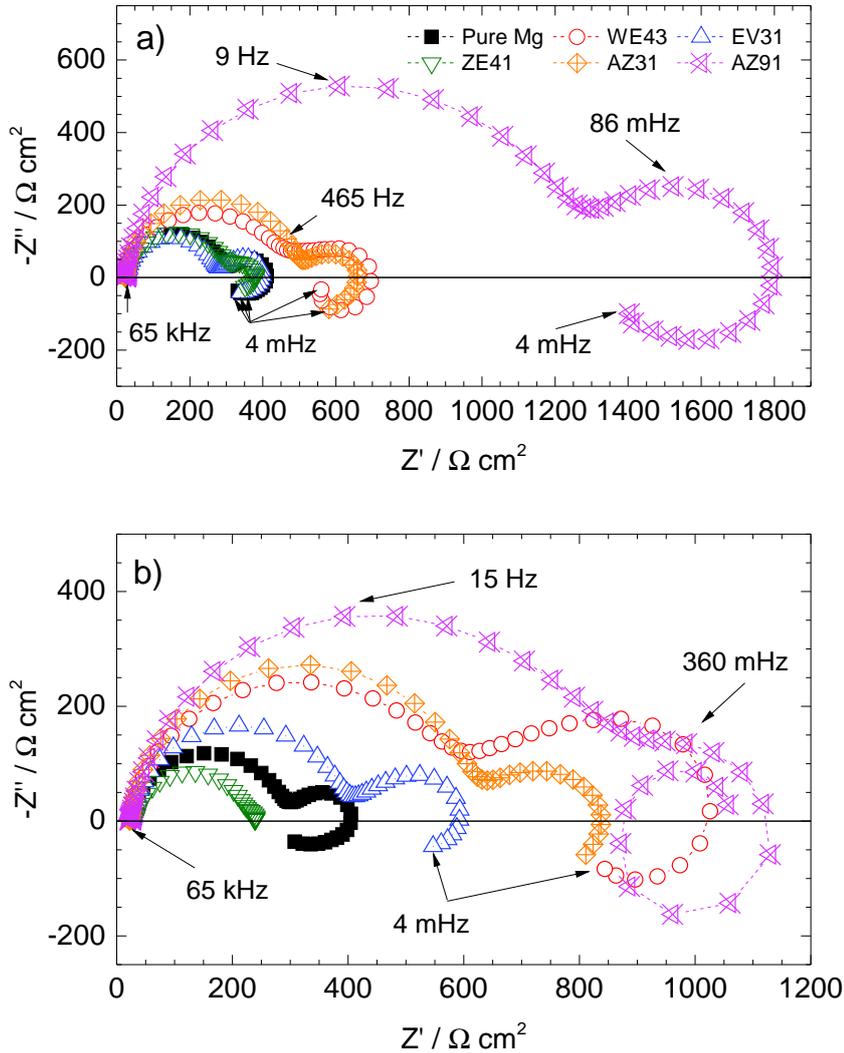


**FIGURE III.10** – (a) Diagrammes d'impédance obtenus pour l'alliage EV31 pour trois temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm) et (b) diagrammes d'impédance normalisés.

diagrammes. Ce résultat indique que le mécanisme de corrosion est indépendant du temps d'immersion. L'augmentation de la taille respective des boucles avec le temps d'immersion (Fig. III.10a) est associée à la diminution de la surface active liée à la formation et la croissance du film de  $\text{MgO}$  à la surface de l'alliage. Les mêmes observations ont été faites pour tous les alliages, pour lesquels l'évolution des diagrammes est similaire au cours du temps.

La comparaison des diagrammes d'impédance après 24 h et 72 h pour le Mg pur et les alliages (Fig. III.11) permet de généraliser le comportement de l'EV31 aux autres nuances. En effet, après 24 h d'immersion (Fig. III.11a) tous les diagrammes présentent la même allure que celui du Mg pur et se caractérisent par les trois mêmes constantes de temps. Cette similitude entre l'allure du diagramme d'impédance du Mg pur et l'allure de ceux présentés que la figure III.11 montre que la corrosion des alliages est gouvernée par la réactivité de la matrice riche en Mg. Trois groupes peuvent alors être observés :

- le Mg pur et les alliages EV31 et ZE41 présentent les plus petites impédances ;



**FIGURE III.11** – Comparaison des diagrammes d'impédance obtenus pour les alliages de Mg et le Mg pur après (a) 24 h et (b) 72 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250 \text{ rpm}$ ).

- les alliages WE43 et AZ31 ont des valeurs d'impédance similaires, deux fois supérieures à celles du premier groupe ;
- l'AZ91 se distingue des deux groupes précédents par des valeurs plus élevées (environ quatre fois celles du Mg pur).

Pour l'alliage ZE41, après 72 h d'immersion on observe une modification de l'allure du diagramme d'impédance (Fig. III.11b), qui peut être attribuée à la présence de zinc dans l'alliage qui a un rôle néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion et au fort couplage galvanique avec les phases intermétalliques riches en zinc qui précipitent au niveau des joints de grains. Ainsi, une seule constante de temps clairement définie est visible sur le diagramme d'impédance. Pour l'alliage AZ91, on note l'apparition d'une boucle capacitive à très basse fréquence. Ce phénomène a déjà été observé et attribué à l'enrichissement en

aluminium de la couche d'oxydes - hydroxydes de Mg [2, 139]. Les alliages WE43 et EV31 ont des valeurs d'impédance plus élevées que celles relevées après 24 h d'immersion. Pour ces derniers, l'état stationnaire ne serait pas encore atteint et la surface active continuerait de diminuer.

Dans cette partie le comportement en corrosion de cinq alliages de Mg commerciaux a été étudié en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les diagrammes d'impédance ont permis de montrer que la corrosion des alliages est contrôlée par la dissolution de la matrice riche en Mg et par la formation progressive d'un film d'oxydes - hydroxydes. Dans la prochaine partie, les vitesses de corrosion seront déterminées pour les alliages, comparativement à celle du Mg pur, de manière à déterminer le rôle des éléments d'alliages sur la résistance à la corrosion.

### 3 Détermination de la vitesse de corrosion

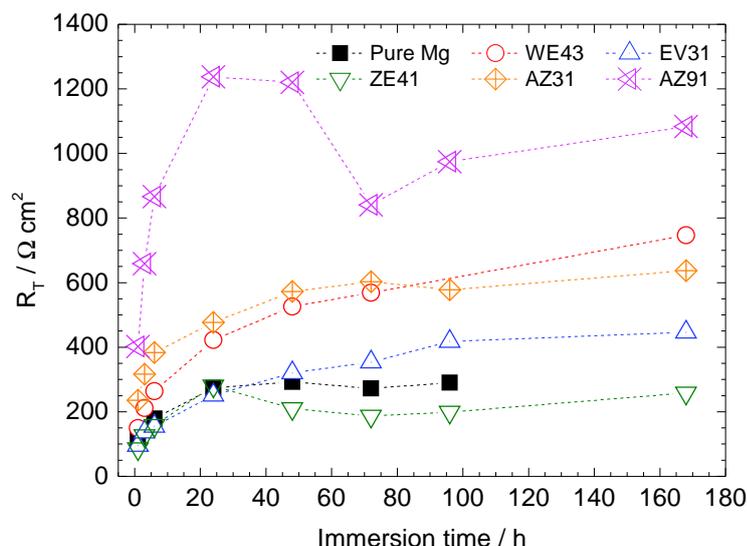
Les courants de corrosion ont été déterminés à partir des mesures électrochimiques et comparés à ceux obtenus à partir du dosage des ions  $\text{Mg}^{2+}$  en solution.

#### 3.1 Valeurs de résistance de transfert de charge $R_T$ aux temps d'immersion longs

Les valeurs des résistances de transfert de charge ( $R_T$ ) qui correspondent au diamètre de la première boucle pour tous les alliages et le Mg pur ont été déterminées graphiquement. Ces valeurs sont reportées sur la figure III.12 pour différents temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M et seront utilisées ensuite pour la détermination des vitesses de corrosion. Le suivi de cette grandeur pour des temps d'immersion longs (Fig. III.12a) permet d'identifier trois groupes distincts :

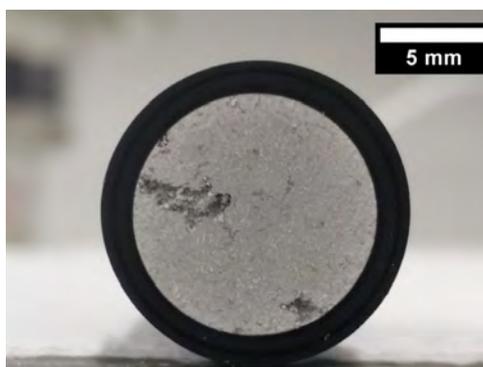
1. Le Mg pur, les alliages ZE41 et AZ31 pour lesquels les valeurs de  $R_T$  augmentent durant les premières 24 h d'immersion puis restent constantes ;
2. Les alliages WE43 et EV31 dont les valeurs de  $R_T$  augmentent significativement durant les premières 24 h d'immersion puis continuent d'augmenter plus lentement ;
3. L'alliage AZ91 pour qui la valeur de  $R_T$  augmente fortement durant 24 h atteint un plateau puis diminue brusquement à 72 h et augmente de nouveau.

Comme discuté précédemment, ces variations de  $R_T$  sont liées à la formation d'un film qui a pour effet de diminuer progressivement la surface active et qui devient probablement plus protecteur grâce à l'incorporation d'éléments d'alliage comme le suggèrent les valeurs de  $i_a$  (Fig. III.9). Pour l'alliage AZ91, la diminution des valeurs de  $R_T$  observées à 72 h



**FIGURE III.12** – Résistances de transfert de charge en fonction du temps d'immersion (2 h à 168 h) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M obtenues pour les alliages de Mg et le Mg pur ( $\Omega = 250$  rpm).

d'immersion correspond à un déchaussement de particules du à la décohésion des phases  $\beta$  autour de la matrice provoquée par le couplage galvanique [134]. Une observation visuelle de l'alliage après 168 h d'immersion est présentée sur la figure III.13. On voit clairement la



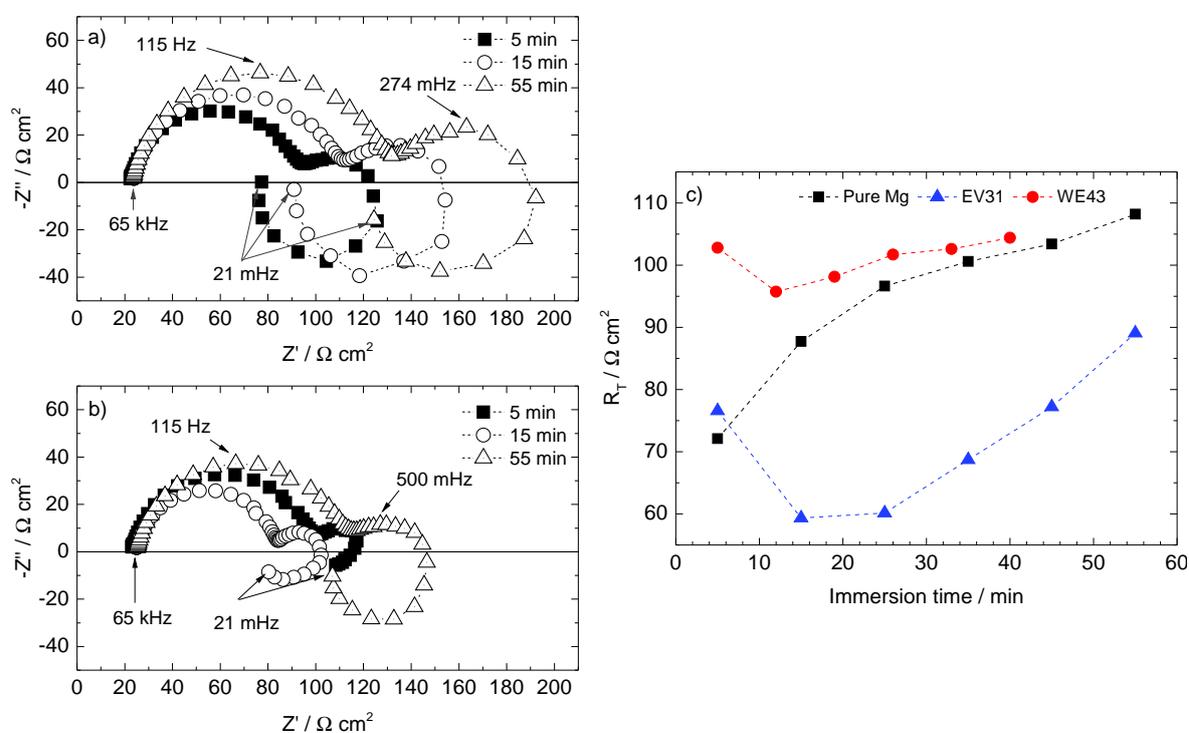
**FIGURE III.13** – Observation visuelle de la surface de l'alliage AZ91 après 168 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

présence de gros trous à la surface de l'alliage. Ce phénomène de déchaussement, également appelé "*undermining*", génère une brusque augmentation de la surface active ce qui cause une variation non monotone des valeurs de  $E_{corr}$  et de  $R_T$  observée sur les figures III.5 et III.12a, respectivement. Après 168 h d'immersion, la valeur de  $R_T$  ( $1100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) demeure inférieure à celle déterminée après 24 h d'immersion ( $1240 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Ceci indique une variation significative de la surface active. De manière à mieux comprendre la relation entre la microstructure des alliages, en particulier à base de terres rares, et leurs comportements

en corrosion, des mesures d'impédance ont été réalisées sur des temps d'immersion courts. Ces résultats sont commentés dans la partie suivante.

### 3.2 Comportement aux temps d'immersion courts

Des mesures d'impédance ont été réalisées durant la première heure d'immersion pour le Mg pur et les alliages riches en terres rares EV31 et WE43. Les diagrammes sont reportés pour le Mg pur et l'alliage EV31 sur les figures III.14a et b respectivement et l'évolution des valeurs de  $R_T$  durant la première heure d'immersion est présentée sur la figure III.14c. Les diagrammes d'impédance obtenus à 5 min, 15 min et 55 min (Fig. III.14a et b) ont



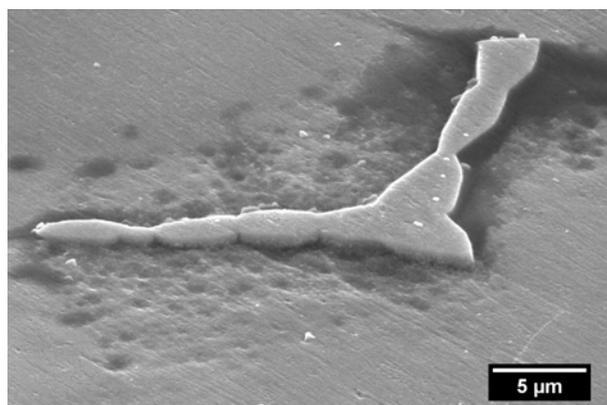
**FIGURE III.14** – Diagrammes d'impédance obtenus pour (a) le Mg pur et (b) l'alliage EV31 après 5 min, 15 min et 55 min d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm). (c) Évolution des valeurs de  $R_T$  pour les alliages WE43, EV31 et le Mg pur de 5 min à 55 min d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

une allure similaire à ceux obtenus pour des temps plus longs, les valeurs d'impédance sont faibles (liées à un faible recouvrement par le film de produits de corrosion) et la boucle inductive est nettement marquée, particulièrement pour le Mg pur. Il est possible qu'une quantité importante d'ions  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  à la surface de l'alliage soit à l'origine de la taille plus importante de la boucle inductive. Pour le Mg pur, la valeur de  $R_T$  est proche de  $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 5 min d'immersion. Cette valeur augmente de manière monotone pour atteindre une valeur de  $110 \Omega \cdot \text{cm}^2$  après 55 min d'immersion. Dans le cas de l'alliage EV31 on note une

diminution des valeurs de  $R_T$  de 75 à  $60 \Omega \cdot \text{cm}^2$  entre 5 et 15 min d'immersion. La valeur de  $R_T$  augmente à nouveau entre 25 et 55 min d'immersion. Cette variation non monotone est également observée dans le cas de l'alliage WE43, mais avec une diminution plus faible des valeurs de  $R_T$ . L'alliage EV31 possède une microstructure exposant un grand nombre de particules intermétalliques : la phase intermétallique de type Mg-Nd-Zn qui cristallise le long des joints de grains et les amas de particules fines de forme aciculaire, riches en Zr et Zn.

Par ailleurs, des densités de courant cathodique élevées ont été mesurées (Fig. III.9) pour cet alliage. Des observations de la surface de l'alliage EV31 par MEB et des mesures par microscopie AFM (*in situ* et *ex situ*) ont été réalisées à différents temps (courts) d'immersion.

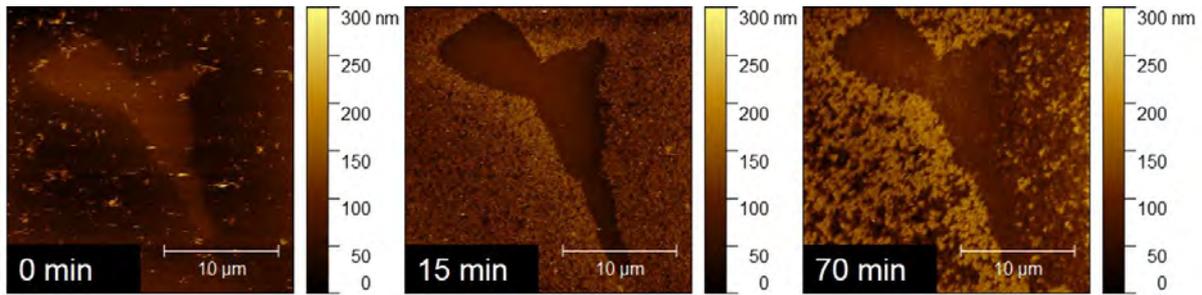
La figure III.15 présente une particule de type Mg-Nd-Zn après 45 min d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (électrode tournante). L'échantillon a été légèrement poli pendant 2 à 3 s avec une suspension de type Struers<sup>®</sup> OP-S ( $0,04 \mu\text{m}$ ) de manière à enlever les produits de corrosion. On note la dissolution importante de la matrice autour



**FIGURE III.15** – Observation MEB d'une particule intermétallique Mg-Nd-Zn après 45 min d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

de la particule qui demeure intacte. Cette figure illustre le couplage galvanique qui se produit entre la matrice et la phase intermétallique qui joue le rôle de cathode.

Des analyses de suivi *in situ* par AFM ont été entreprises de manière à supprimer l'étape d'élimination des produits de corrosion avant l'observation. Les mesures AFM *in situ* après quelques secondes (0 min), 15 min et 70 min d'immersion sont présentées sur la figure III.16. La première mesure effectuée quelques secondes après immersion (0 min) montre que la phase Mg-Nd-Zn est surélevée par rapport à la matrice d'environ 100 à 150 nm. Ceci est probablement généré lors du polissage à cause d'une différence de dureté entre la matrice et la phase intermétallique. Après 15 et 70 min d'immersion, on observe

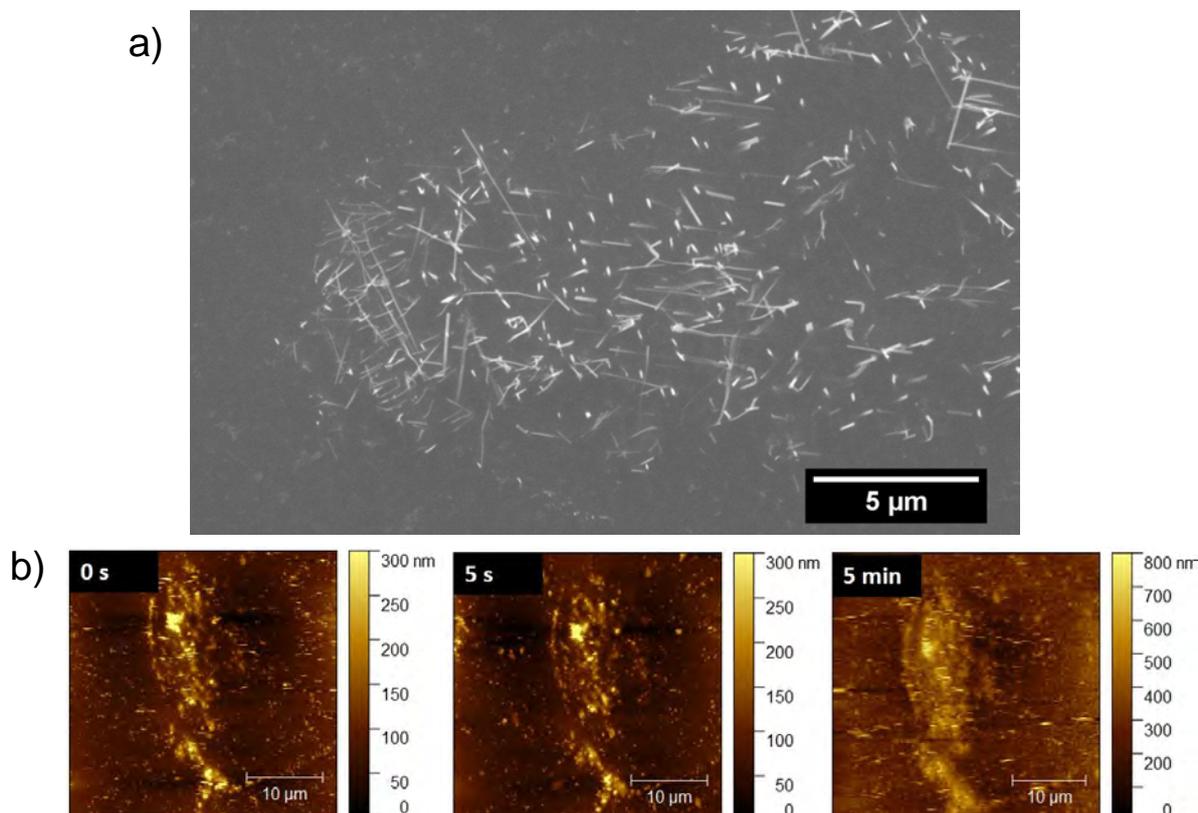


**FIGURE III.16** – Particule intermétallique de type Mg-Nd-Zn à la surface de l’alliage EV31 observée *in situ* par AFM à différents temps d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

une croissance des produits de corrosion au niveau de la matrice mais la particule ne semble pas être affectée par l’immersion.

L’évolution de la morphologie de la surface des particules riches en Zr et Zn avec le temps d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a également été étudiée. À cause de la petite taille des éléments analysés (Fig. III.17a), il a été nécessaire de réaliser les mesures AFM *ex situ* pour avoir une résolution suffisante. Trois mesures, avant immersion, après 5 s ou 15 min d’immersion, sont présentées sur la figure III.17b. Les premières mesures à 0 et 5 s montrent un amas de particules aciculaires tel qu’il a été observé par MEB (Fig. III.17a). Après 5 s d’immersion, la morphologie ne semble pas modifiée, ainsi l’étape d’immersion et de séchage de l’échantillon n’impacte pas la mesure. Entre 5 s et 5 min d’immersion, la forme globale des particules est conservée mais on note un changement au niveau de la pleine échelle : de 0–300 nm à 5 s d’immersion et de 0–800 nm à 5 min d’immersion.

Au début de l’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le couplage galvanique va créer une crevasse et un déchaussement de la particule. Lorsque le temps d’immersion augmente, celle-ci pourra être éjectée. Ce processus génère une augmentation de la surface active, comme cela a été observé pour l’alliage AZ91. Ainsi, la diminution des valeurs de  $R_T$  observée, en particulier pour l’alliage EV31 (Fig. III.14c), serait liée à une augmentation de la surface active, qui deviendrait supérieure à la surface géométrique ( $1 \text{ cm}^2$ ). Bland *et al.* ont récemment montré que pour une phase secondaire de composition et de recouvrement surfacique donnés, le courant galvanique augmente avec une diminution de la taille des particules sur un système modèle [138]. La présence de particules aciculaires avec une grande surface d’échange, dans le cas de l’alliage EV31 (Fig. III.17a), pourrait expliquer un courant galvanique plus fort pour cet alliage.

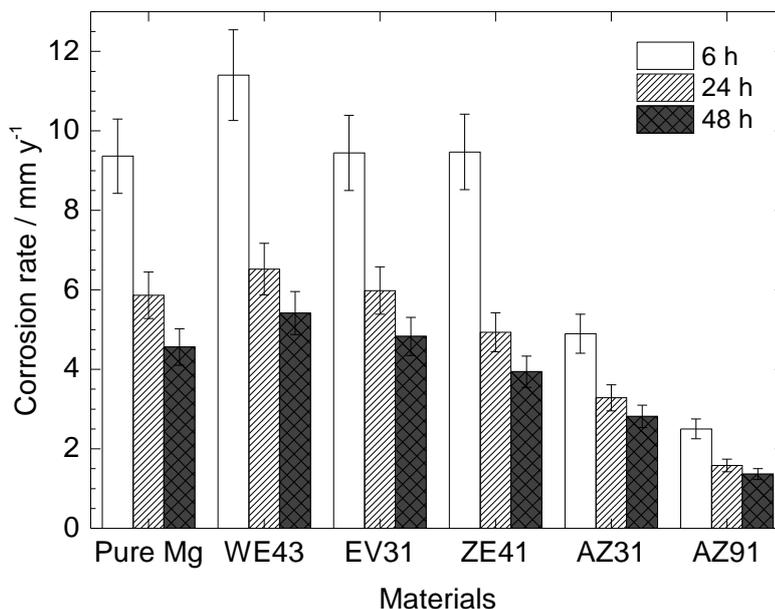


**FIGURE III.17** – (a) Observation MEB d'une zone riche en particules aciculaires (Zr et Zn) après polissage. (b) Analyse AFM *ex situ* d'un amas de particules riches en Zr et Zn à la surface de l'alliage EV31 après différents temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

### 3.3 Détermination des vitesses de corrosion par dosage des ions $\text{Mg}^{2+}$ et comparaison avec les données électrochimiques

Les vitesses de corrosion déterminées par ICP-AES (Eq. II.18) après 6 h, 24 h et 48 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont reportées sur la figure III.18. L'intervalle de confiance correspond à l'écart-type entre plusieurs essais. Après 6 h d'immersion, la vitesse de corrosion est significativement plus élevée pour l'alliage WE43 (environ  $12 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ), autour de  $9 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$  pour le Mg pur et les alliages EV31 et ZE41, et plus faible pour les alliages AZ31 et AZ91 (respectivement  $5 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$  et  $2,5 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ). Ces valeurs diminuent ensuite avec le temps d'immersion pour tous les alliages. Après 48 h d'immersion, les vitesses de corrosion déterminées par ICP-AES sont toujours plus élevées dans le cas des alliages EV31 et WE43 que pour les autres alliages. Il est possible de classer les alliages et le Mg pur en fonction des vitesses de corrosion (par ordre décroissant) :

$$\text{WE43} \sim \text{EV31} \sim \text{Pure Mg} > \text{ZE41} > \text{AZ31} > \text{AZ91}$$



**FIGURE III.18** – Vitesses de corrosion déterminées par ICP-AES pour les différents alliages de Mg et le Mg pur après 6 h, 24 h ou 48 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

De manière à comparer les vitesses de corrosion obtenues par ICP-AES avec les résultats d’électrochimie, les densités de courant de corrosion instantanées ( $i_{corr}$ ) et intégrées ( $i_{corr,intégrée}$ ) ont été calculées avec la relation de Stern-Geary (Eq. II.12) et les valeurs de  $R_T$  déterminées graphiquement.

Une valeur de  $R_T$  intégrée ( $R_{T,intégrée}$ ) a été calculée (Eq. II.13) pour prendre en compte la variation des valeurs de  $R_T$  durant les premières 24 h d’immersion (Fig. III.14 et III.12). Ces valeurs sont reportées dans le tableau III.3. Les valeurs calculées en intégrant la résistance de transfert de charge sont moins élevées d’environ 25 % par rapport aux valeurs de  $R_T$  (Tab. III.3) sauf pour les alliages ZE41 (29 %) et AZ31 (15 %). La plus grande valeur de  $i_{corr}$  est obtenue pour l’alliage EV31 ( $250 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et la plus faible pour l’alliage AZ91 ( $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Ainsi, on constate que les deux alliages riches en terres rares (WE43 et EV31) présentent les courants de corrosion les plus élevés (Tab. III.3). On peut mentionner que les valeurs de  $i_{corr}$  seraient plus faibles en utilisant une valeur de  $B = 36 \pm 6$  mV comme pour les autres alliages.

La figure III.19 compare les vitesses de corrosion calculées à partir des données électrochimiques ( $i_{corr,mean}$ ) en utilisant des valeurs de  $R_{T,intégrée}$  et par dosage (ICP-AES) des ions  $\text{Mg}^{2+}$  en solution. On constate tout d’abord que les vitesses de corrosion obtenues par électrochimie sont inférieures à celles déterminées par ICP-AES sauf pour l’alliage EV31. L’écart entre les deux méthodes peut tout d’abord être expliqué par la difficulté

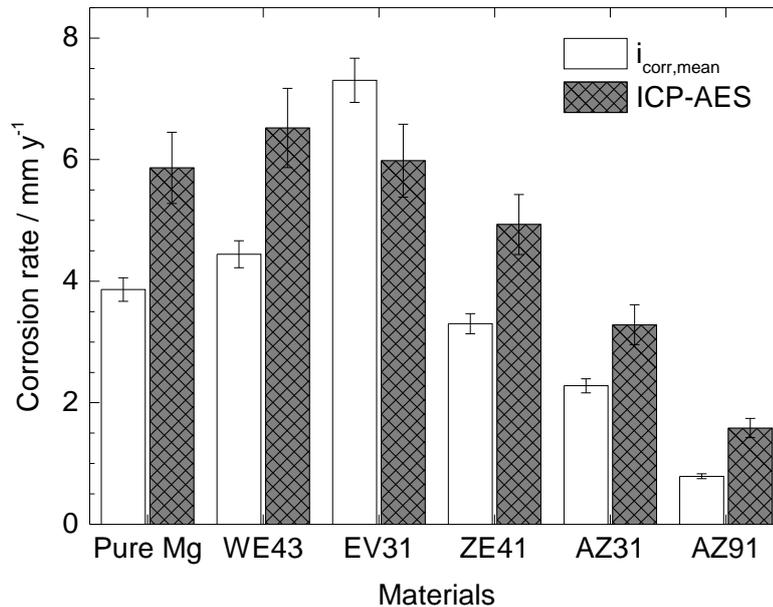
**TABLEAU III.3** – Valeurs de  $R_T$  déterminées graphiquement à partir des diagrammes d'impédance (Fig. III.12a) obtenus après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les valeurs de  $R_{T,intégrée}$  correspondent à l'intégration des valeurs de  $R_T$  d'après l'équation II.13. Les valeurs de  $i_{corr}$  et  $i_{corr,intégrée}$  ont été calculées en utilisant la relation de Stern-Geary (Eq. II.12) et les valeurs  $R_T$  et  $R_{T,intégrée}$  respectivement.

Matériaux	$R_T$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{T,intégrée}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\frac{R_T - R_{T,intégrée}}{R_T}$ (%)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$i_{corr,intégrée}$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Mg	275	210	24	131	172
WE43	420	315	25	155	208
EV31	250	190	25	254	339
ZE41	280	200	29	110	155
AZ31	480	405	15	88	103
AZ91	1240	970	22	29	36

à déterminer des vitesses de corrosion par des mesures électrochimiques dans le cas du Mg et de ses alliages [72, 74]. En effet, les valeurs de  $R_T$  tiennent compte de la surface active qui décroît avec le temps d'immersion et l'utilisation de la relation de Stern-Geary est discutable car les conditions pour l'appliquer ne sont pas respectées [73, 74]. En particulier, les mécanismes ne sont pas strictement contrôlés par le transfert de charge. De plus, une autre raison qui expliquerait de plus faibles vitesses de corrosion obtenues par électrochimie est liée au mécanisme de corrosion du Mg. Le NDE peut être expliqué par une réaction chimique qui met en jeu l'espèce  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  pour produire des ions  $\text{Mg}^{2+}$  (Eq. I.3). Cette réaction n'a pas d'influence sur les mesures électrochimiques. Ce mécanisme justifie que les vitesses de corrosion déterminées par les mesures électrochimiques soient toujours inférieures à celles déterminées par ICP-AES. Il est intéressant de mentionner que l'utilisation des valeurs de  $R_P$  au lieu des valeurs de  $R_T$  dans l'équation de Stern-Geary auraient conduit à un résultat relativement similaire, car les valeurs de résistance  $R_T$  et  $R_P$  sont proches comme cela peut être vu sur la figure III.11, par exemple.

Il est toutefois important de noter que le classement des vitesses de corrosion, déterminé à partir des mesures électrochimiques, est le même que celui obtenu avec les résultats d'ICP-AES. Les alliages riches en terres rares (WE43 et EV31) ont des vitesses de corrosion deux à trois fois supérieures à celles des alliages de la série AZ (Fig. III.19). L'alliage ZE41 présente des vitesses de corrosion intermédiaires entre celles de l'alliage EV31 et celles des alliages AZ. On peut mentionner que le Mg et les alliages ont des vitesses de corrosion élevées, de l'ordre de quelques millimètres par an (dans les conditions expérimentales choisies).

Dans le cas de l'alliage EV31, la vitesse de corrosion calculée par les mesures électrochimiques est plus élevée que celle déterminée par ICP-AES comme cela a été montré sur la



**FIGURE III.19** – Comparaison des vitesses de corrosion des alliages de Mg et du Mg pur déterminées par électrochimie ( $i_{corr,mean}$ ) et par dosage (ICP-AES) après 24 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

figure III.19. Pour les premiers temps d’immersion et, en accord avec des densités de courant cathodique élevées (Fig. III.9), on peut supposer que, pour l’alliage EV31, la surface active augmente durant les premiers temps d’immersion. Les valeurs de  $R_T$  déterminées en tenant compte d’une surface géométrique de  $1\text{ cm}^2$  seraient donc sous-estimées. Les valeurs de  $i_{corr}$  calculées seraient alors surestimées. Après 24 h d’immersion, la formation progressive d’un film partiellement protecteur compense probablement cette variation de surface. Une variation de la surface a également été mentionnée dans le cas de l’alliage AZ91, associée à un décrochage des particules ou *undermining effect* (Fig. III.12) après 72 h d’immersion.

## 4 Conclusions

La résistance à la corrosion de cinq alliages de Mg a été étudiée en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les mesures électrochimiques ont mis en évidence un comportement des alliages relativement similaire à celui du Mg pur. Comme pour le Mg pur, les diagrammes d’impédance se caractérisent par trois constantes de temps. La corrosion des alliages est donc gouvernée par la corrosion de la matrice et par le recouvrement de la surface par une couche d’oxydes - hydroxydes de Mg. Les vitesses de corrosion déterminées par ICP-AES sont en bon accord avec les valeurs basées sur la détermination graphique des coefficients de Tafel et des

valeurs de  $R_T$ . L'écart observé entre les deux méthodes a été expliqué sur la base du modèle proposé dans la littérature pour le Mg pur qui considère l'existence de l'intermédiaire adsorbé  $Mg_{ads}^+$ . En milieu  $Na_2SO_4$ , les alliages de Mg contenant des terres rares présentent des vitesses de corrosion supérieures aux autres alliages et au Mg pur. Pour l'alliage EV31, les vitesses de corrosion élevées ont été corrélées à sa microstructure, qui présente un grand nombre de phases cathodiques, dont certaines de tailles sub-microniques. Il a été confirmé que les méthodes électrochimiques permettent d'analyser le processus de corrosion des alliages de Mg mais une détermination précise des vitesses de corrosion reste délicate et une comparaison avec des méthodes non-électrochimiques demeure nécessaire.

En accord avec certains auteurs, il a été montré que l'addition de terres rares avaient un rôle néfaste sur les vitesses de corrosion des alliages de Mg, probablement à cause d'un fort couplage galvanique entre la matrice et les particules intermétalliques [9–11, 13]. Toutefois, les alliages à base de terres rares présentent dans le domaine anodique un plateau de pseudo-passivité plus marqué. De plus, les valeurs de  $R_T$  pour ces alliages, en particulier pour le WE43, continuent d'évoluer lorsque le temps d'immersion augmente, comparativement aux autres alliages ou au Mg pur (Fig. III.12).

Ainsi, le chapitre suivant sera consacré à la caractérisation des propriétés du film d'oxydes - hydroxydes formé à la surface de l'alliage WE43.

# CHAPITRE IV

## Influence des éléments d'addition sur le film d'oxydes - hydroxydes : formation et stabilité

### Sommaire

---

1	Formation du film d'oxydes - hydroxydes : suivi au cours du temps et influence du milieu . . . . .	74
1.1	Courbes intensité-potentiel . . . . .	74
1.2	Mesures d'impédance électrochimique à $E_{corr}$ . . . . .	76
1.3	Détermination de l'épaisseur des films d'oxyde . . . . .	78
1.4	Ajustement des diagrammes d'impédance à l'aide du modèle en loi de puissance . . . . .	81
1.5	Conclusions partielles . . . . .	84
2	Stabilité du film d'oxydes - hydroxydes : influence de la polarisation anodique	85
3	Composition du film d'oxydes - hydroxydes formé à la surface de l'alliage WE43 . . . . .	88
4	Conclusions . . . . .	91

---

Il a été montré au chapitre III que les alliages à base de terres rares présentent en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  des vitesses de corrosion élevées par rapport aux alliages Mg-Al-Zn et au magnésium pur. Ce phénomène a été expliqué par la présence de composés intermétalliques qui favorisent la dissolution de la matrice riche en Mg. Néanmoins, il a été montré que la présence de terres rares avait un rôle favorable sur la formation d'un film d'oxydes - hydroxydes plus protecteur que celui formé sur le Mg pur.

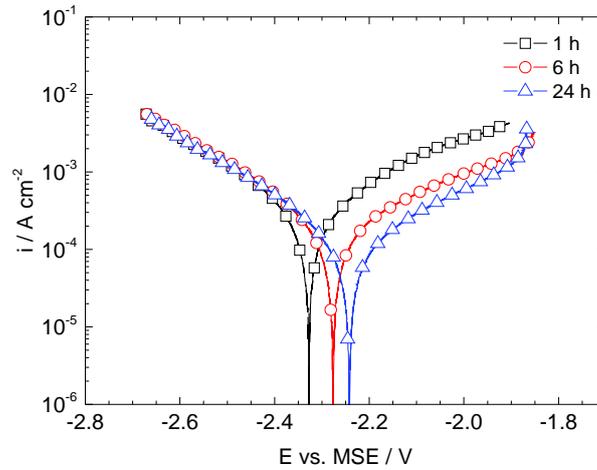
Dans ce chapitre, la formation et la stabilité du film d'oxydes - hydroxydes qui se développe à la surface de l'alliage WE43 et du Mg pur ont été étudiées à l'aide de mesures électrochimiques en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl. Des mesures d'impédance dans le domaine anodique ainsi que des analyses de surface par Tof-SIMS ont été également menées afin de mieux comprendre l'effet des éléments d'alliages, en particulier de l'yttrium, sur la résistance à la corrosion de cet alliage.

## 1 Formation du film d'oxydes - hydroxydes : suivi au cours du temps et influence du milieu

Tout d'abord, le comportement de l'alliage WE43 a été comparé à celui du Mg pur en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl à l'aide du tracé des courbes intensité-potentiel et de mesures d'impédance. L'exploitation de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance a ensuite permis l'estimation de l'épaisseur des films formés à la surface du Mg pur et de l'alliage WE43.

### 1.1 Courbes intensité-potentiel

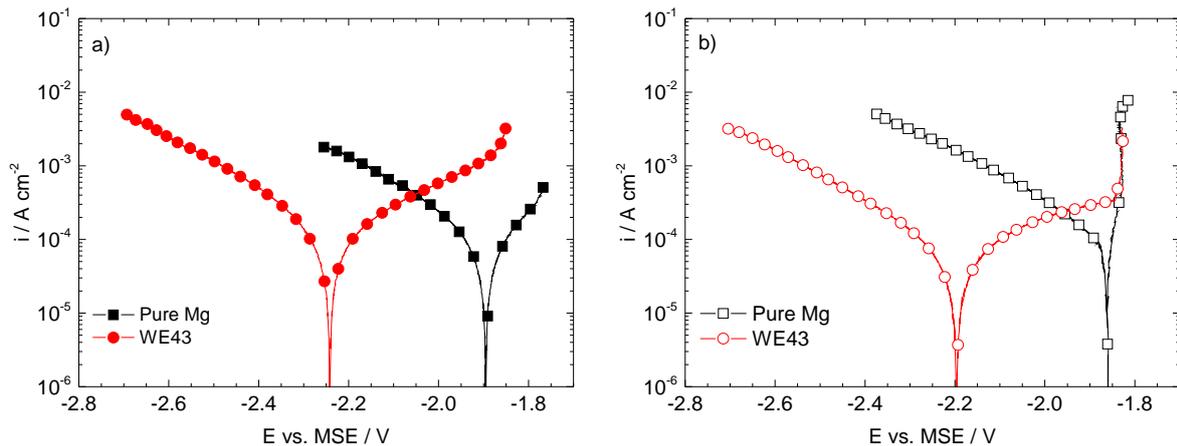
Les courbes intensité-potentiel obtenues pour l'alliage WE43 après 1 h, 6 h ou 24 h d'immersion au potentiel de corrosion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont présentées sur la figure IV.1. Quel que soit le temps d'immersion, la partie cathodique n'est pas modifiée et les courbes sont superposées. Au contraire, la courbe anodique évolue de manière significative. Les valeurs de densité de courant diminuent avec le temps d'immersion, en accord avec la formation progressive, au potentiel de corrosion, d'un film partiellement protecteur. De ce fait, les valeurs de  $E_{corr}$  sont déplacées vers des valeurs plus anodiques lorsque le temps d'immersion augmente. Après 24 h d'immersion, les valeurs de courant demeurent élevées (dans la gamme  $0,1-1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). On observe un pseudo plateau de courant puis, environ à + 400 mV vs.  $E_{corr}$ , un point d'inflexion est nettement visible sur les courbes obtenues à 6 h et 24 h d'immersion. Les courants augmentent rapidement



**FIGURE IV.1** – Courbes intensité-potential obtenues pour l'alliage WE43 en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour trois temps d'immersion à  $E_{corr}$  ( $\Omega = 250$  rpm).

au-delà de cette valeur, attribuable à la rupture de la couche d'oxydes - hydroxydes, comme cela a été discuté au chapitre III.

Pour étudier l'influence de la solution électrolytique (avec ou sans chlorures) sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'alliage WE43, les courbes intensité-potential ont été obtenues en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et en milieu  $\text{NaCl}$  et ont été comparées à celles obtenues pour le Mg pur dans les mêmes conditions (Fig. IV.2). En milieu  $\text{NaCl}$  (Fig. IV.2.b), pour une comparaison plus aisée, les potentiels sont données en V/MSE. Dans les deux milieux,



**FIGURE IV.2** – Courbes intensité-potential obtenues après 24 h d'immersion à  $E_{corr}$  : (a) en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et (b) en milieu  $\text{NaCl}$  pour l'alliage WE43 et pour le Mg pur ( $\Omega = 250$  rpm).

les valeurs de  $E_{corr}$  pour le WE43 sont fortement décalées vers des valeurs plus cathodiques, dues à l'enrichissement de la matrice en terres rares, en particulier en zirconium, comme

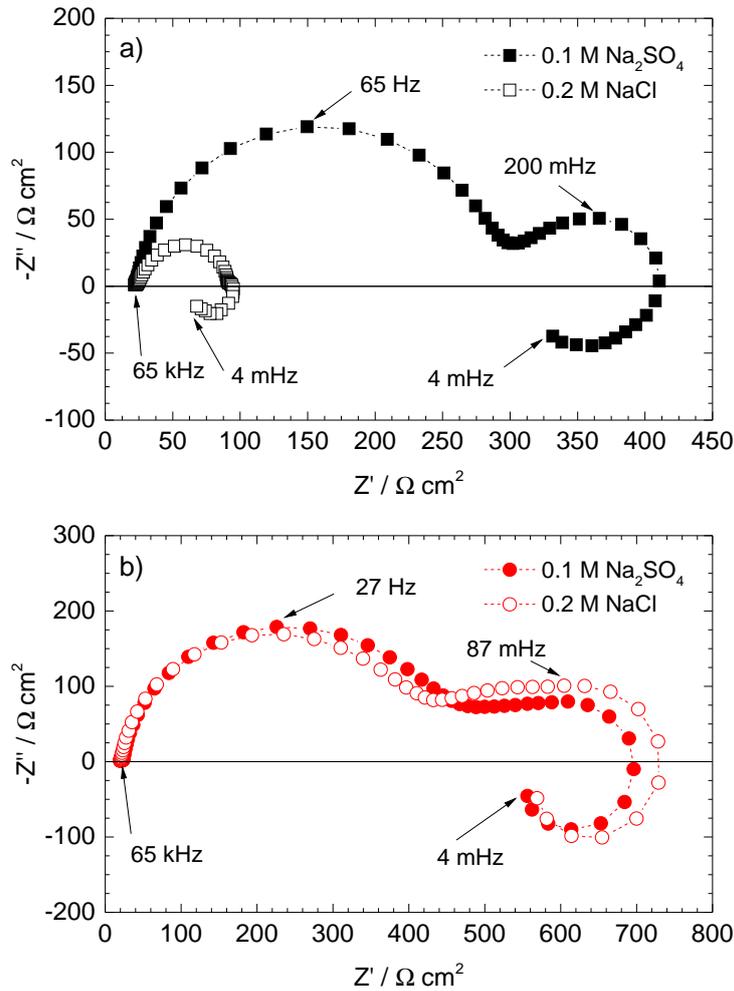
cela a déjà été mentionné au chapitre III. Les valeurs des courants cathodiques pour le Mg pur sont indépendantes du milieu. La valeur de  $i_c$  est cependant plus élevée pour le WE43 comparativement au Mg pur, à cause du couplage entre la matrice et les particules intermétalliques, comme expliqué précédemment. Dans le domaine anodique, la principale différence est observée pour le Mg pur qui présente, en milieu NaCl, des courants très élevés, supérieurs à  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  après  $50 \text{ mV}/E_{corr}$ . Pour le WE43, la courbe présente un large pseudo-plateau de passivité dans les deux milieux. En milieu NaCl, pour un potentiel d'environ  $-1,85 \text{ V}/\text{MSE}$ , l'allure de la courbe est proche de celle obtenue pour le Mg pur, avec une augmentation brutale des valeurs de  $i_a$ . Ce comportement peut être attribué à la rupture de la couche en présence de chlorures. En effet, en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cette augmentation est plus lente. Il est généralement admis que les ions chlorure sont plus agressifs que les ions sulfate [140, 141].

## 1.2 Mesures d'impédance électrochimique à $E_{corr}$

Les diagrammes d'impédance électrochimique pour le Mg pur et l'alliage WE43, obtenus après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou NaCl, sont reportés sur la figure IV.3. Pour l'alliage WE43, les diagrammes sont quasiment identiques dans les deux milieux. Pour le Mg pur en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , on retrouve la présence des trois constantes de temps. En milieu NaCl, l'allure du diagramme est modifiée et les valeurs d'impédance sont faibles. La deuxième boucle capacitive (associée à la diffusion des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche de produits de corrosion) n'est quasiment plus visible. Ces résultats sont en accord avec le tracé des courbes courant-tension (Fig. IV.2) et confirment pour le Mg pur une sensibilité plus prononcée de la couche d'oxydes - hydroxydes aux ions chlorure. Pour l'alliage WE43 on peut donc supposer que la composition du film d'oxydes - hydroxydes est différente et que celui-ci confère une résistance à la corrosion similaire en présence d'ions chlorure ou sulfate.

Comme au chapitre précédent, les valeurs de  $R_T$  ont été déterminées graphiquement à partir des diagrammes d'impédance obtenus pour le Mg pur et l'alliage WE43 en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl. Ces valeurs sont reportées sur la figure IV.4 en fonction du temps d'immersion. On observe que les valeurs de  $R_T$  pour le Mg pur se stabilisent après 24 h d'immersion, autour de  $275 \Omega\cdot\text{cm}^2$  en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de  $70 \Omega\cdot\text{cm}^2$  en milieu NaCl.

Pour l'alliage WE43, les valeurs de  $R_T$  augmentent progressivement pour atteindre une valeur proche de  $400 \Omega\cdot\text{cm}^2$  après 24 h d'immersion, donc, nettement plus élevée que le Mg pur. Les valeurs de  $R_T$  continuent d'augmenter au-delà de 24 h, quel que soit le milieu considéré, pour atteindre une valeur de  $600 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,  $800 \Omega\cdot\text{cm}^2$  et  $900 \Omega\cdot\text{cm}^2$  après 72 h, 240 h et 360 h d'immersion, respectivement. Les valeurs de  $R_T$  ne sont pas reportées pour les temps longs pour garder des échelles comparables sur les figures IV.4a et IV.4b.



**FIGURE IV.3** – Diagrammes d'impédance obtenus après 24 h d'immersion pour (a) le Mg pur et (b) l'alliage WE43 en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ou  $\text{NaCl}$  0,2 M ( $\Omega = 250$  rpm).

Quel que soit le milieu, l'évolution des valeurs de  $R_T$  avec le temps d'immersion dans le cas de l'alliage WE43, pourrait indiquer un recouvrement plus important de la surface de l'alliage par le film d'oxydes - hydroxydes.

La surface des électrodes a été observée après 72 h d'immersion en milieu  $\text{NaCl}$  pour les deux matériaux (Fig. IV.5). La surface de l'électrode de Mg pur paraît très attaquée (Fig. IV.5a). Pour l'alliage WE43, la surface est terne et la corrosion s'est développée de manière uniforme sur toute la surface de l'électrode (Fig. IV.5b).

Les mesures d'impédance et l'observation visuelle des échantillons indiquent une sensibilité aux ions chlorure dans le cas du Mg pur. Les résultats électrochimiques montrent que l'alliage WE43 a un comportement identique en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{NaCl}$ .

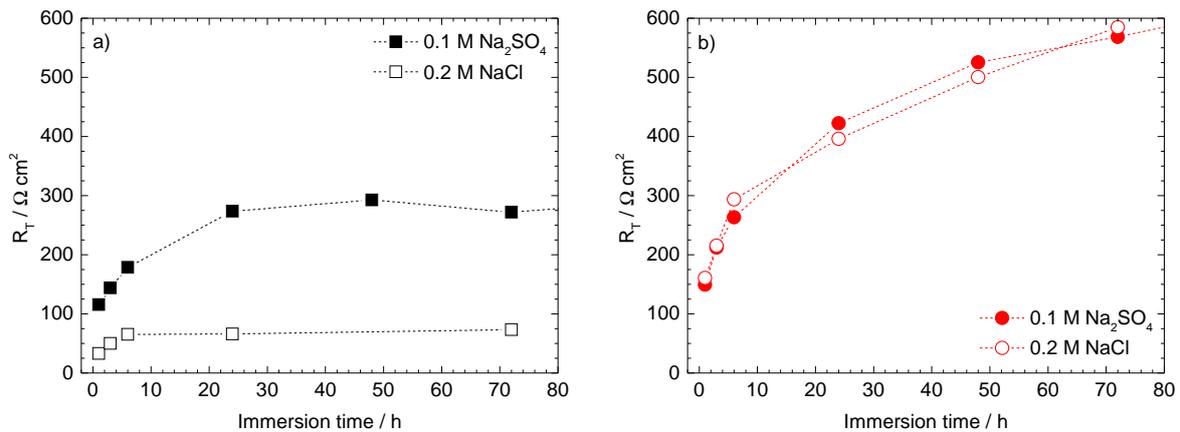


FIGURE IV.4 – Variation de  $R_T$  en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl pour : (a) le Mg pur et (b) l'alliage WE43 ( $\Omega = 250 \text{ rpm}$ ).

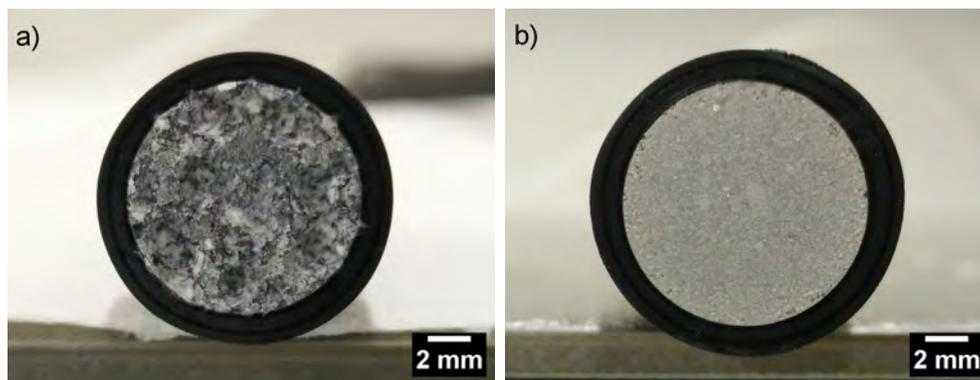
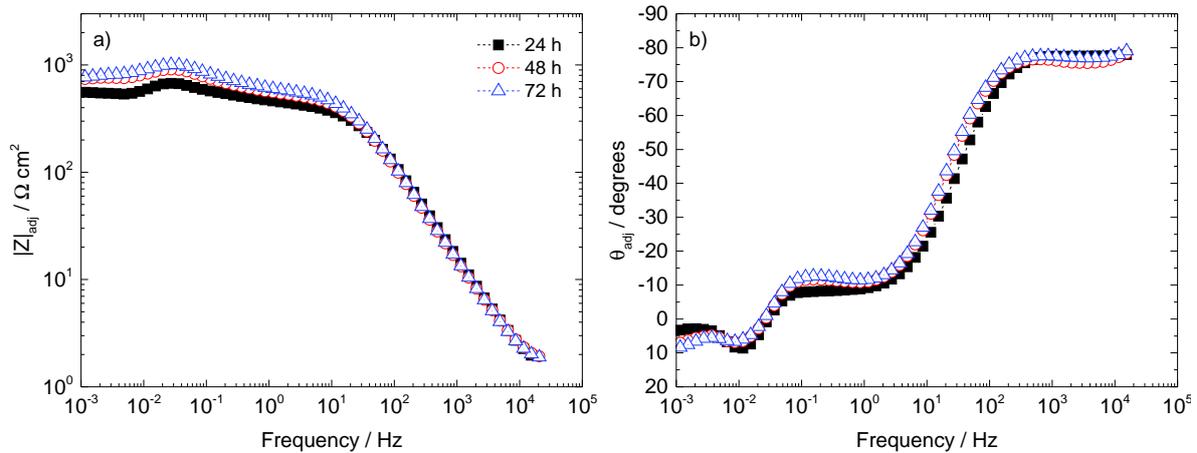


FIGURE IV.5 – Photographies de la surface des électrodes : (a) Mg pur et (b) WE43 après 72 h d'immersion en milieu NaCl 0,2 M ( $\Omega = 250 \text{ rpm}$ ).

### 1.3 Détermination de l'épaisseur des films d'oxyde

L'utilisation des diagrammes de capacité complexe permet une estimation *in situ* de la capacité à haute fréquence, associée au film d'oxydes (chapitre II). Il faut tout d'abord nécessaire de corriger les diagrammes de la résistance d'électrolyte. Les diagrammes corrigés de la chute ohmique pour l'alliage WE43 à 24 h, 48 h et 72 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sont présentés sur la figure IV.6. Les valeurs d'angle de phase à haute fréquence restent constantes autour d'une valeur de 77 degrés, quel que soit le temps d'immersion. Le comportement CPE est visible sur une décade et demi de fréquences, d'environ 1 kHz à 10 kHz. On note une légère déviation à haute fréquence, qui est due à une distribution des lignes de courant et de potentiel liée à la géométrie de l'électrode disque [142, 143]. D'après l'observation de la partie haute fréquence des diagrammes de Nyquist pour l'alliage WE43 et le Mg pur, il a été choisi de ne pas tenir compte des points au-delà de 15 kHz.

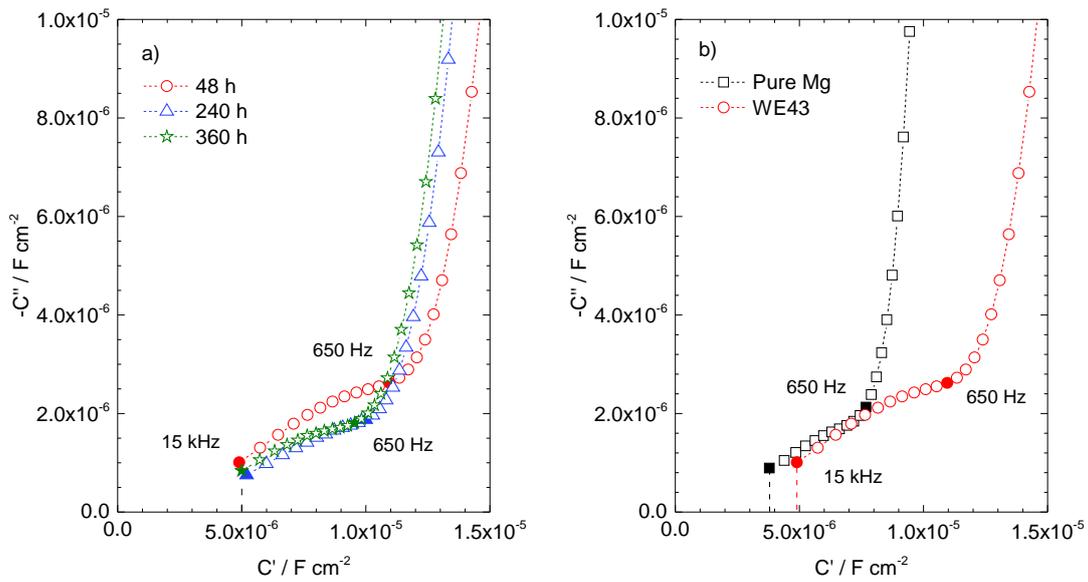


**FIGURE IV.6** – Diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique pour l'alliage WE43 après 24 h, 48 h et 72 h d'immersion en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

Les diagrammes de capacité complexe ont été tracés pour différents temps d'immersion. Ces diagrammes sont présentés pour l'alliage WE43 après 48 h, 240 h et 360 h d'immersion sur la figure IV.7a. Les valeurs de capacité de film ( $C_f$ ) ont été extrapolées à 15 kHz. Des mesures sur une électrode de plus petite surface (10 mm<sup>2</sup>), non représentées ici, ont permis de valider cette méthodologie. Ainsi, quel que soit le temps d'immersion, les valeurs de capacité sont de l'ordre de 5  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur de capacité est compatible avec la valeur attendue pour une couche d'oxydes, à la surface d'un métal.

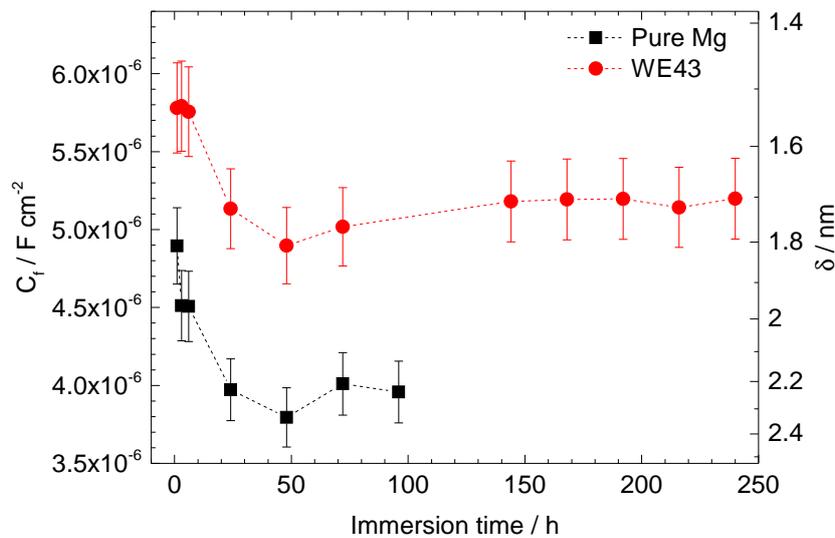
La comparaison des diagrammes de capacité complexe obtenus pour l'alliage WE43 et le Mg pur après 48 h d'immersion en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. IV.7b) montre une légère différence entre les valeurs de capacité pour les deux matériaux. En effet, pour le Mg pur la valeur de capacité est de 4  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  et donc inférieure à celle de l'alliage. La variation des valeurs de capacité en fonction du temps d'immersion en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pour l'alliage WE43 et le Mg pur, est donnée sur la figure IV.8. On note tout d'abord que les valeurs diminuent puis se stabilisent après environ 24 h d'immersion. En accord avec l'évolution des diagrammes d'impédance au cours du temps (Fig. IV.4), on peut supposer que le film croît latéralement à la surface de l'alliage (ou du Mg pur) et ainsi la surface active diminue progressivement mais sans variation notable d'épaisseur. À partir de 24 h d'immersion, on note que la valeur de capacité reste constante, ce qui traduit qu'une part importante de la surface est recouverte par la couche d'oxydes. Il faut souligner qu'aux temps courts (< 24 h), la surface est peu recouverte par le film d'oxydes et donc, la capacité de double couche n'est probablement pas négligeable devant la capacité du film et les valeurs de  $C_f$  mesurées sont inexactes [47].

Si on considère que le film d'oxydes qui se développe à la surface de l'alliage ou du Mg est majoritairement composé d'oxyde de Mg (MgO), on peut calculer son épaisseur en



**FIGURE IV.7** – Diagrammes de capacité complexe obtenus pour : (a) l’alliage WE43 à différents temps d’immersion et (b) l’alliage WE43 et le Mg pur après 48 h d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

utilisant une valeur de permittivité de 10 [144]) (Eq. II.9). Ainsi, on obtient une épaisseur de 2,2–2,4 nm pour le Mg pur. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par d’autres auteurs par MET (3–5 nm) [69]. Pour l’alliage WE43, l’épaisseur est plus faible, de l’ordre de 1,6–1,8 nm.



**FIGURE IV.8** – Comparaison des valeurs de capacité de film ( $C_f$ ) et des épaisseurs de la couche d'oxydes avec le temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M . Les valeurs de  $C_f$  ont été déterminées par extrapolation à haute fréquence des diagrammes de capacité complexe et les épaisseurs calculées d'après la relation II.9 en utilisant une valeur de permittivité de 10 [144]. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur estimée sur la détermination graphique des valeurs de  $R_e$ .

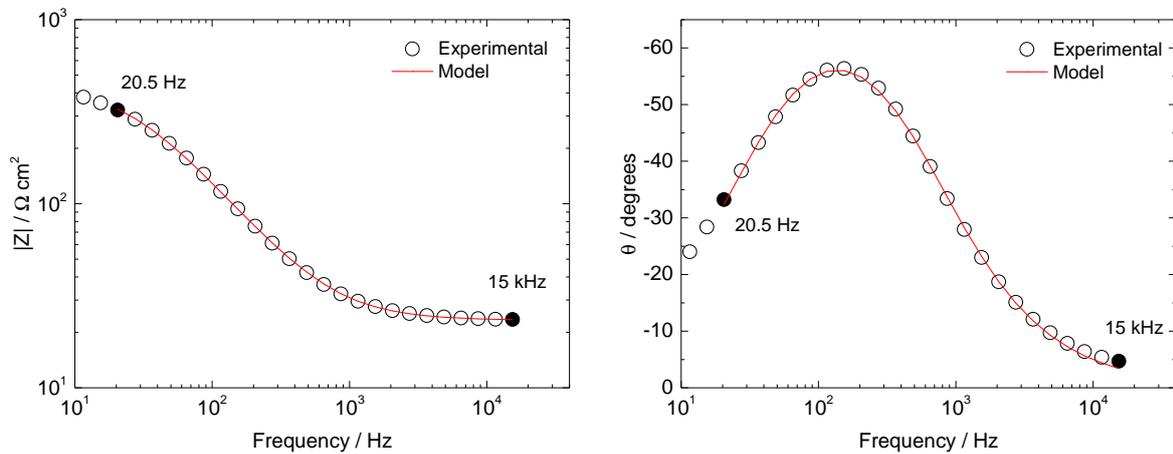
#### 1.4 Ajustement des diagrammes d'impédance à l'aide du modèle en loi de puissance

Les paramètres  $\alpha$  et  $Q_{eff}$  du CPE pour le Mg pur et l'alliage WE43 en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont tout d'abord été déterminés graphiquement. Les valeurs sont reportées dans le tableau IV.1. Les valeurs du paramètre  $\alpha$  sont très proches entre les deux matériaux et se stabilisent après 24 h d'immersion à une valeur de 0,84 pour le Mg pur et de 0,85 pour l'alliage WE43. Les valeurs de  $Q_{eff}$  se stabilisent également après 24 h d'immersion et sont plus élevées dans le cas de l'alliage WE43 ( $\sim 40 \text{ M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ ) que pour le Mg pur ( $\sim 30 \text{ M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ ), en accord avec les valeurs de capacités extraites à partir des diagrammes de capacité complexe.

De manière à comparer le comportement à haute fréquence des deux matériaux, un ajustement des données d'impédance à haute fréquence, de 15 kHz à 20 Hz, a été réalisé en utilisant le modèle en loi de puissance et une résistance de transfert de charge en parallèle (cf. chapitre II). La première boucle du diagramme d'impédance a été associée à un effet de film (MgO) et au transfert de charge [47]. Les diagrammes d'impédance expérimentaux et ajustés dans le cas de l'alliage WE43 sont présentés sur la figure IV.9. On constate un

**TABLEAU IV.1** – Paramètres  $\alpha$  et  $Q_{eff}$  déterminés graphiquement pour différents temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm) pour le Mg pur et l'alliage WE43.

Temps d'immersion (h)	<i>Mg pur</i>		<i>WE43</i>	
	$\alpha$	$Q_{eff}$ ( $\text{M}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^\alpha$ )	$\alpha$	$Q_{eff}$ ( $\text{M}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^\alpha$ )
1	0,80	66	0,82	63
3	0,80	57	0,83	56
6	0,82	45	0,84	50
24	0,84	31	0,85	36
48	0,84	31	0,85	39
72	0,83	28	0,85	38



**FIGURE IV.9** – Diagramme d'impédance expérimental (partie haute fréquence) de l'alliage WE43 après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm) et ajustement avec le modèle en loi de puissance.

bon accord entre le diagramme expérimental et le modèle, autant sur les valeurs d'angle de phase que sur les valeurs du module.

Les valeurs des paramètres du modèle  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\rho_\delta$ ,  $\rho_0$ ,  $R_T$  et  $R_e$  déterminées graphiquement (suivant la méthode détaillée au chapitre II) et par ajustement sont données dans le tableau IV.2. Les valeurs des différents paramètres déterminées par les deux méthodologies sont proches à l'exception des valeurs de  $\delta$  et de  $\rho_0$ , plus élevées dans le cas de l'ajustement. Les valeurs de  $\varepsilon$  ont été fixées à 10. L'épaisseur du film ( $\delta$ ) est toujours plus faible pour le WE43 que pour le Mg pur.

Les profils de résistivité au sein des couches formées sur l'alliage WE43 et sur le Mg pur calculés en utilisant les paramètres déterminés par l'exploitation graphique ou par l'ajustement sont donnés sur les figures IV.10a et b, respectivement. L'évolution des valeurs

1. Formation du film d'oxydes - hydroxydes : suivi au cours du temps et influence du milieu

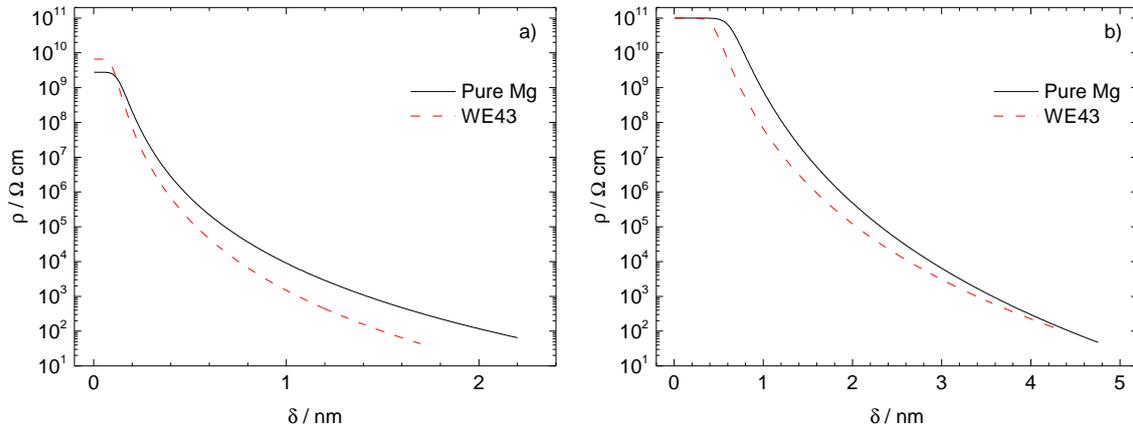
**TABLEAU IV.2** – Valeurs des paramètres calculées et déterminées par ajustement avec le modèle en loi de puissance pour l'alliage WE43 et le Mg pur après 24 h d'immersion en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm). \* valeurs fixées lors de l'ajustement.

Paramètres	<i>Mg pur</i>		<i>WE43</i>	
	Valeurs calculées	Ajustement	Valeurs calculées	Ajustement
$\alpha$	0,84	0,91	0,85	0,89
$Q$ ( $M\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^\alpha$ )	31	-	36	-
$f_0$ (Hz)	65	-	27	-
$\gamma$	6,3	10,6	6,7	9,1
$g$	1,0	-	1,0	-
$\delta$ (nm)	2,2	4,8	1,7	4,4
$\rho_\delta$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	65	47	43	100
$\rho_0$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$2,8 \times 10^9$	$9,9 \times 10^{10}$	$6,6 \times 10^9$	$9,9 \times 10^{10}$
$\varepsilon$	10	10*	10	10*
$R_T$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	270	285	420	459
$R_e$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	22,2	22,6	23	23,1

de résistivité au sein de la couche est assez similaire pour les deux matériaux et assez proche de celui observé sur une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur aluminium [127], par exemple ; à savoir des valeurs de  $\rho_0$  élevées ( $\simeq 10^{11}$   $\Omega\cdot\text{cm}$ ) et des valeurs de  $\rho_\delta$  faibles, proches des valeurs de  $R_e$ . Le profil calculé avec les paramètres déterminés graphiquement (Fig. IV.10a) présente toutefois des valeurs de  $\rho_0$  plus élevés dans le cas de l'alliage WE43 que pour le Mg pur alors que pour le profil calculé avec les paramètres ajustés (Fig. IV.10b), les valeurs de  $\rho_0$  sont identiques pour le Mg pur et le WE43. La différence entre les deux méthodes peut s'expliquer par un ajustement réalisé sur une gamme de fréquence restreinte (comportement CPE visible sur une décade de fréquence seulement). Il est également possible que le modèle utilisé pour ajuster les données expérimentales (Fig. II.6) ne prenne pas en compte tous les phénomènes se déroulant à l'interface, telle qu'une distribution surfacique des valeurs de  $R_T$ , comme cela a été discutée dans la littérature [145].

L'exploitation de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance obtenus pour l'alliage WE43 et le Mg pur, réalisée à l'aide d'une méthode graphique (diagramme de capacité complexe), a permis de déterminer l'épaisseur des couches d'oxydes. Le modèle en loi de puissance, utilisé pour analyser le comportement CPE, permet d'obtenir le profil de résistivité pour les deux matériaux. Ces deux méthodes sont en bon accord et montrent que le film d'oxydes a une épaisseur plus faible dans le cas de l'alliage WE43 que dans le cas du Mg pur.

Un enrichissement de la couche de produit de corrosion, plus particulièrement de la couche de MgO en yttrium (présent à hauteur de 4,6 %<sub>m</sub> dans la matrice) pourrait être à l'origine de l'épaisseur plus faible dans le cas de l'alliage WE43 [8, 41]. En effet, le MgO



**FIGURE IV.10** – Comparaison des profils de résistivité dans les couches d'oxydes formées sur l'alliage WE43 et le Mg pur, calculés d'après les paramètres obtenus : (a) par détermination graphique et (b) par ajustement avec un modèle en loi de puissance après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

pur présente un ratio de Pilling-Bedworth de 0,8 [59, 103, 104], alors que des valeurs supérieures à 1 sont reportées dans la littérature pour l'espèce  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1,13 [103] ou 1,39 [146]). Le ratio de Pilling-Bedworth (PB) est défini comme le ratio du volume d'une mole d'oxyde sur le volume d'une mole du métal correspondant [103]. Des valeurs comprises entre 1 et 2 indiquent que l'oxyde recouvre complètement le métal. Ainsi l'ajout d'yttrium pourrait avoir un effet compacifiant vis-à-vis de l'oxyde de Mg ( $\text{MgO}$ ).

## 1.5 Conclusions partielles

La comparaison du comportement de l'alliage WE43 et du Mg pur en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  a tout d'abord permis de mettre en évidence une plus grande sensibilité aux ions  $\text{Cl}^-$  du film formé à la surface du Mg pur.

L'exploitation de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance montre que le film se forme durant les premières 24 h d'immersion puis croît latéralement à la surface (diminution de la surface active). Le film d'oxydes est environ 35 % plus mince dans le cas de l'alliage. Ce comportement peut être expliqué par l'incorporation d'éléments d'alliage dans la couche d'oxydes, probablement l'yttrium.

Les valeurs de  $R_T$  obtenues pour le Mg pur sont stables après 24 h d'immersion. Pour l'alliage WE43, les valeurs de  $R_T$  continuent d'augmenter pour les temps plus longs, quel que soit le milieu. Ce comportement pourrait être lié au ratio de Pilling-Bedworth. Dans le cas du Mg pur, le film d'oxyde ne peut recouvrir totalement la surface, alors que pour

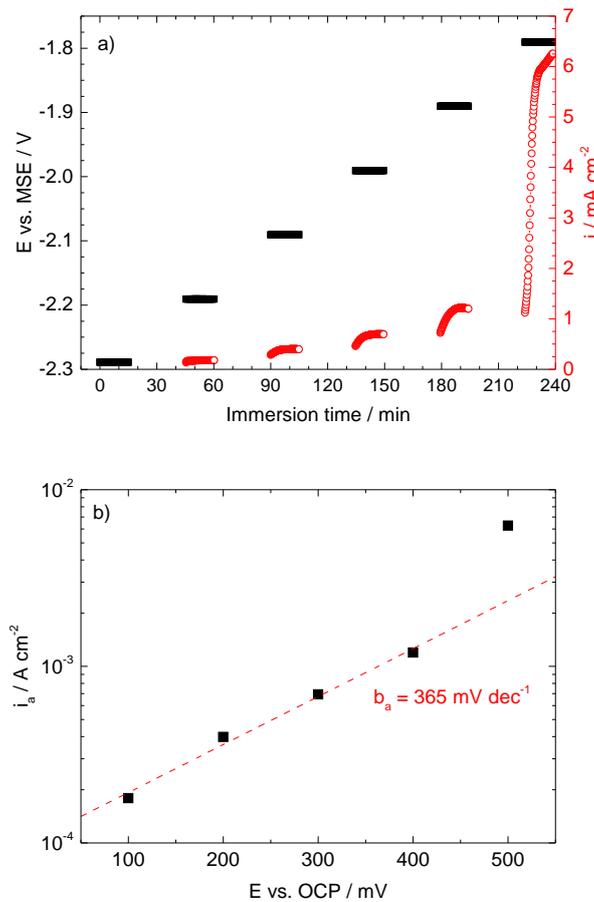
le WE43, l'incorporation progressive des éléments d'alliages va permettre au film de se densifier et de recouvrir la surface.

## 2 Stabilité du film d'oxydes - hydroxydes : influence de la polarisation anodique

Afin d'étudier la stabilité du film développé à la surface de l'alliage par rapport à celui développé à la surface du Mg pur, des diagrammes d'impédance ont été obtenus pour différentes surtensions anodiques pour les deux matériaux en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce milieu a été choisi au vu de l'agressivité des ions chlorure, dans le cas du Mg pur.

Des mesures d'impédance ont été réalisées à différentes surtensions anodiques après 24 h d'immersion à  $E_{corr}$ . Pour cela, la polarisation anodique a été augmentée par pas de 100 mV à partir de  $E_{corr}$  (-2.29 V/MSE) jusqu'à + 500 mV/ $E_{corr}$  pour l'alliage WE43 et + 200 mV pour le Mg pur. La figure IV.11a montre l'évolution des densités de courant pour chaque surtension dans le cas de l'alliage WE43. Jusqu'à +300 mV le courant se stabilise rapidement après l'application de la surtension anodique et les valeurs de densité de courant demeurent inférieures à  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En appliquant une surtension de +400 mV les courants ne se stabilisent qu'après 10 min. Pour une surtension de +500 mV, la densité de courant augmente rapidement pour atteindre une valeur de  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  après 15 min. Ceci suggère qu'il y a une rupture de la couche d'oxydes et que la surface active augmente. Les valeurs de densité de courant mesurées après stabilisation de +100 mV à + 400 mV /  $E_{corr}$  permettent de déterminer la pente de la courbe anodique ( $b_a$ ) (Fig. IV.11b). La valeur de  $365 \text{ mV}\cdot\text{déc}^{-1}$  obtenue dans des conditions stationnaires est en bon accord avec la valeur de  $335 \text{ mV}\cdot\text{déc}^{-1}$  déterminée à partir des courbes courant-tension potentiodynamiques (Fig. III.8 et Tab. III.2).

Les mesures d'impédance réalisées pour l'alliage WE43 à différentes surtensions anodiques sont présentées sur la figure IV.12. Quelle que soit la surtension anodique, les diagrammes sont toujours constitués des trois constantes de temps observées à  $E_{corr}$ . Ceci confirme que les diagrammes obtenus à  $E_{corr}$  caractérisent les processus anodiques. Jusqu'à une surtension de +300 mV, on remarque une diminution progressive de la taille de la première boucle capacitive et une augmentation de la taille de la deuxième boucle. Cette augmentation peut être attribuée à un rôle important joué par les processus diffusionnels des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à travers la couche poreuse de type  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Si le processus diffusionnel augmente et en se basant sur le mécanisme proposé [47], on peut considérer que la quantité d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  diminue ce qui s'expliquerait par un déplacement de l'équilibre dans l'équation. I.2 :  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$ . Ceci conduirait à une augmentation de la quantité de



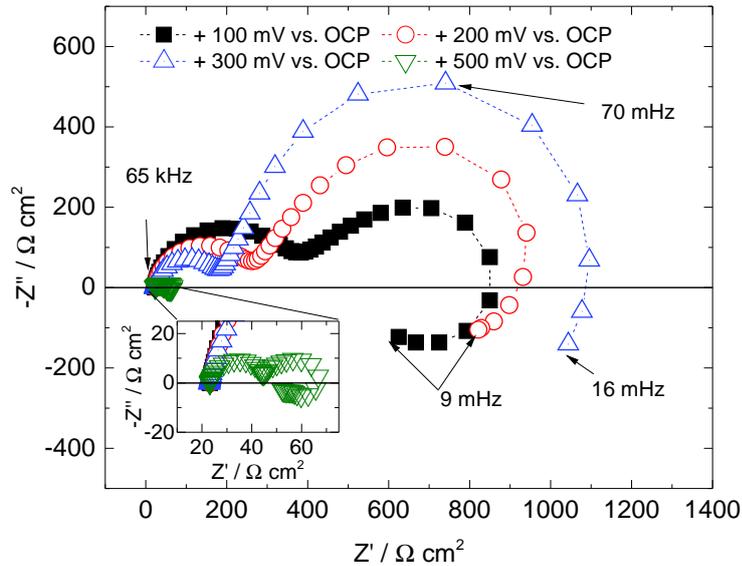
**FIGURE IV.11** – (a) Évolution de la densité de courant pour différentes surtensions anodiques et (b) valeurs de  $i_a$  en fonction de la surtension anodique appliquée à l'alliage WE43 après 24 h d'immersion en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ( $\Omega = 250 \text{ rpm}$ )).

Mg<sub>ads</sub><sup>+</sup> avec la surtension anodique et de ce fait, le NDE serait favorisé avec un important dégagement de dihydrogène, comme mentionné dans la littérature [58, 60, 147, 148].

Le diagramme obtenu en appliquant une polarisation de +500 mV présente des valeurs faibles d'impédance mais on retrouve toujours les trois constantes de temps avec la boucle inductive bien définie. Ceci indique que le processus de corrosion n'est pas modifié mais la surface active est plus grande car le film d'oxydes a été rompu.

Les valeurs du produit  $R_T \cdot i_a$  obtenues pour l'alliage WE43 en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont reportées dans le tableau IV.3. Si la première boucle capacitive était associée uniquement au transfert de charge, ce produit devrait être constant pour toutes les surtensions anodiques, or on constate expérimentalement (Tab. IV.3) que cette valeur augmente avec la surtension. La diminution de  $R_T$  avec la surtension anodique est liée aux deux réactions :

- (i) l'oxydation du Mg en Mg<sub>ads</sub><sup>+</sup> (Eq. I.1) ;
- (ii) l'oxydation des espèces Mg<sub>ads</sub><sup>+</sup> en Mg<sup>2+</sup> (Eq. I.2).



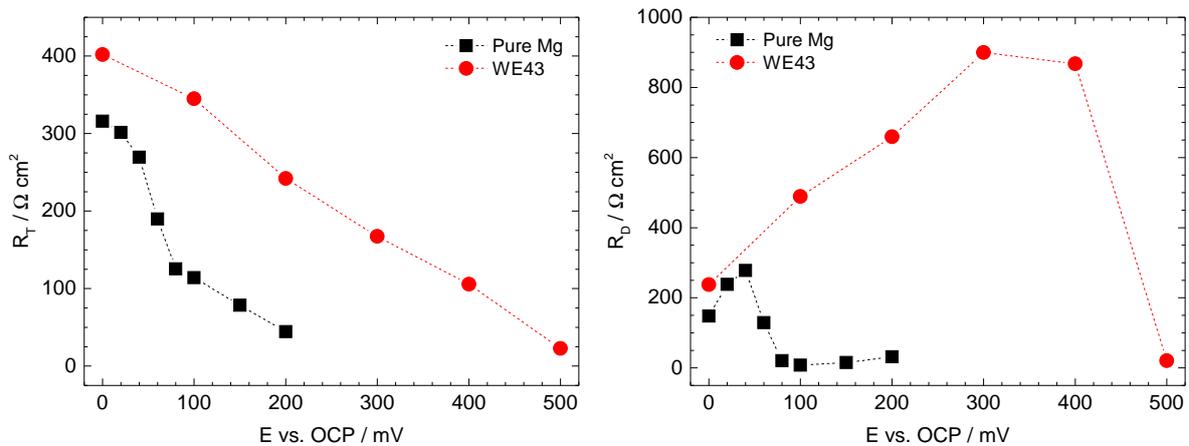
**FIGURE IV.12** – Diagrammes d'impédance électrochimique en fonction de la surtension anodique appliquée pour l'alliage WE43 après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

**TABLEAU IV.3** – Valeurs des paramètres  $R_T$ ,  $i_a$  et du produit  $R_T \cdot i_a$  pour l'alliage WE43 en fonction de la surtension en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

$E$ (mV/ $E_{corr}$ )	$i_a$ (mA·cm <sup>-2</sup> )	$R_T$ (Ω·cm <sup>2</sup> )	$R_T \cdot i_a$ (mV)
100	0,18	345	62
200	0,40	242	97
300	0,70	167	116
400	1,2	106	126
500	6,3	23	142

Ceci conduit à un échange de deux électrons mais on peut également considérer que l'équilibre dans l'équation I.2 est déplacé vers la formation de  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  et que cette espèce réagit avec l'eau pour donner le NDE. Ceci implique que le nombre d'électrons transféré est compris entre un et deux et varie avec la surtension.

Les valeurs de  $R_T$  et de  $R_D$  pour le Mg pur et l'alliage WE43 sont reportées en fonction de la surtension anodique sur la figure IV.13. On note tout d'abord une décroissance monotone des valeurs de  $R_T$  pour les deux matériaux. Les valeurs de  $R_T$  et de  $R_D$  sont toujours supérieures dans le cas de l'alliage WE43 par rapport au Mg pur. L'évolution des valeurs de  $R_D$  montre une diminution abrupte après +50 mV et +500 mV pour le Mg pur et pour l'alliage WE43, respectivement. Cette brutale chute de  $R_D$  est attribuée à la rupture du film d'oxydes. Avant le potentiel de rupture, les réactions se produisent sur une surface réduite. Après le potentiel de rupture, la surface mise à nu augmente et le

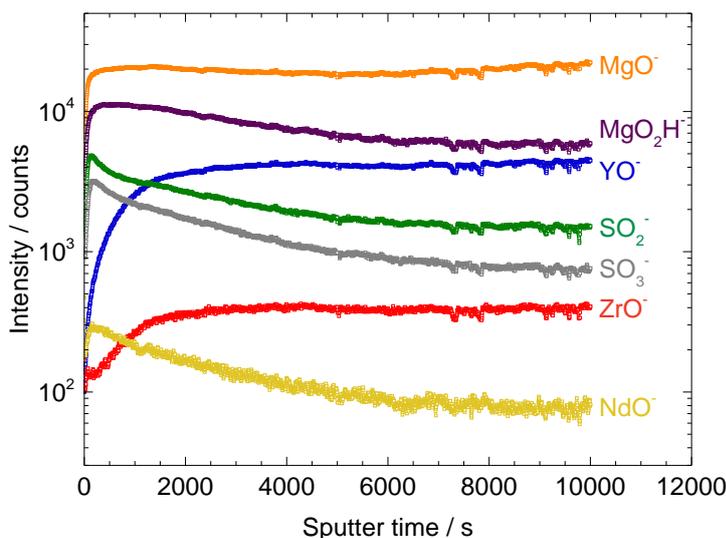


**FIGURE IV.13** – Résistances de transfert de charge ( $R_T$ ) et de diffusion ( $R_D$ ) en fonction de la surtension anodique appliquée pour l'alliage WE43 et le Mg pur après 24 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ( $\Omega = 250$  rpm).

processus diffusionnel diminue. La surtension anodique qui conduit à la rupture du film est d'environ + 400 mV pour le WE43 et de +50 mV pour le Mg pur. Ces résultats sont en accord avec les courbes courant-tension et confirment la stabilité élevée de la couche d'oxydes formée à la surface de l'alliage WE43.

### 3 Composition du film d'oxydes - hydroxydes formé à la surface de l'alliage WE43

Des analyses de composition du film de produits de corrosion ont été réalisées par ToF-SIMS sur pour l'alliage WE43 après immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Les profils ToF-SIMS de la composition de la couche d'oxydes - hydroxydes obtenus sur un échantillon d'alliage WE43 après 144 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont présentés sur la figure IV.14. Les premières 100 s de décapage correspondent à la stabilisation du régime dynamique (intrinsèque à la méthode utilisée). Cette partie du spectre ne sera donc pas discutée. Ensuite, les ions fragments  $\text{MgO}^-$  et  $\text{MgO}_2\text{H}^-$  ont le signal le plus intense. Ils sont associés à la présence d'une couche épaisse d'oxydes - hydroxydes. Les ions  $\text{MgO}^-$  seraient toutefois plutôt associés à l'oxyde  $\text{MgO}$  tandis que les ions  $\text{MgO}_2\text{H}^-$  seraient dus à la présence d'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [149]. Le signal associé à l'ion  $\text{MgO}^-$  reste relativement stable jusqu'à la fin de la mesure, tandis que le signal associé à l'ion  $\text{MgO}_2\text{H}^-$  décroît à partir de 100 s de décapage. Ce comportement est en accord avec l'existence d'une couche épaisse riche en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et en  $\text{MgO}$ . Les signaux  $\text{SO}_2^-$  et  $\text{SO}_3^-$  sont présents dans toute l'épaisseur et indiquent la présence de sels de l'électrolyte dans la couche d'oxydes - hydroxydes. Toutefois, leurs intensités diminuent lentement. Ceci traduit



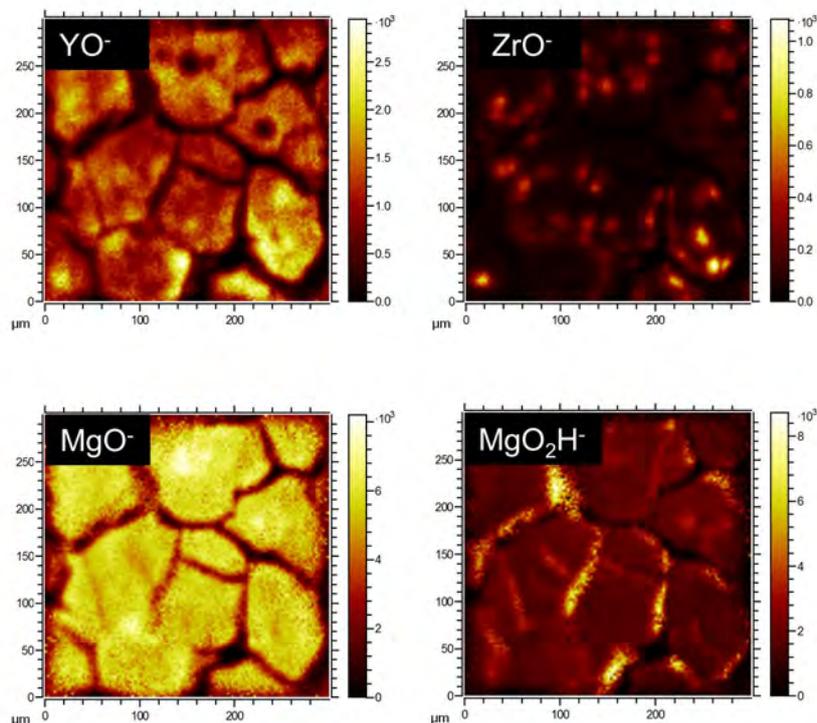
**FIGURE IV.14** – Profils en profondeur par ToF-SIMS (mode négatif) de la composition de la couche d'oxydes - hydroxydes formée sur l'alliage WE43 immergé pendant 144 h en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

que les sels sont concentrés dans la couche externe. Les signaux associés aux espèces  $\text{YO}^-$  et  $\text{ZrO}^-$  augmentent avec le temps de décapage, plus particulièrement durant les premières 2000 s de décapage. Il est à noter que le rapport  $m/z$  de l'ion  $\text{ZrO}^-$  est proche de celui de l'ion  $\text{YOH}^-$ , probablement également minoritairement présent. Un faible signal associé à l'espèce  $\text{NdO}^-$  est aussi observé. Il diminue progressivement de manière similaire aux signaux des espèces  $\text{SO}_2^-$  et  $\text{SO}_3^-$ . Ces résultats montrent un enrichissement de la couche interne en oxydes de zirconium et d'yttrium et en néodyme dans la couche externe.

Les images chimiques 2D des ions  $\text{MgO}^-$ ,  $\text{MgO}_2\text{H}^-$ ,  $\text{YO}^-$  et  $\text{ZrO}^-$  moyennées durant toute l'analyse est présentée sur la figure. IV.15. Les signaux associés aux ions  $\text{MgO}^-$  et  $\text{YO}^-$  sont superposables et intenses, entourés par des zones de plus faible intensité qui apparaissent en noir sur l'image. Ces zones noires sont associées à des craquelures de la couche d'oxydes - hydroxydes, attribuable au vide imposé à l'échantillon durant la mesure. Le signal de l'ion  $\text{MgO}_2\text{H}^-$  est plus intense au niveau des craquelures.

Le signal associé à l'ion  $\text{ZrO}^-$  est uniquement détectable dans certaines zones de la surface (de taille similaire aux particules (2) et halos (3) riches en Zr visibles sur la Fig. III.2) alors que le signal associé à l'espèce  $\text{YO}^-$  est distribué de manière homogène sur une zone de diamètre proche des grains de l'alliage WE43.

En accord avec la littérature [8, 41, 150], les analyses ToF-SIMS montrent un enrichissement en yttrium (probablement sous la forme  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ) dans le cas de l'alliage



**FIGURE IV.15** – Images chimiques obtenues par ToF-SIMS sur une zone de  $300\ \mu\text{m}^2$  de la couche d'oxydes - hydroxydes formée sur l'alliage WE43 immergé pendant 144 h en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Seuls les ions  $\text{YO}^-$ ,  $\text{ZrO}^-$ ,  $\text{MgO}^-$  et  $\text{MgO}_2\text{H}^-$  sont représentés.

WE43. Un enrichissement local en zirconium et des traces de néodyme sont également détectés.

## 4 Conclusions

Le tracé des courbes courant-tension et les mesures d'impédance électrochimique ont permis de souligner un comportement différent du Mg pur dans les milieux NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La couche d'oxydes-hydroxydes à la surface de l'alliage WE43 n'est pas affectée par la présence d'ions chlorure. L'analyse de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance a conduit à la détermination de l'épaisseur des films, qui est inférieure dans le cas de l'alliage WE43. Les mesures d'impédance dans le domaine anodique ont confirmé une plus grande stabilité de la couche d'oxydes développée à la surface de l'alliage WE43. Les analyses par Tof-SIMS ont montré un enrichissement de cette couche en yttrium, et de manière plus localisée en zirconium. Ces enrichissements seraient plus importants proche de l'interface métal/oxyde. L'incorporation de ces éléments serait ainsi à l'origine de la plus faible épaisseur ainsi que de la plus grande stabilité de la couche d'oxydes dans le cas de l'alliage WE43 et en accord avec une augmentation du ratio de Pilling-Bedworth.



# Évaluation de la performance de systèmes pour la protection de l'alliage WE43

## Sommaire

---

1	Influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 . . . . .	<b>96</b>
1.1	Traitements de conversion chimique actuels . . . . .	96
1.2	Traitement d'anodisation sans chromate : couche CEP . . . . .	99
1.2.1	Caractérisation morphologique de la couche d'anodisation . . . . .	99
1.2.2	Comportement de la couche CEP en milieu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	100
2	Influence des revêtements organiques sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 + couche CEP . . . . .	<b>101</b>
2.1	Comparaison des performances apportées par les revêtements organiques + couche CEP . . . . .	101
2.2	Étude des propriétés actives des primaires sans chromate . . . . .	106
3	Vers un développement industriel : étude d'un système complet pour la protection de pièces aéronautiques . . . . .	<b>108</b>
3.1	Adhérence avant et après immersion dans l'eau . . . . .	108
3.2	Résistance à la rayure . . . . .	110
3.3	Évaluation de la résistance à la corrosion par exposition au brouillard salin . . . . .	111
4	Conclusions . . . . .	<b>112</b>

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de systèmes de protection anticorrosion pour alliages de magnésium. Tous les essais ont été réalisés sur l'alliage WE43. Cet alliage a été sélectionné comme étant un des plus prometteurs au regard des exigences de l'industrie aéronautique, notamment de tenue au feu et de propriétés mécaniques. En effet, en août 2015 a été publié le nouveau standard "SAE AS8049 Revision C" relatif aux spécifications concernant les sièges des avions commerciaux. Il permet l'utilisation d'alliages de Mg comme structure de siège si ces derniers respectent les standards de la *Federal Aviation Administration* (FAA), en termes de tenue au feu, ce qui est le cas de l'alliage WE43.

Une première partie de ce chapitre est dédiée à la caractérisation du traitement de surface de référence, à savoir une couche de conversion chimique chromatée (Mordançage), revêtue par un primaire chromaté solvanté (SCC). La couche d'anodisation sans chrome (CEP), développée par la société Prodem, est ensuite étudiée.

Une deuxième partie traite de l'évaluation des performances de deux primaires de peinture non chromatés, développés par la société Mapaéro, et appliqués sur la couche CEP : un primaire hydrodiluable (NCC) et un primaire haut-extrait sec (HSC). Ces résultats sont comparés à un système revêtu d'un primaire hydrodiluable chromaté de référence (CC). Les revêtements CC et NCC ont déjà fait l'objet d'une étude détaillée sur substrat d'alliage d'aluminium 2024 [82, 119–122].

Dans une dernière partie, les résultats d'essais normalisés, associés à des performances clés, sont présentés sur les systèmes les plus prometteurs au regard de leurs perspectives d'industrialisation. Ainsi, certains essais ont été réalisés avec une couche de vernis supplémentaire.

Le tableau V.1 récapitule l'ensemble des configurations testées et les essais de caractérisation menés et présentés dans ce chapitre.

**TABLEAU V.1** – Systèmes de protection : traitements de surface, primaires et vernis sur l’alliage de Mg WE43. Les primaires et traitements de surface en **rouge** contiennent des chromates. La couche CEP a une épaisseur de  $7 \pm 2 \mu\text{m}$ . Tous les primaires ont été appliqués avec une épaisseur de  $20 \pm 3 \mu\text{m}$  : un primaire chromaté époxy en phase solvant (**SCC**), un primaire époxy-amine hydrodiluïble contenant du chromate de strontium (**CC**), un primaire époxy-amine hydrodiluïble sans chromate (**NCC**) et un primaire haut-extrait sec sans chromate en cours de développement (**HSC**). Plusieurs épaisseurs de vernis ont été testées :  $50 \pm 4 \mu\text{m}$  pour les essais de résistance à la rayure et  $70 \pm 4 \mu\text{m}$  ou  $85 \pm 5 \mu\text{m}$  ou  $120 \pm 6 \mu\text{m}$  pour les essais de brouillard salin.

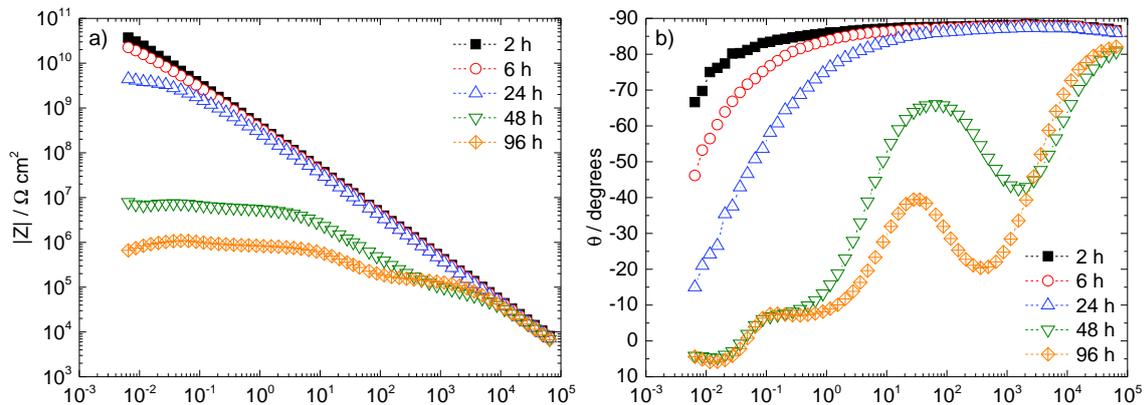
		<i>Primaires et vernis</i>					
		-	<b>SCC</b>	<b>CC</b>	NCC	HSC	NCC + vernis
<b>Mordançage</b>		-	SIE	-	-	-	-
<b>Bonderite 160/161</b>		-	SIE	-	-	-	-
<b>CEP</b>	SIE	-	SIE	SIE	SIE	SIE	-
	-	-	-	SIEL	SIEL	SIEL	-
	-	-	Adhérence	Adhérence	Adhérence	Adhérence	-
	-	-	-	Résistance à la rayure			
	-	-	-	-	-	-	Brouillard salin

# 1 Influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43

## 1.1 Traitements de conversion chimique actuels

Dans un premier temps, la résistance à la corrosion du système de référence : traitement de conversion chimique chromaté (Mordançage) recouvert d'un primaire chromaté solvanté (SCC) a été caractérisée par des mesures d'impédance réalisées au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Des essais préliminaires ont montré que les traitements de conversion sont en partie solubles dans l'eau et de fait, il n'a pas été possible de les tester sans appliquer de primaire.

Les mesures d'impédance réalisées sur le système comprenant une couche de Mordançage + primaire SCC sont présentées en coordonnées de Bode sur la figure V.1. Durant les

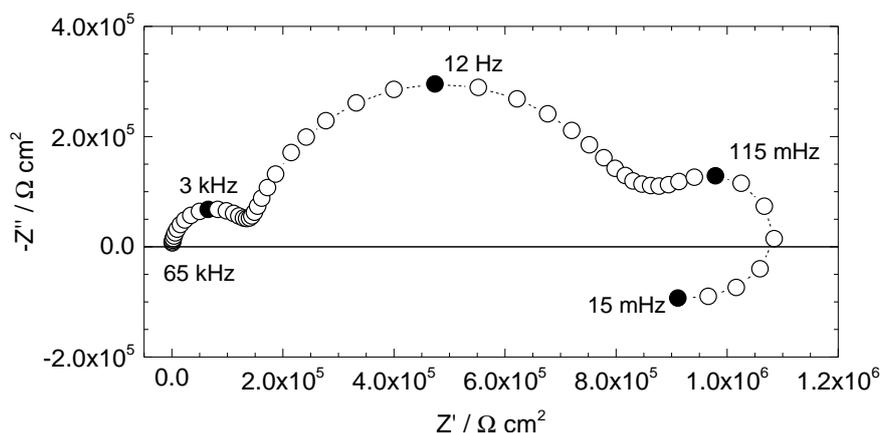


**FIGURE V.1** – Diagrammes d'impédance (coordonnées de Bode) en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour l'alliage WE43 revêtu par une couche de conversion chimique chromatée (Mordançage) et d'un primaire chromaté (SCC).

premières 24 h d'immersion, les valeurs du module de l'impédance à basse fréquence sont élevées ( $|Z|_{10 \text{ mHz}} = 10^{10} - 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et les diagrammes ne présentent qu'une seule constante de temps. Un plateau est observable sur la phase de l'impédance à haute fréquence. Ce type de diagramme caractérise la présence d'un film organique protecteur et les valeurs élevées d'impédance indiquent de bonnes propriétés barrière. Entre 2 h et 24 h d'immersion, la diminution des valeurs du module à basse fréquence est attribuable à la prise en eau du revêtement [82, 151]. À partir de 48 h d'immersion, une diminution brutale des valeurs du module est observée (environ 3 décades entre 24 h et 48 d'immersion). On note également la présence de quatre constantes de temps sur les diagrammes de Bode.

## 1. Influence du traitement de surface sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43

Le diagramme, tracé en coordonnées de Nyquist (Fig. V.2), révèle clairement une allure similaire à celle observée lors de la corrosion des alliages nus à l'exception de la constante de temps supplémentaire observée à haute fréquence due à la présence du film de peinture et associée à la résistance de l'électrolyte dans les pores du revêtement [120, 152]. L'observation visuelle de l'échantillon après immersion permet de mettre en évidence

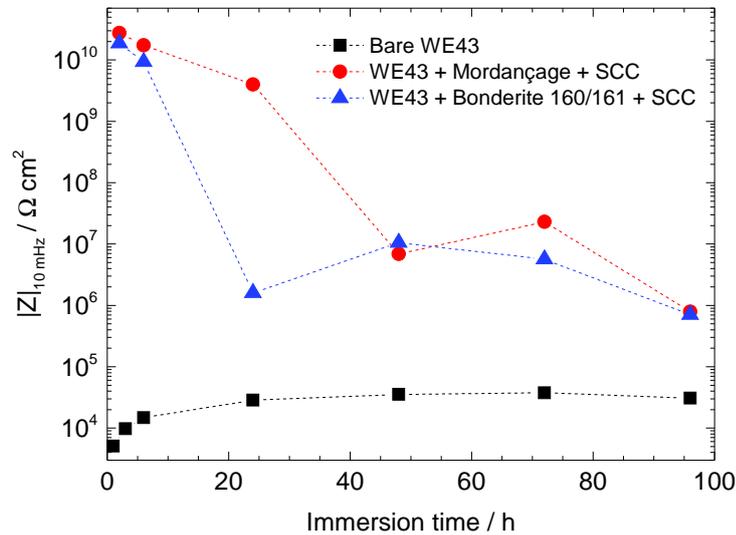


**FIGURE V.2** – Diagramme d'impédance obtenu après 96 h d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour l'alliage WE43 + couche de Mordançage + primaire SCC.

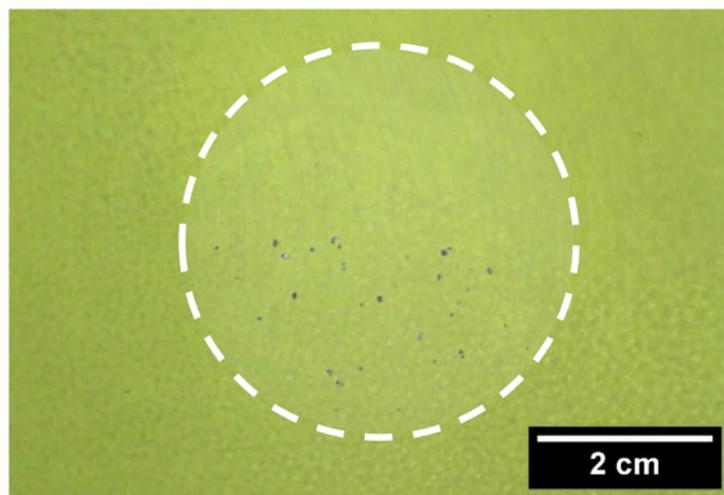
la présence de multiples défauts. On peut supposer que l'électrolyte a pénétré jusqu'au substrat et que la corrosion a provoqué un décollement local du revêtement.

Afin de comparer l'évolution de la résistance à la corrosion des systèmes, il est possible de tracer les valeurs du module à basse fréquence (10 mHz),  $|Z|_{10 \text{ mHz}}$ , en fonction du temps d'immersion. Ces valeurs sont reportées sur la figure V.3. Des mesures d'impédance ont également été réalisées dans des conditions similaires pour l'alliage WE43 + Bonderite + primaire SCC. Le début de la corrosion qui peut être associé à de faibles valeurs d'impédance est observé à partir de 48 h pour le traitement de référence chromaté (Mordançage) et à partir de 24 h en présence du traitement Bonderite. Après 48 h d'immersion, les valeurs de  $|Z|_{10 \text{ mHz}}$  ( $1,1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) sont proches pour les deux traitements et de une à deux décades plus élevées que celles déterminées sur l'alliage WE43 nu, car la corrosion se développe sur une surface active réduite au niveau des zones endommagées du revêtement. L'observation visuelle de l'échantillon (WE43 + Bonderite + SCC) après immersion met en évidence la présence de nombreux défauts (Fig. V.4).

En résumé, les deux traitements de conversion conventionnels testés en présence d'un primaire chromaté n'apportent pas de protection durable au substrat. Les résultats obtenus par impédance sont proches entre les deux traitements.



**FIGURE V.3** – Comparaison du module à basse fréquence (10 mHz) au cours du temps d’immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de l’alliage WE43 + traitement de conversion chimique (Mordançage ou Bonderite 160/161) + primaire SCC.



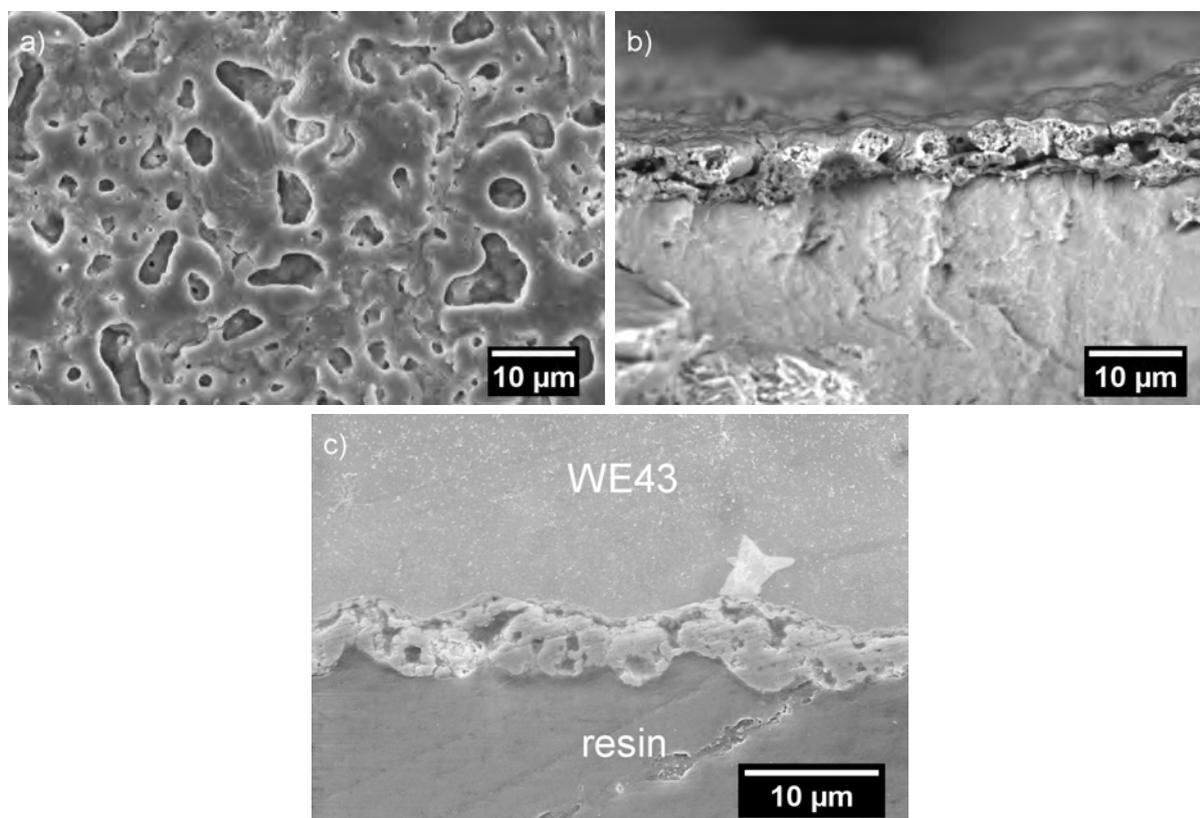
**FIGURE V.4** – Photographie de l’alliage WE43 + Bonderite + SCC après 96 h d’immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Les pointillés délimitent la surface en contact avec l’électrolyte ( $S = 14,5 \text{ cm}^2$ ).

## 1.2 Traitement d'anodisation sans chromate : couche CEP

Le traitement de type anodisation sans chrome (CEP), développé par la société Prodem, est proposé comme une alternative aux procédés de conversion actuels. La mise au point de ce procédé a donné lieu à de nombreux travaux préliminaires et il est toujours en cours de développement. Pour des raisons de confidentialité d'une part, et pour simplifier la présentation des résultats d'autre part, un seul traitement CEP, ayant donné des résultats satisfaisants, est montré dans ce travail. La morphologie de la couche CEP a d'abord été étudiée, puis des mesures d'impédance au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M ont été réalisées.

### 1.2.1 Caractérisation morphologique de la couche d'anodisation

Tout d'abord, la morphologie de la couche CEP a été observée au MEB. Des micrographies du revêtement en vue de dessus et en coupe transverse sont présentées sur la figure V.5. La vue de dessus (Fig. V.5a) révèle une porosité importante de la couche



**FIGURE V.5** – Micrographies MEB montrant la morphologie de la couche CEP formée sur l'alliage WE43 : (a) vue de dessus, (b) en coupe transverse après fracture et (c) en coupe transverse après polissage.

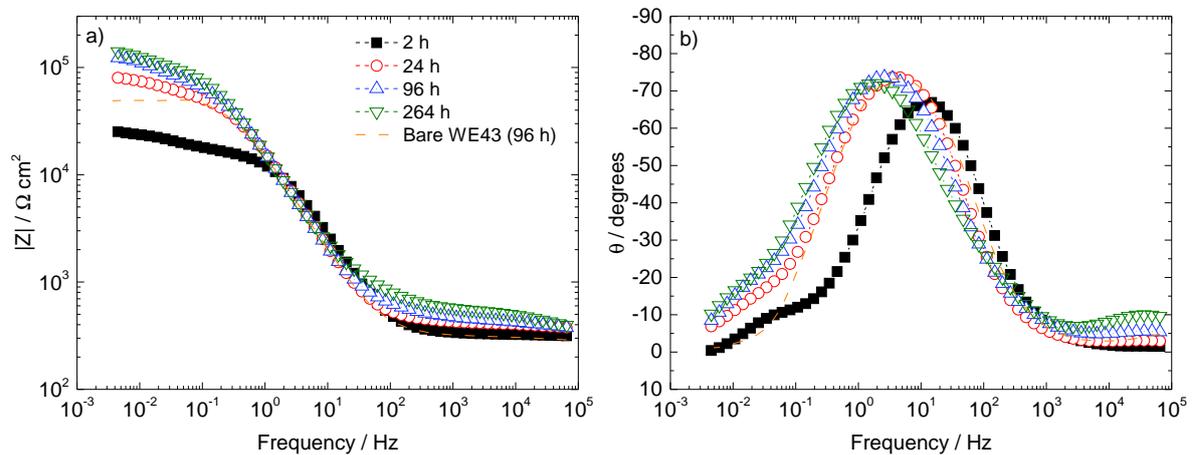
d'anodisation avec deux types de porosité :

- des pores qui présentent un taille moyenne de l'ordre de 1–2  $\mu\text{m}$  ;
- des pores d'une taille plus importante, d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

La vue en coupe après fracture de l'échantillon (Fig. V.5b) confirme ces observations et permet d'observer la porosité importante de la couche. Après polissage (Fig. V.5c) il est possible de mettre en évidence la présence d'une couche interne plus dense en contact avec le substrat et d'une couche externe, plus poreuse, en accord avec la morphologie déjà observée sur d'autres couches d'anodisation (chapitre I). Cette porosité ne sera pas propice à une bonne protection contre la corrosion mais pourra favoriser l'adhésion d'un revêtement organique. Des observations par microscopie optique, réalisées sur plusieurs échantillons ont permis de déterminer une épaisseur moyenne de la couche de CEP de  $7 \pm 2 \mu\text{m}$ .

### 1.2.2 Comportement de la couche CEP en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Les diagrammes de Bode obtenus pour l'alliage WE43 recouvert par la couche CEP en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont présentés sur la figure V.6. Le diagramme obtenu pour l'alliage WE43 après 96 h d'immersion dans les mêmes conditions est reporté pour comparaison. L'allure des diagrammes pour l'alliage WE43 recouvert par



**FIGURE V.6** – Diagrammes d'impédance obtenus pour l'alliage WE43 + couche CEP au cours du temps d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Le diagramme de l'alliage WE43 nu obtenu après 96 h d'immersion dans les mêmes conditions est donné pour comparaison.

la couche CEP est proche de celle observée pour l'alliage WE43 nu. Pour le revêtement CEP, on observe une augmentation du module à basse fréquence lorsque le temps d'immersion augmente, puis une stabilisation à partir de 96 h. Les valeurs du module à 10 mHz sont

environ deux fois plus élevées en présence de la couche CEP ( $1,2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) que sur l'alliage nu après 96 h d'immersion ( $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Ces résultats montrent que la présence de la couche CEP diminue sensiblement la corrosion de l'alliage mais n'est pas suffisante à elle seule pour apporter une protection satisfaisante. L'augmentation du module au cours du temps d'immersion peut s'expliquer par la formation et l'accumulation de produits de corrosion dans les porosités de la couche d'anodisation.

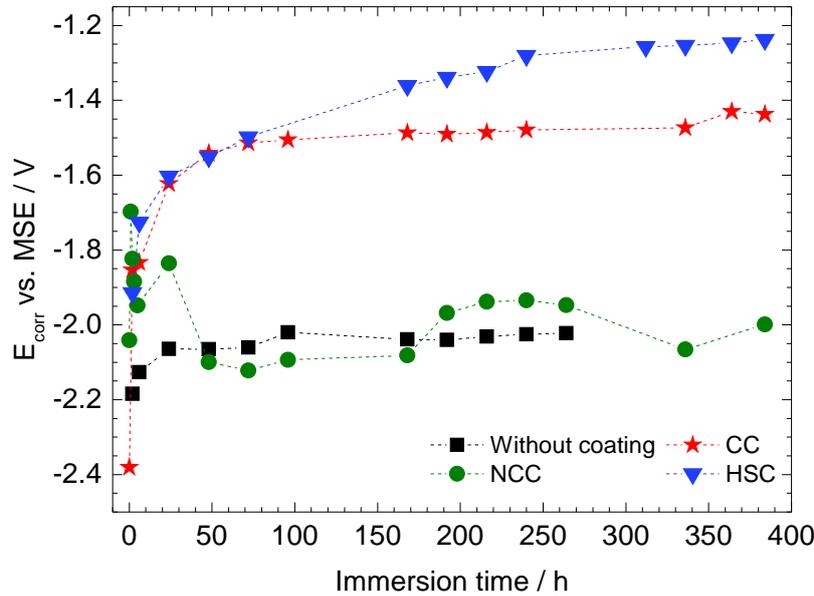
En conclusion, la couche de CEP seule ne permet pas de protéger efficacement l'alliage WE43. Toutefois, sa structure poreuse peut permettre une bonne adhésion avec un revêtement organique. La résistance à la corrosion d'un tel système sera évaluée dans la partie suivante.

## 2 Influence des revêtements organiques sur la résistance à la corrosion de l'alliage WE43 + couche CEP

La protection apportée par plusieurs primaires : NCC, HSC et CC sur un alliage de Mg WE43 + couche CEP a été évaluée et comparée par des mesures de SIE. Des mesures globales ont tout d'abord été réalisées afin de suivre les propriétés barrière des revêtements et ensuite, des mesures locales ont été mises en œuvre afin d'évaluer les propriétés actives (inhibition de la corrosion) des revêtements NCC et HSC scarifiés.

### 2.1 Comparaison des performances apportées par les revêtements organiques + couche CEP

L'influence de différents primaires sur la résistance à la corrosion de l'ensemble constitué par l'alliage WE43 + couche CEP a été évaluée. Dans cette partie, le primaire époxy-amine hydrodiluable chromaté CC sert de référence. Deux primaires sans chromate sont également évalués : le NCC (hydrodiluable) et le HSC (haut-extrait sec). Les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues en présence de la couche CEP et des différents primaires lors de l'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M sont données sur la figure V.7. L'eau pénètre durant les premiers temps d'immersion dans les pores des primaires. On considère qu'à partir de 2 h d'immersion le contact métal-solution est établi, toutefois les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ne diffusent pas à la même vitesse que l'eau et n'ont pas encore atteint le substrat [151, 153–156]. Les valeurs de  $E_{corr}$  pour le primaire sans chromate NCC diminuent après 48 h d'immersion puis se stabilisent autour d'une valeur proche de celle obtenue pour la couche CEP seule (-2,15 V/MSE). Ainsi, pour l'échantillon revêtu par le primaire NCC, la corrosion se produirait rapidement après immersion (48 h). Dans le cas du revêtement CC, les valeurs de  $E_{corr}$

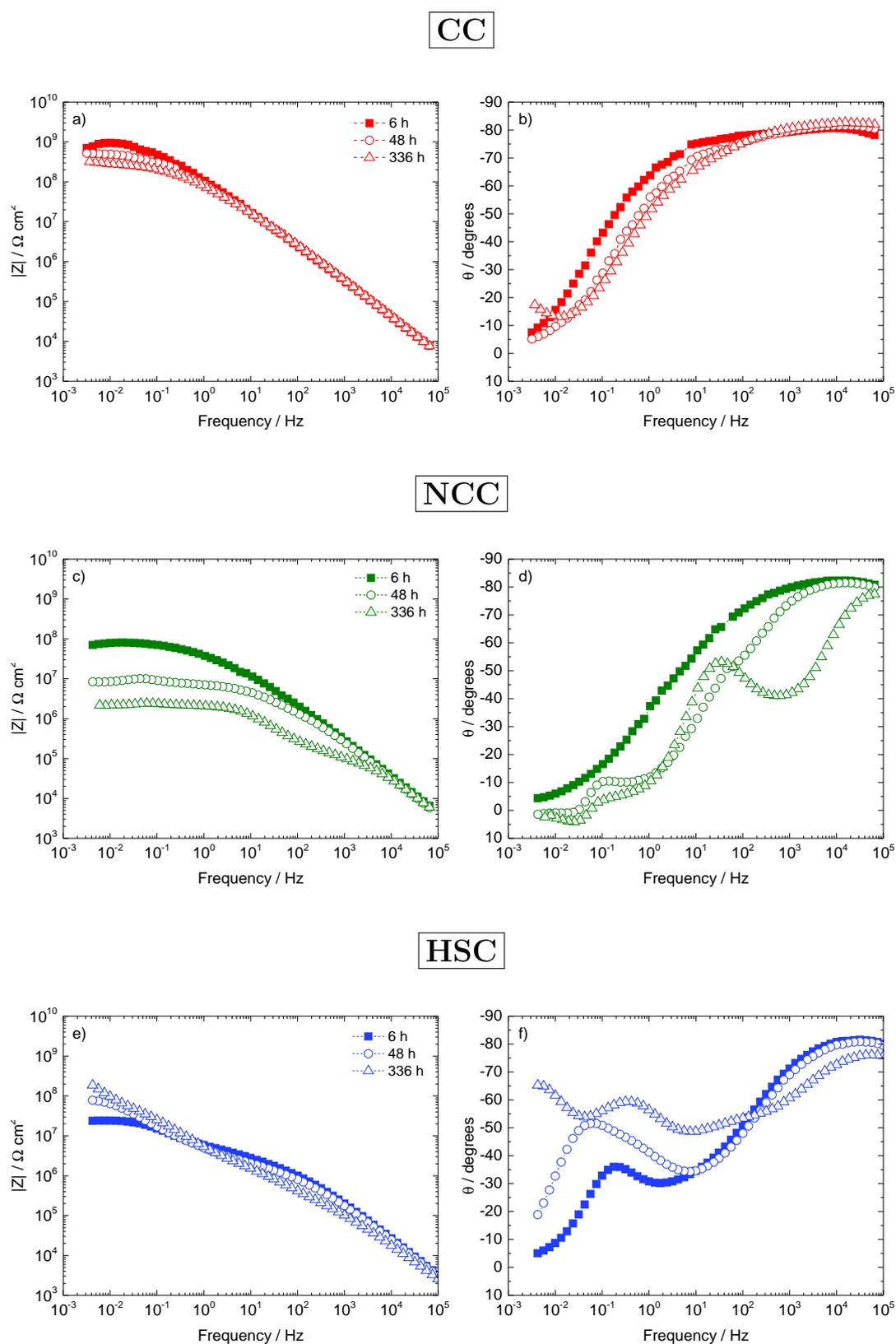


**FIGURE V.7** – Évolution du potentiel de corrosion de l'alliage WE43 + couche de CEP et recouvert de différents primaires (CC, NCC et HSC) avec le temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

augmentent pour atteindre  $-1,5$  V/MSE après environ 100 h d'immersion puis cette valeur reste stable jusqu'à 380 h d'immersion. L'évolution des valeurs de  $E_{corr}$  pour le primaire HSC a une allure proche de celle du revêtement CC jusqu'à 100 h d'immersion puis on note une évolution monotone et une stabilisation entre vers  $-1,3$  V/MSE, pour un temps d'immersion plus long (environ 300-400 h). Les valeurs de  $E_{corr}$  plus anodiques dans le cas des revêtements CC et HSC peuvent être attribuées à une action protectrice des inhibiteurs contenus dans le revêtement qui limiteraient la corrosion de l'alliage WE43.

Des mesures d'impédance ont été réalisées au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour les revêtements CC, NCC et HSC. Les diagrammes de Bode obtenus après 6 h, 48 h et 336 h pour chaque système sont reportés sur la figure V.8.

Pour le système chromaté de référence (CC) (Fig. V.8a et b), les diagrammes présentent une seule constante de temps et un pseudo-plateau est visible sur l'angle de phase à haute fréquence. Les valeurs du module à basse fréquence restent élevées mais diminuent légèrement lorsque le temps d'immersion augmente. Cette diminution est attribuée à la prise en eau durant les premières heures d'immersion et au relargage des chromates en accord avec le comportement observé sur l'alliage d'aluminium 2024 pour le même primaire [82, 120, 121, 157–161]. Aucune modification de l'allure des diagrammes n'est constatée après 336 h d'immersion.



**FIGURE V.8** – Diagrammes d'impédance (coordonnées de Bode) obtenus sur l'alliage WE43 + CEP et recouvert de différents primaires : (a) et (b) CC, (c) et (d) NCC ou (e) et (f) HSC après 6 h, 48 h et 336 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

L'évolution des diagrammes pour le système revêtu par une couche de primaire NCC (Fig. V.8c et d) est différente de celle observée pour le même primaire appliqué sur l'alliage d'aluminium 2024 [82, 119–122]. Après 6 h d'immersion, le digramme présente une seule constante de temps mais les valeurs du module à basse fréquence sont environ une décade moins élevée que pour le revêtement CC. Cette différence entre les deux revêtements n'a pas été notée lorsque le revêtement NCC est appliqué sur l'alliage d'aluminium 2024 [119–122]. Après 48 h d'immersion trois constantes supplémentaires sont visibles, associées à la corrosion de l'alliage WE43, comme cela a pu être montré avec les traitements de conversion chimique actuels (Fig. V.1).

Dans le cas du primaire HSC (Fig. V.8e et f), la valeur du module à basse fréquence est relativement faible après 6 h d'immersion comparativement aux deux autres systèmes CC et NCC mais elle augmente avec le temps d'immersion. L'observation de la phase de l'impédance montre la présence de plusieurs constantes de temps dont l'évolution à basse fréquence est différente de celle observée pour le revêtement NCC, en particulier après 336 h d'immersion. Ce comportement pourrait être associé à l'action des pigments inhibiteurs dans le revêtement.

L'évolution des valeurs du module à 10 mHz ( $|Z|_{10 \text{ mHz}}$ ) permet de suivre les performances des différents systèmes pour la protection contre la corrosion. Ces valeurs sont reportées sur la figure V.9 en fonction du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour les trois primaires et la couche CEP seule, à titre de comparaison. Les valeurs de  $|Z|_{10 \text{ mHz}}$  diminuent puis se stabilisent pour le système revêtu des primaires NCC ou CC. Dans le cas du primaire NCC, les valeurs chutent rapidement et oscillent entre  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Les faibles valeurs du module peuvent être attribuées à la corrosion du substrat. Dans le cas du primaire HSC, les valeurs de  $|Z|_{10 \text{ mHz}}$  sont relativement faibles dès le début de l'immersion puis elles augmentent et se stabilisent vers  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour le revêtement CC.

Des observations visuelles des plaques après immersion (Fig. V.10) permettent de montrer la présence de plusieurs défauts au niveau des échantillons revêtus par le primaire NCC. Une observation plus approfondie de ces zones met en évidence la présence de produits de corrosion et de sels cristallisés au niveau de la zone de rupture du film de peinture. Aucun défaut n'est observable pour les systèmes revêtus avec les primaires CC et HSC. Ainsi, le primaire sans chromate NCC ne permet de protéger le substrat que durant les premières 48 h d'immersion. Les primaires CC et HSC sont les plus protecteurs et permettent, couplés à la couche CEP, de protéger l'alliage WE43 pendant au moins 400 h en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Le revêtement HSC ne contient pas de chromate et les bonnes performances de ce système sont donc très encourageantes.

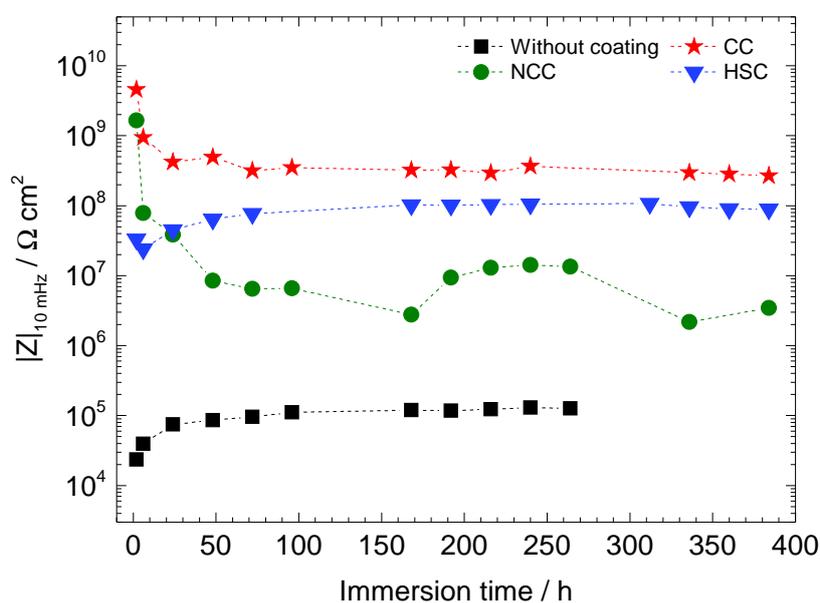


FIGURE V.9 – Évolution des valeurs du module à 10 mHz ( $|Z|_{10 \text{ mHz}}$ ) avec le temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pour l'alliage WE43 + CEP et revêtu de différents primaires (CC, NCC et HSC).

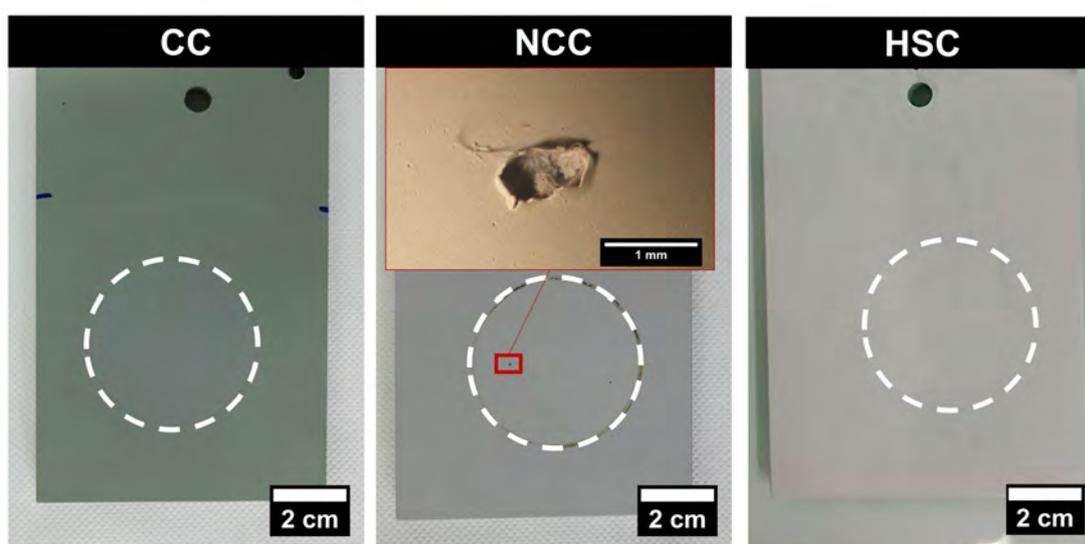


FIGURE V.10 – Aspect visuel de l'alliage WE43 + couche CEP revêtu de différents primaires après 400 h d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. La surface exposée à l'électrolyte correspond à la surface délimitée par les cercles en pointillés.

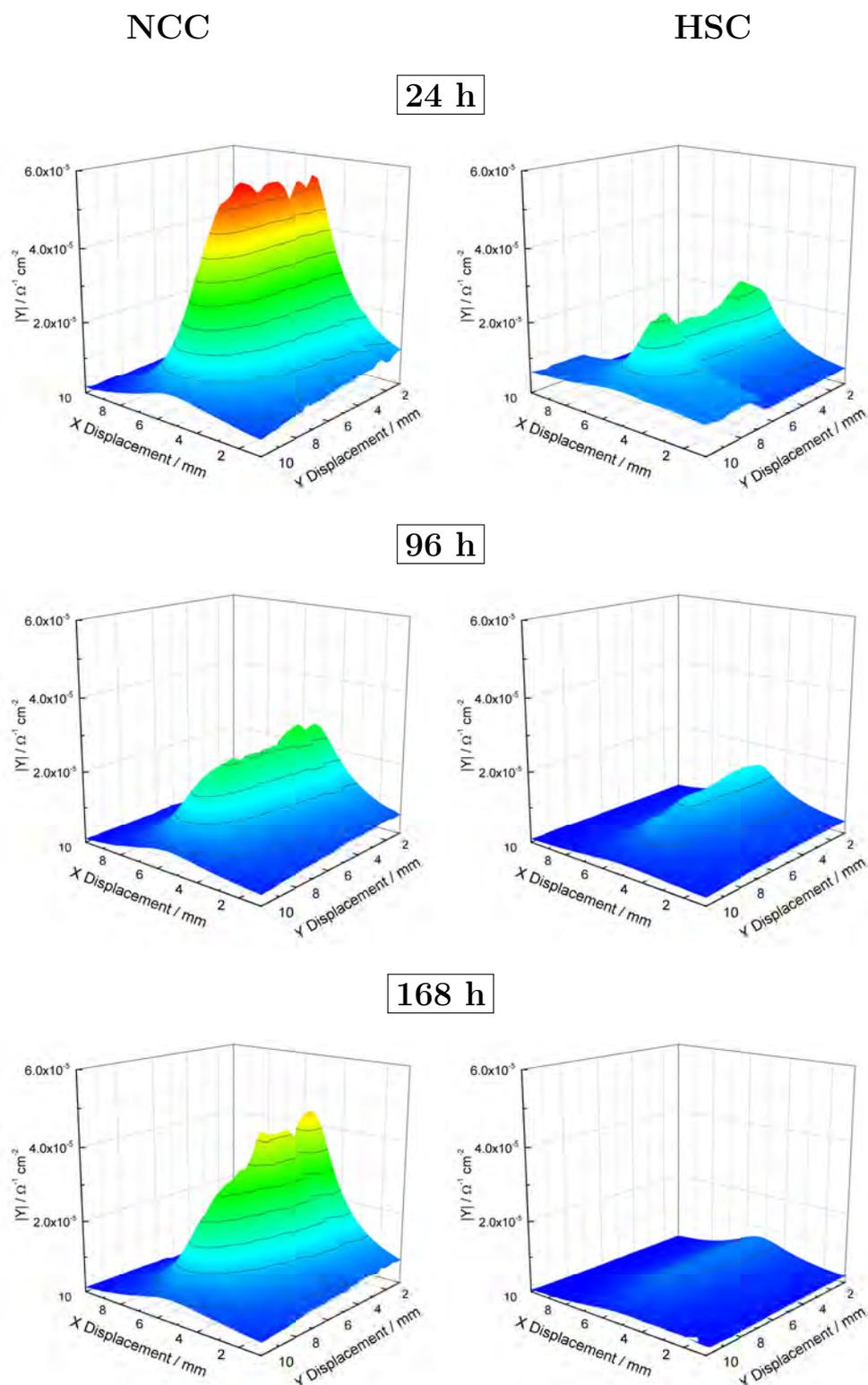
## 2.2 Étude des propriétés actives des primaires sans chromate

Des mesures d'impédance locale au cours du temps d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont été réalisées sur deux échantillons scarifiés, traités avec une couche CEP et revêtus par une couche de primaire NCC ou HSC. Les cartographies à fréquence fixe (10 Hz) au voisinage de la rayure sont reportées sur la figure V.11 pour trois temps d'immersion.

Après 24 h d'immersion, une activité importante est visible au niveau de la rayure, en particulier dans le cas du revêtement NCC. Pour ce dernier, les valeurs d'admittance diminuent après 96 h d'immersion mais augmentent à nouveau après 168 h. Pour le revêtement HSC, l'admittance diminue significativement après 96 h d'immersion et la rayure n'est presque plus visible, à la même échelle, après 168 h d'immersion.

L'observation des échantillons (Fig. V.12) révèle dans les deux cas un dépôt de produits de corrosion au niveau de la rayure. La corrosion de l'alliage WE43, d'aspect noirâtre, est plus visible dans le cas de l'échantillon revêtu par le primaire NCC (Fig. V.12a). Au niveau de la rayure de l'échantillon revêtu par une couche de primaire HSC, on peut distinguer une couche d'aspect plus clair qui semble recouvrir la rayure de manière plus importante que dans le cas du revêtement NCC (Fig. V.12b). Il pourrait s'agir d'un mélange de produits de corrosion et d'un dépôt provenant d'un relargage du primaire.

On peut supposer que le primaire HSC est chargé avec une substance active qui permet la stabilisation de l'oxyde confiné au niveau de la rayure. Dans les deux cas, la corrosion reste limitée au niveau de la blessure et aucune délamination significative des revêtements autour de la rayure n'est observée.



**FIGURE V.11** – Cartographies SIEL réalisées à 10 Hz après 24 h, 96 h et 168 h d’immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-3}$  M sur l’alliage WE43 + CEP, revêtu par une couche de primaire NCC ou HSC et scarifié.



**FIGURE V.12** – Micrographies optiques de la rayure après 168 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-3}$  M pour l'alliage WE43 + CEP et revêtu par : (a) le primaire NCC, (b) le primaire HSC.

### 3 Vers un développement industriel : étude d'un système complet pour la protection de pièces aéronautiques

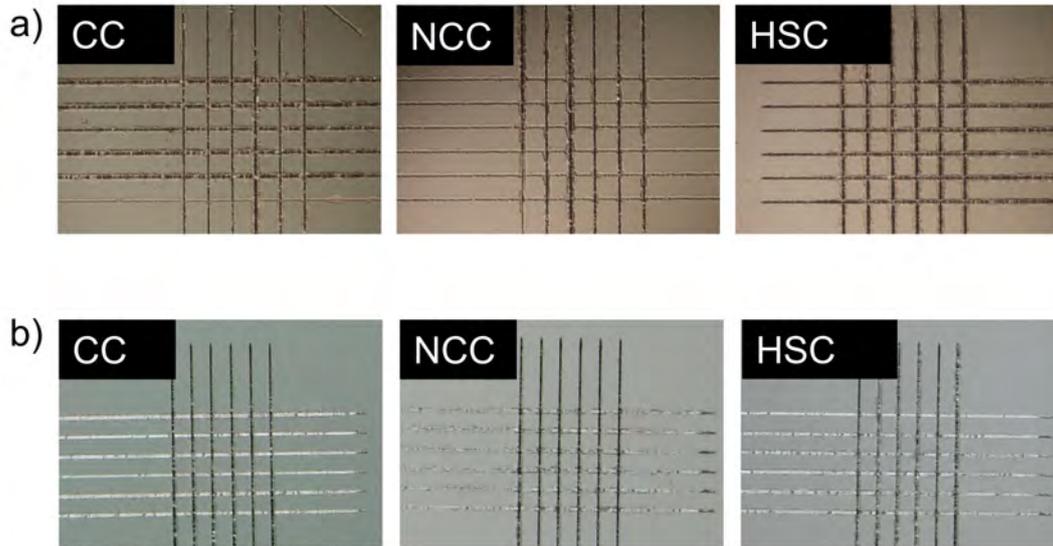
Plusieurs essais clés de l'industrie aéronautique (adhérence à l'état initial et après vieillissement humide, résistance à la corrosion par exposition au brouillard salin et résistance à la rayure) ont été réalisés sur des échantillons protégés par les systèmes les plus prometteurs.

Certains essais de résistance à la rayure et de résistance à la corrosion en milieu brouillard salin ont également été menés sur des échantillons revêtus d'un vernis de manière à tester les propriétés d'un système complet, proche du système industriel. L'ensemble des configurations testées a été donnée dans le tableau V.1.

#### 3.1 Adhérence avant et après immersion dans l'eau

L'adhérence de l'ensemble couche CEP et primaires a été évaluée par un test de type "cross-cut". Le primaire chromaté (CC) sert de référence. Les deux autres primaires sans chromate NCC et HSC ont également été testés. Deux séries d'échantillons ont été évaluées dans les mêmes conditions. Une observation visuelle du quadrillage après décollage du scotch permet d'évaluer l'adhérence par attribution d'un grade selon la norme ISO2409

(voir annexe A2). L'aspect visuel des échantillons avant et après immersion est montré sur la figure V.13. Le tableau V.2 récapitule les grades déterminés pour chaque échantillon.



**FIGURE V.13** – Aspect visuel du quadrillage pour l'évaluation du grade d'adhérence : (a) avant et (b) après 14 jours d'immersion dans l'eau à température ambiante.

**TABLEAU V.2** – Adhérence de la couche CEP sur l'alliage WE43 en présence de différents primaires (CC, NCC et HSC) avant et après immersion dans l'eau pendant 14 jours.

		NCC	CC	HSC	<i>Exigences</i>
Adhérence (grade)	État initial	1	1	0	0 ou 1
	Après vieillissement	0	0	0	0 ou 1

Il est à noter que les décollements observés pour certains échantillons, HSC et NCC par exemple, sont probablement dus à la méthode utilisée. En effet, la dureté de la couche CEP a été évaluée à environ 300 HV au lieu d'environ 80 HV pour l'alliage WE43. Ainsi, une force importante a été appliquée de manière à faire pénétrer l'outil de coupe utilisé jusqu'au substrat (environ 35 N). Un décollement est donc parfois généré au niveau de la rayure avant même l'application du scotch. Des mesures complémentaires réalisées avec une force moins importante (10 N) permettent d'éviter ce phénomène mais la pénétration jusqu'au substrat, recommandée par la norme ISO2409, n'est alors pas totale. Dans tous les cas, l'adhérence de la couche CEP est jugée acceptable (grade 0 ou 1) pour les différents systèmes. Après immersion dans l'eau, aucune cloque n'est visible à la surface de l'échantillon contrairement à un échantillon témoin sur lequel le primaire NCC a été

appliqué directement sur l'alliage WE43. Ce résultat montre le résultat favorable joué par la couche CEP sur l'adhérence des revêtements.

### 3.2 Résistance à la rayure

La résistance à la rayure du système complet (couche CEP et diélectriques primaires) a été évaluée via des essais charge variable. Un exemple de détermination de la valeur de  $L_c$  est présenté sur la figure V.14. L'apparition de l'écaillement du substrat se produit après un déplacement de la pointe d'environ 3,2 mm, ce qui correspond à une charge d'environ 32 N. Cette valeur est nettement supérieure à la valeur requise pour un revêtement aéronautique (15 N). L'ensemble des valeurs de  $L_c$  est reporté dans le tableau V.14.

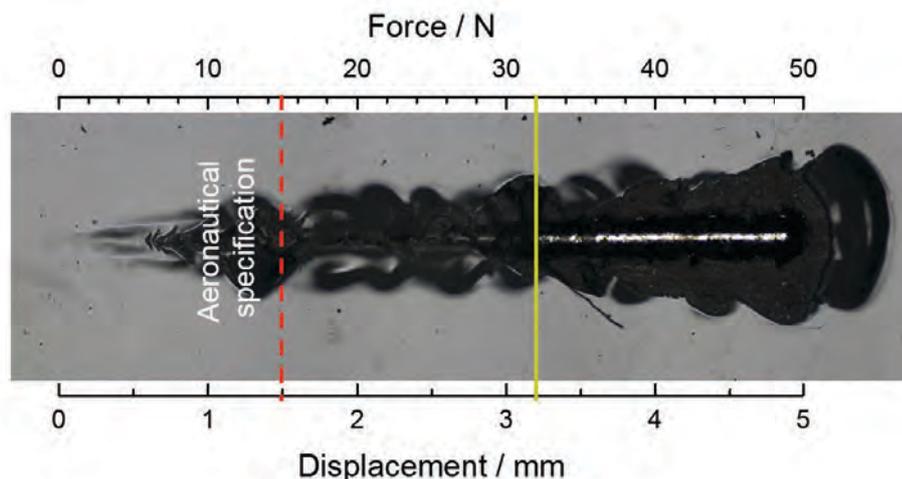


FIGURE V.14 – Exemple de la détermination d'une valeur de charge critique ( $L_c$ ) sur l'alliage WE43 traité par une couche de CEP et revêtu par le primaire NCC et une couche de vernis polyuréthane.

TABLEAU V.3 – Résistance à la rayure de plusieurs systèmes comportant la couche CEP et un ou plusieurs revêtements organiques sur alliage WE43.

	NCC	NCC + vernis (50 $\mu$ m)	HSC	Exigence
Charge critique ( $L_c$ ) (N)	17	32	26	15

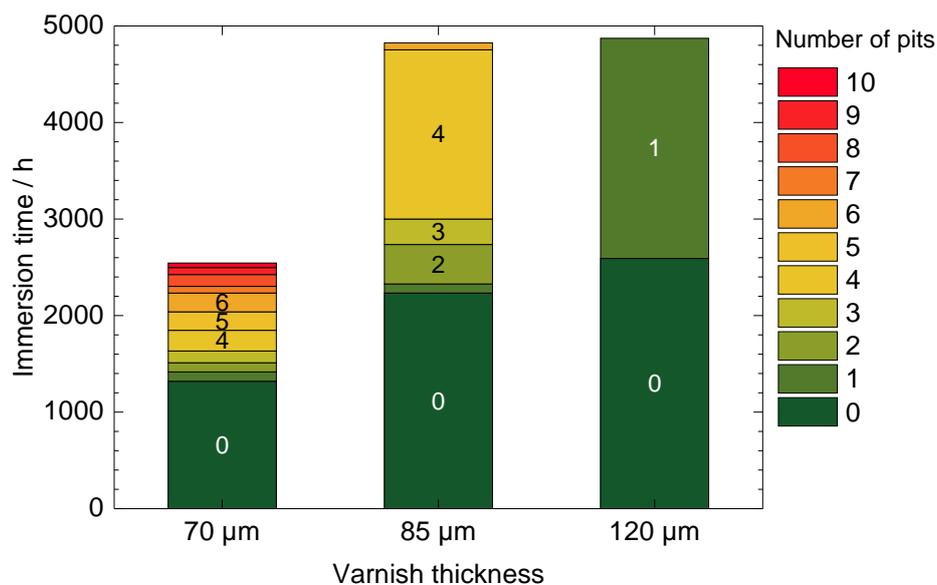
Quel que soit le système considéré, les valeurs sont toutes au-dessus de la valeur de 15 N. Le primaire HSC présente une valeur plus élevée (26 N) que le NCC (17 N). Le

système revêtu par le primaire NCC et une couche de vernis (50  $\mu\text{m}$ ) présente une valeur environ deux fois supérieure à celle obtenue pour les revêtements sans vernis. Ces résultats montrent tout d'abord que tous les primaires ont des valeurs de résistance à la rayure conforme aux exigences de l'industrie aéronautique. L'ajout d'une couche de vernis permet d'augmenter significativement la valeur de  $L_c$  tout en garantissant une bonne adhésion avec la couche de primaire.

### 3.3 Évaluation de la résistance à la corrosion par exposition au brouillard salin

L'évaluation de la résistance à la corrosion d'un système complet, proche d'une configuration industrielle (couche de vernis supplémentaire rajoutée sur le primaire) a été effectuée par exposition au brouillard salin. L'intérêt de ces essais est de comparer les propriétés barrière d'un système complet avec plusieurs épaisseurs de vernis. Les contraintes organisationnelles de l'étude ont orienté le choix du primaire NCC pour les essais d'exposition au brouillard salin.

Le nombre de piqûres de corrosion est reporté sur la figure V.15 en fonction du temps d'immersion pour une plaque recouverte par la couche CEP, le primaire NCC et différentes épaisseurs de vernis. Après 1000 h d'exposition aucune piqûre n'est relevée pour les trois



**FIGURE V.15** – Suivi du nombre de piqûres en fonction du temps d'exposition au brouillard salin pour l'alliage WE43 + CEP + primaire NCC et différentes épaisseurs de la couche de vernis.

configurations. La plaque recouverte avec 70  $\mu\text{m}$  de vernis a été sortie de l'enceinte après 2500 h d'immersion car le nombre de piqûres est supérieur à dix. Pour une épaisseur de vernis de 85  $\mu\text{m}$ , seulement trois piqûres sont visibles sur la plaque après 3000 h d'exposition au brouillard salin. Avec une épaisseur plus importante (120  $\mu\text{m}$ ), une seule piqûre est relevée après 4800 h d'exposition au brouillard salin.

Il a été vu précédemment que le primaire NCC ne permettait de protéger l'alliage WE43 + CEP que pendant 48 h en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Une couche supplémentaire de vernis (d'au moins) 85  $\mu\text{m}$  permet d'augmenter significativement les propriétés barrière du système de protection et empêche une corrosion importante de l'alliage.

## 4 Conclusions

Dans ce chapitre, l'effet de plusieurs traitements de surface commerciaux et d'un traitement électrolytique (CEP), développé par la société Prodem pour la protection de l'alliage WE43, a été comparé. La couche CEP permet d'obtenir des niveaux de performance supérieurs à ceux obtenus avec les traitements de conversion actuellement utilisés dans des conditions de réalisation conforme aux exigences environnementales. Plusieurs primaires ont été évalués par SIE globale et un classement a pu être effectué. Le primaire chromaté hydrodiluable CC présente les performances les plus élevées, suivi par le primaire sans chromate haut-extrait sec, HSC, puis par le primaire sans chromate hydrodiluable NCC. Les mesures d'impédance locale ont mis en évidence des propriétés anticorrosion du primaire HSC au niveau d'une rayure par comparaison avec un primaire de type NCC. Enfin, des tests normalisés ont permis de montrer que le système de protection envisagé est prometteur et en accord avec les premières exigences attendues d'un traitement anticorrosion à visée aéronautique.

Il est envisagé d'évaluer la protection apportée par de nouvelles générations de couches CEP présentant une couche interne moins poreuse et d'épaisseur plus élevée mais qui resteront compatibles avec les exigences en terme de tenue en fatigue, notamment. Le primaire haut-extrait HSC très prometteur sera également testé en particulier par des essais de brouillard salin avec une couche de vernis de faible épaisseur (environ 50  $\mu\text{m}$ ).

## Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse était d'évaluer la résistance à la corrosion apportée par un système de protection comportant un traitement de surface de type anodisation et des revêtements ne contenant pas de chromate.

L'utilisation des outils électrochimiques a permis de déterminer que le mécanisme de corrosion des alliages de magnésium n'était pas modifié de manière prépondérante par l'ajout d'éléments d'alliage, par rapport au Mg pur. La corrosion est gouvernée par la dissolution de la matrice riche en Mg et par le recouvrement de la surface par une couche d'oxydes - hydroxydes. La vitesse de corrosion des alliages a été déterminée en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Une détermination non-électrochimique de la vitesse de corrosion par dosage des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dissous en solution a montré que les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par électrochimie. L'écart entre les deux méthodes a été expliqué par le mécanisme de corrosion faisant intervenir une espèce adsorbée de type  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  qui donne des ions  $\text{Mg}^{2+}$  par une réaction chimique avec l'eau. En milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les vitesses de corrosion des alliages contenant des terres rares sont plus élevées que celles des autres alliages ou celle du Mg pur. La valeur de vitesse de corrosion élevée dans le cas de l'alliage EV31 a été expliquée par la présence d'un grand nombre de particules intermétalliques riches en terres rares et à l'origine d'un couplage galvanique important avec la matrice. De manière générale, les vitesses de corrosion de tous les alliages analysés : WE43, EV31, ZE41, AZ31 et AZ91 sont importantes (de l'ordre de  $2\text{--}5 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) dans les conditions de l'étude.

Le rôle des terres rares sur le film d'oxydes - hydroxydes formé à la surface d'un alliage WE43 a ensuite été étudié par comparaison avec celui formé à la surface du Mg pur. Des essais en milieu  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont permis de montrer que le film développé à la surface de l'alliage WE43 est peu affecté par la présence d'ions chlorure. Dans le cas du Mg pur la présence d'ions chlorure est néfaste pour la couche d'oxydes - hydroxydes. La partie haute fréquence des diagrammes d'impédance a été exploitée à l'aide des diagrammes de capacité complexe et du modèle en loi de puissance. La couche d'oxydes est estimée plus fine d'environ 35 % pour l'alliage WE43 par rapport à celle formée sur le Mg pur. La couche se forme progressivement durant les premières 24 h d'immersion et croît ensuite latéralement à la surface sans variation notable d'épaisseur. Le recouvrement est plus important dans le cas de l'alliage WE43. Des mesures d'impédance dans le domaine anodique ont montré une

plus grande stabilité de la couche dans le cas de l'alliage. Des analyses par ToF-SIMS ont confirmé un enrichissement de la couche d'oxydes en yttrium et de manière plus localisée en zirconium, dans le cas de l'alliage WE43. Cet enrichissement serait plus important proche de l'interface métal/oxyde. L'incorporation de ces éléments serait à l'origine d'une stabilité plus élevée et d'une épaisseur plus fine de la couche d'oxydes développée à la surface de l'alliage.

Plusieurs traitements de surface ont ensuite été testés sur l'alliage WE43. Le traitement d'anodisation CEP sans chrome développé par la société Prodem permet d'obtenir des niveaux de performance supérieurs aux traitements de conversion actuels. Le traitement CEP seul ne permet pas d'obtenir une bonne protection contre la corrosion. Sa porosité importante favorise toutefois une bonne adhésion pour l'application de revêtements organiques. Plusieurs primaires ont été testés conjointement avec la couche CEP. Le primaire époxy-amine hydrodiluable chromaté CC sert de référence et présente la meilleure protection anticorrosion. L'ensemble couche CEP et primaire haut-extrait sec sans chromates, HSC, possède les meilleures performances. Les mesures d'impédance locale au niveau d'une rayure sur les échantillons revêtus par une couche de primaire NCC ou HSC ont montré une diminution de l'activité dans le cas du système revêtu par le primaire HSC. Enfin, des tests normalisés ont permis de montrer que le système de protection envisagé est prometteur et en accord avec les premières exigences attendues d'un traitement anticorrosion à visée aéronautique.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis d'obtenir une meilleure connaissance du rôle des terres rares sur la résistance à la corrosion des alliages de Mg. Il a été montré qu'une utilisation rigoureuse des techniques électrochimiques pour la détermination des vitesses de corrosion permet d'obtenir un bon accord avec une mesure complémentaire par dosage des ions  $Mg^{2+}$  dissous. L'utilisation des méthodes graphiques, en particulier des diagrammes de capacité complexe, a permis d'analyser plus finement la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance. L'utilisation des techniques électrochimiques, en particulier de la spectroscopie d'impédance, a également permis de comparer plusieurs systèmes de protection des alliages de Mg et d'identifier les systèmes présentant les meilleurs niveaux de performance. La spectroscopie d'impédance locale a permis de révéler le système présentant les meilleures propriétés actives.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées à l'issue de ce travail. Concernant les alliages nus, il serait intéressant de comparer l'épaisseur du film d'oxydes - hydroxydes déterminée par les diagrammes de capacité complexe à une mesure par XPS, par exemple. L'ajustement réalisé à l'aide du modèle en loi de puissance pourrait être amélioré. Une piste possible est de travailler avec une électrode de petite taille et un système permettant d'obtenir des points à plus haute fréquence de manière à pouvoir réaliser l'ajustement sur un plus grand nombre de points. La simulation de diagrammes d'impédance en utilisant

un modèle cinétique serait une méthode intéressante pour mieux comprendre l'évolution du produit  $R_T.i_a$  en fonction de la surtension anodique. L'étude de la couche d'oxydes-hydroxydes pourrait être complétée par des mesures d'impédance à pH fortement basique, proches des conditions de formation de la couche CEP.

Pour les systèmes de protection, il serait intéressant de parvenir à obtenir des couches CEP plus épaisses et d'étudier leurs propriétés mécaniques de manière à identifier la valeur à partir de laquelle les propriétés mécaniques du substrat sont affectées de manière critique. Le comportement singulier du primaire HSC, en particulier en présence d'un milieu plus agressif contenant des chlorures nécessiterait d'être analysé de manière plus approfondie. L'évolution de l'activité au niveau d'une rayure sur un tel système sur des temps plus longs pourrait également être étudiée. D'une manière générale et sur la base des résultats probants obtenus, la complémentarité apportée par des essais de compréhension à des essais industriels pouvant conduire à des démonstrateurs paraît désormais une option réaliste et pertinente dans la suite de cette étude.



## A1 Nomenclature des alliages de magnésium

Il est d'usage courant de désigner les alliages selon la nomenclature définie dans la norme ASTM B951. Cette nomenclature utilise la codification suivante : les éléments d'addition sont désignés par une lettre majuscule et apparaissent par ordre croissant (le magnésium n'apparaît jamais). Le pourcentage d'addition massique arrondi à l'unité apparaît après la série de lettres correspondant aux éléments d'addition. Il peut apparaître une autre lettre (de A à E) désignant des versions ultérieures dont la composition (pureté) varie peu (A étant la première version). Le tableau A.1 synthétise les symboles des éléments les plus rencontrés (qui ne correspondent pas aux symboles chimiques usuels du tableau périodique).

**TABLEAU A.1** – Symboles de la nomenclature ASTM B951-11 pour la désignation des alliages de magnésium.

A - aluminium	Q - argent
C - cuivre	S - silicium
E - terres rares	T - étain
H - thorium	V - gadolinium
J - strontium	W - yttrium
K - zirconium	Z - zinc
L -lithium	M - manganèse

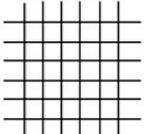
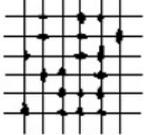
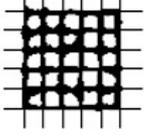
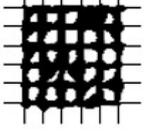
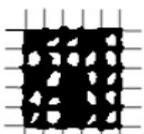
D'autres informations peuvent également figurer et indiquer des traitements ultérieurs, une liste non exhaustive est donnée ci-dessous, d'après la norme ASTM B296-03 :

- F : Brut, sans traitement
- O : Recuit, recristallisation
- T : Traité thermiquement :
  - T4 : Traitement d'homogénéisation (400 °C sous atmosphère contrôlée suivi d'un refroidissement lent)
  - T5 : Trempe puis revenu vers 200 °C
  - T6 : T4 + T5

## A2 Classification des grades d'adhérence (ISO 2409)

Le tableau A.2 extrait de la norme ISO2409 permet une détermination du grade d'adhérence par comparaison avec l'échantillon testé.

**TABLEAU A.2** – Table de classification du grade d'adhérence selon la norme ISO 2409

Grade	Description	Apparence
0	Pas de décollement décelé.	
1	Moins de 5% du revêtement décollé. Les décollements sont situés aux intersections des entailles.	
2	Entre 5% et 15% de décollement. Les décollements sont situés le long des entailles et aux intersections.	
3	Le revêtement s'est décollé le long des entailles et aux intersections. Les motifs carrés peuvent se décoller entièrement. Entre 15% et 35% de décollement de la surface.	
4	Le revêtement s'est décollé le long des entailles et aux intersections. Les motifs carrés peuvent se décoller entièrement. Entre 35% et 65% de décollement de la surface.	
5	Plus de 65% de décollement. Le décollement est supérieur au grade 4.	-

# Bibliographie

- [1] G. LAGRENÉ. « Fonderie et moulage des alliages de magnésium ». *Tech. l'Ingénieur* (2000).
- [2] G. BARIL. « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique des mécanismes de corrosion des alliages de magnésium AM50, AZ91, et du magnésium pur en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2001.
- [3] G.-L. SONG. « Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys ». *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005), 563–586.
- [4] C. JUERS. « Corrosion et traitement de surface d'alliages de magnésium utilisés pour des applications aéronautiques ». Thèse de doctorat. Université Henri-Poincaré, Nancy-I, 2008.
- [5] I. J. POLMEAR. « Magnesium alloys and applications ». *Mater. Sci. Technol.* 10 (1994), 1–16.
- [6] S. MATHIEU, C. RAPIN, J. STEINMETZ, P. STEINMETZ. « A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys ». *Corros. Sci.* 45 (2003), 2741–2755.
- [7] P. LYON, I. SYED, S. HEANEY. « Elektron 21 - An aerospace magnesium alloy for sand cast and investment cast applications ». *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007), 793–798.
- [8] H. ARDELEAN, A. SEYEUX, S. ZANNA, F. PRIMA, I. FRATEUR, P. MARCUS. « Corrosion processes of Mg-Y-Nd-Zr alloy in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte ». *Corros. Sci.* 73 (2013), 196–207.
- [9] A. D. SÜDHOLZ, K. GUSIEVA, X. B. CHEN, B. C. MUDDLE, M. A. GIBSON, N. BIRBILIS. « Electrochemical behaviour and corrosion of Mg-Y alloys ». *Corros. Sci.* 53 (2011), 2277–2282.
- [10] A. D. SÜDHOLZ, N. BIRBILIS, C. J. BETTLES, M. A. GIBSON. « Corrosion behaviour of Mg-alloy AZ91E with atypical alloying additions ». *J. Alloys Compd.* 471 (2009), 109–115.
- [11] K. GUSIEVA, C. H. J. DAVIES, J. R. SCULLY, N. BIRBILIS. « Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying ». *Int. Mater. Rev.* 60 (2015), 169–194.
- [12] H. E. FRIEDRICH, B. L. MORDIKE. *Magnesium Technology*. Springer, 2006.

- [13] D. S. GANDEL, M. A. EASTON, M. A. GIBSON, T. ABBOTT, N. BIRBILIS. « The influence of zirconium additions on the corrosion of magnesium ». *Corros. Sci.* 81 (2014), 27–35.
- [14] N. BIRBILIS, M. A. EASTON, A. D. SUDHOLZ, S. M. ZHU, M. A. GIBSON. « On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys ». *Corros. Sci.* 51 (2009), 683–689.
- [15] R. ARRABAL, B. MINGO, A. PARDO, E. MATYKINA, M. MOHEDANO, M. MERINO, A. RIVAS, A. MAROTO. « Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91 ». *Corros. Sci.* 97 (2015), 38–48.
- [16] R. ARRABAL, A. PARDO, M. C. MERINO, M. MOHEDANO, P. CASAJÚS, K. PAUCAR, G. GARCÉS. « Effect of Nd on the corrosion behaviour of AM50 and AZ91D magnesium alloys in 3.5 wt.% NaCl solution ». *Corros. Sci.* 55 (2012), 301–312.
- [17] G.-L. SONG. « Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy*. Elsevier, 2013, 3–37.
- [18] L. LACROIX, C. BLANC, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « Localized approach to galvanic coupling in an aluminum–magnesium System ». *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009), C259–C265.
- [19] R. AMBAT, N. N. AUNG, W. ZHOU. « Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy ». *Corros. Sci.* 42 (2000), 1433–1455.
- [20] G.-L. SONG. « Corrosion and protection of magnesium alloys: an overview of research undertaken by CAST ». *Mater. Sci. Forum* 488-489 (2005), 649–652.
- [21] G. BARIL, C. BLANC, M. KEDDAM, N. PÉBÈRE. « Local electrochemical impedance spectroscopy applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy ». *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), B488–B493.
- [22] G.-L. SONG, A. ATRENS. « Corrosion mechanisms of magnesium alloys ». *Adv. Eng. Mater.* 1 (1999), 11–33.
- [23] M.-C. ZHAO, M. LIU, G.-L. SONG, A. ATRENS. « Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91 ». *Corros. Sci.* 50 (2008), 1939–1953.
- [24] S. FELIU, I. LLORENTE. « Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability ». *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015), 736–746.
- [25] G.-L. SONG, A. ATRENS, X. WU, B. ZHANG. « Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride ». *Corros. Sci.* 40 (1998), 1769–1791.

- 
- [26] K. A. UNOCIC, H. H. ELSENTRIECY, M. P. BRADY, H. M. MEYER, G.-L. SONG, M. FAYEK, R. A. MEISNER, B. DAVIS. « Transmission electron microscopy study of aqueous film formation and evolution on magnesium alloys ». *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014), C302–C311.
- [27] J. H. NORDLIEN. « Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water ». *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 2564–2572.
- [28] E. GHALI. « Activity and passivity of magnesium (Mg) and its alloys ». *Corros. Magnes. Alloy*. Woodhead Publishing, 2011, 66–114.
- [29] G. BARIL, C. BLANC, N. PÉBÈRE. « AC Impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM50 magnesium alloys characterization with respect to their microstructures ». *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), B489–B496.
- [30] G.-L. SONG, Z. XU. « The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet ». *Electrochim. Acta* 55 (2010), 4148–4161.
- [31] A. PARDO, M. MERINO, A. COY, R. ARRABAL, F. VIEJO, E. MATYKINA. « Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl ». *Corros. Sci.* 50 (mar. 2008), 823–834.
- [32] P. CASAJÚS, N. WINZER. « Electrochemical noise analysis of the corrosion of high-purity Mg–Al alloys ». *Corros. Sci.* 94 (2015), 316–326.
- [33] Y. L. CHENG, T. W. QIN, H. M. WANG, Z. ZHANG. « Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys ». *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009), 517–524.
- [34] G. BARIL, N. PÉBÈRE. « The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions ». *Corros. Sci.* 43 (2001), 471–484.
- [35] W. C. NEIL, M. FORSYTH, P. C. HOWLETT, C. R. HUTCHINSON, B. R. W. HINTON. « Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features ». *Corros. Sci.* 51 (2009), 387–394.
- [36] M.-C. ZHAO, M. LIU, G.-L. SONG, A. ATRENS. « Influence of microstructure on corrosion of as-cast ZE41 ». *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008), 104–111.
- [37] A. E. COY, F. VIEJO, P. SKELDON, G. E. THOMPSON. « Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion ». *Corros. Sci.* 52 (2010), 3896–3906.
- [38] P.-W. CHU, E. A. MARQUIS. « Linking the microstructure of a heat-treated WE43 Mg alloy with its corrosion behavior ». *Corros. Sci.* 101 (2015), 94–104.
- [39] G. BEN-HAMU, D. ELIEZER, K. S. SHIN, S. COHEN. « The relation between microstructure and corrosion behavior of Mg-Y-RE-Zr alloys ». *J. Alloys Compd.* 431 (2007), 269–276.
-

- [40] R. PINTO, M. G. S. FERREIRA, M. J. CARMEZIM, M. F. MONTEMOR. « The corrosion behaviour of rare-earth containing magnesium alloys in borate buffer solution ». *Electrochim. Acta* 56 (2011), 1535–1545.
- [41] F. ZUCCHI, V. GRASSI, A. FRIGNANI, C. MONTICELLI, G. TRABANELLI. « Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements ». *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006), 195–204.
- [42] B. GWYNNE, P. LYON. « Magnesium alloys in aerospace applications, past concerns, current solutions ». *Trienn. Int. Aircr. Fire Cabin Saf. Res. Conf.* 2007.
- [43] J. NINLACHART, K. S. RAJA. « Passivation kinetics of Mg-Nd-Gd-Zn-Zr (EV31A) and Mg-Y-Nd-Gd-Zr (WE43C) in NaOH solutions ». *J. Magnes. Alloy.* 5 (2017), 254–270.
- [44] J. A. BOYER. « The corrosion of magnesium and of the magnesium aluminum alloys containing manganese ». *NACA Tech. Reports* (1927).
- [45] R. TUNOLD, H. HOLTAN, M.-B. H. BERGE, A. LASSON, R. STEEN-HANSEN. « The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions ». *Corros. Sci.* 17 (1977), 353–365.
- [46] G.-L. SONG, A. ATRENS, D. STJOHN, J. NAIRN, Y. LI. « The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl ». *Corros. Sci.* 39 (1997), 855–875.
- [47] G. BARIL, G. GALICIA, C. DESLOUIS, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « An impedance investigation of the mechanism of pure magnesium corrosion in sodium sulfate solutions ». *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), C108–C113.
- [48] N. PÉBÈRE, C. RIERA, F. DABOSI. « Investigation of magnesium corrosion in aerated sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy ». *Electrochim. Acta* 35 (1990), 555–561.
- [49] J. L. ROBINSON, P. F. KING. « Electrochemical behavior of the magnesium anode ». *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961), 36–41.
- [50] P. F. KING. « The role of the anion in the anodic dissolution of magnesium ». *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966), 536–539.
- [51] G.-L. SONG, A. ATRENS, D. JOHN, X. WU, J. NAIRN. « The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions ». *Corros. Sci.* 39 (oct. 1997), 1981–2004.
- [52] G.-L. SONG, A. ATRENS. « Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions ». *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007), 177–183.
- [53] A. ATRENS, G.-L. SONG, M. LIU, Z. SHI, F. CAO, M. S. DARGUSCH. « Review of recent developments in the field of magnesium corrosion ». *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015), 400–453.

- 
- [54] R. L. PETTY, W. DAVIDSON. « The anodic oxidation of magnesium metal: evidence for the existence of unipositive magnesium ». *J. Electrochem. Soc.* 76 (1962), 363.
- [55] A. SAMANIEGO, B. HURLEY, G. FRANKEL. « On the evidence for univalent Mg ». *J. Electroanal. Chem.* 737 (2014), 123–128.
- [56] K. S. WILLIAMS, V. RODRIGUEZ-SANTIAGO, J. W. ANDZELM. « Modeling reaction pathways for hydrogen evolution and water dissociation on magnesium ». *Electrochim. Acta* 210 (2016), 261–270.
- [57] J. A. YUWONO, N. BIRBILIS, K. S. WILLIAMS, N. V. MEDHEKAR. « Electrochemical stability of magnesium surfaces in an aqueous environment ». *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), 26922–26933.
- [58] G. S. FRANKEL, S. FAJARDO, B. M. LYNCH. « Introductory lecture on corrosion chemistry: a focus on anodic hydrogen evolution on Al and Mg ». *Faraday Discuss.* 180 (2015), 11–33.
- [59] M. ESMAILY, J. SVENSSON, S. FAJARDO, N. BIRBILIS, G. FRANKEL, S. VIRTANEN, R. ARRABAL, S. THOMAS, L. JOHANSSON. « Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion ». *Prog. Mater. Sci.* 89 (2017), 92–193.
- [60] M. CURIONI. « The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging ». *Electrochim. Acta* 120 (2014), 284–292.
- [61] N. BIRBILIS, A. D. KING, S. THOMAS, G. S. FRANKEL, J. R. SCULLY. « Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution ». *Electrochim. Acta* 132 (2014), 277–283.
- [62] S. SALLEH, S. THOMAS, J. YUWONO, K. VENKATESAN, N. BIRBILIS. « Enhanced hydrogen evolution on Mg(OH)<sub>2</sub> covered Mg surfaces ». *Electrochim. Acta* 161 (2015), 144–152.
- [63] G. WILLIAMS, N. BIRBILIS, H. N. MCMURRAY. « Controlling factors in localised corrosion morphologies observed for magnesium immersed in chloride containing electrolyte ». *Faraday Discuss.* 180 (2015), 313–330.
- [64] T. CAIN, S. B. MADDEN, N. BIRBILIS, J. R. SCULLY. « Evidence of the enrichment of transition metal elements on corroding magnesium surfaces using rutherford backscattering spectrometry ». *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015), C228–C237.
- [65] T. W. CAIN, I. GONZALEZ-AFANADOR, N. BIRBILIS, J. R. SCULLY. « The role of surface films and dissolution products on the negative difference effect for magnesium: comparison of Cl<sup>-</sup> versus Cl<sup>-</sup> free Solutions ». *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017), C300–C311.
-

- [66] D. LYSNE, S. THOMAS, M. F. HURLEY, N. BIRBILIS. « On the Fe enrichment during anodic polarization of Mg and its impact on hydrogen evolution ». *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015), C396–C402.
- [67] S. FAJARDO, G. FRANKEL. « Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium ». *Electrochim. Acta* 165 (2015), 255–267.
- [68] S. FAJARDO, C. F. GLOVER, G. WILLIAMS, G. S. FRANKEL. « The source of anodic hydrogen evolution on ultra high purity magnesium ». *Electrochim. Acta* 212 (2016), 510–521.
- [69] M. TAHERI, M. DANAIE, J. R. KISH. « TEM examination of the film formed on corroding Mg prior to breakdown ». *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014), C89–C94.
- [70] J. NORDLIEN, S. ONO, N. MASUKO, K. NISANCIOLU. « A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium ». *Corros. Sci.* 39 (1997), 1397–1414.
- [71] M. P. BRADY, G. ROTHER, L. M. ANOVITZ, K. C. LITRELL, K. A. UNOCIC, H. H. ELSENTRIECY, G.-L. SONG, J. K. THOMSON, N. C. GALLEGU, B. DAVIS. « Film breakdown and nano-porous Mg(OH)<sub>2</sub> formation from corrosion of magnesium alloys in salt solutions ». *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015), C140–C149.
- [72] G.-L. SONG, A. ATRENS. « Understanding magnesium corrosion—A framework for improved alloy performance ». *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003), 837–858.
- [73] M. STERN, A. L. GEARY. « Electrochemical polarization: I. a theoretical analysis of the shape of polarization curves ». *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957), 56–63.
- [74] Z. SHI, M. LIU, A. ATRENS. « Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation ». *Corros. Sci.* 52 (2010), 579–588.
- [75] A. PARDO, S. F. JR, M. C. MERINO, R. ARRABAL, E. MATYKINA. « Electrochemical estimation of the corrosion rate of magnesium / aluminium alloys ». *Int. J. Corros.* 2010 (2010), 7–13.
- [76] Z. QIAO, Z. SHI, N. HORT, N. I. ZAINAL ABIDIN, A. ATRENS. « Corrosion behaviour of a nominally high purity Mg ingot produced by permanent mould direct chill casting ». *Corros. Sci.* 61 (2012), 185–207.
- [77] V. SHKIRSKIY, A. D. KING, O. GHARBI, P. VOLOVITCH, J. R. SCULLY, K. OGLE, N. BIRBILIS. « Revisiting the electrochemical impedance spectroscopy of magnesium with online inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. » *ChemPhysChem* 16 (2015), 536–539.
- [78] A. KING, N. BIRBILIS, J. SCULLY. « Accurate electrochemical measurement of Magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study ». *Electrochim. Acta* 121 (2014), 394–406.

- 
- [79] L. G. BLAND, A. D. KING, N. BIRBILIS, J. R. SCULLY. « Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance , mass-loss , hydrogen collection , and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis ». *Corrosion* 71 (2015), 128–145.
- [80] D. C. SILVERMAN. « Corrosion rate estimation from pseudo-inductive electrochemical impedance response ». *Corrosion* 45 (1989), 824–830.
- [81] R.-G. HU, S. ZHANG, J.-F. BU, C.-J. LIN, G.-L. SONG. « Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings ». *Prog. Org. Coat.* 73 (2012), 129–141.
- [82] A. S. NGUYEN. « Avancées récentes sur l’analyse des données d’impédance globale et développement de l’impédance électrochimique locale : applications aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024 ». Thèse de doctorat. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016.
- [83] P. SCHMUTZ, V. GUILLAUMIN, R. S. LILLARD, J. a. LILLARD, G. S. FRANKEL. « Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium ». *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003), B99–B110.
- [84] S. SHEN, Y. ZUO, X. ZHAO. « The effects of 8-hydroxyquinoline on corrosion performance of a Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy ». *Corros. Sci.* 76 (2013), 275–283.
- [85] J. HU, D. ZENG, Z. ZHANG, T. SHI, G. L. SONG, X. GUO. « 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenone as an environment-friendly corrosion inhibitor for AZ91D magnesium alloy ». *Corros. Sci.* 74 (2013), 35–43.
- [86] J. GRAY, B. LUAN. « Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review ». *J. Alloys Compd.* 336 (2002), 88–113.
- [87] D. HÖCHE, A. NOWAK, JOHN-SCHILLINGS. « Surface cleaning and pre-conditioning surface treatments to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy.* Woodhead Publishing, 2013, 87–109.
- [88] B. MOULS, L. ARURAUULT, P.-L. TABERNA, C. BONNINGUE. « Macroscopic, thermodynamic, kinetic and microscopic study of nitric acid pickling of Elektron 21 (EV31A) magnesium alloy ». *J. Magnes. Alloy.* 2 (2014), 363–376.
- [89] H. Y. YANG, X. B. CHEN, X. W. GUO, G. H. WU, W. J. DING, N. BIRBILIS. « Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D ». *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012), 5472–5481.
- [90] R. SUPPLIT, T. KOCH, U. SCHUBERT. « Evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol-gel coating on magnesium AZ31 alloy ». *Corros. Sci.* 49 (2007), 3015–3023.
-

- [91] G.-L. SONG, Z. XU. « Surface processing and alloying to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy*. Elsevier, 2013, 110–134.
- [92] X. B. CHEN, N. BIRBILIS, T. B. ABBOTT. « Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys ». *Corrosion* 67 (2011), 1–16.
- [93] S. POMMIERS-BELIN, J. FRAYRET, A. UHART, J. LEDEUIL, J. C. DUPIN, A. CASTETBON, M. POTIN-GAUTIER. « Determination of the chemical mechanism of chromate conversion coating on magnesium alloys EV31A ». *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014), 199–207.
- [94] X. B. CHEN, H. Y. YANG, T. B. ABBOTT, M. A. EASTON, N. BIRBILIS. « Corrosion-resistant electrochemical platings on magnesium alloys: A state-of-the-art review ». *Corrosion* 68 (2012), 518–535.
- [95] C. S. LIN, H. C. LIN, K. M. LIN, W. C. LAI. « Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys ». *Corros. Sci.* 48 (2006), 93–109.
- [96] C. E. CASTANO, S. MADDELA, M. J. O’KEEFE, Y.-M. WANG. « A comparative study on the corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on AZ91D and AZ31B magnesium alloys ». *ECS Trans.* T. 41. 15. 2012, 3–12.
- [97] H. ARDELEAN, I. FRATEUR, P. MARCUS. « Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings ». *Corros. Sci.* 50 (2008), 1907–1918.
- [98] A. L. RUDD, C. B. BRESLIN, F. MANSFELD. « The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium ». *Corros. Sci.* 42 (2000), 275–288.
- [99] F. ZUCCHI, V. GRASSI, A. FRIGNANI, C. MONTICELLI, G. TRABANELLI. « Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy ». *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006), 4136–4143.
- [100] S. POMMIERS, J. FRAYRET, A. CASTETBON, M. POTIN-GAUTIER. « Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys ». *Corros. Sci.* 84 (2014), 135–146.
- [101] S. SALMAN, M. OKIDO. « Anodization of magnesium (Mg) alloys to improve corrosion resistance ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy*. Woodhead Publishing, 2013, 197–231.
- [102] G.-L. SONG, Z. SHI. « Anodization and corrosion of magnesium (Mg) alloys ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy*. Woodhead Publishing, 2013, 232–281.
- [103] S. D. CRAMER, B. S. COVINO JR. « Corrosion : fundamentals, testing, and protection ». *ASM Handb.* 13A (2003).

- 
- [104] F. CAO, G. L. SONG, A. ATRENS. « Corrosion and passivation of magnesium alloys ». *Corros. Sci.* 111 (2016), 835–845.
- [105] M. C. L. de OLIVEIRA, V. S. M. PEREIRA, O. V. CORREA, R. A. ANTUNES. « Corrosion performance of anodized AZ91D magnesium alloy: effect of the anodizing potential on the film structure and corrosion behavior ». *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014), 593–603.
- [106] S. ONO, N. MASUKO. « Anodic films growth on magnesium and magnesium alloys in fluoride solutions ». *Mater. Sci. Forum* 419-422 (2003), 897–902.
- [107] S. ONO, T. OSAKA, K. ASAMI, N. MASUKO. « Oxide Films Formed on Magnesium and Magnesium Alloys by Anodizing and Chemical Conversion Coating ». *Corros. Rev.* 16 (1998), 175–190.
- [108] N. A. E. MAHALLAWY. « AZ91 Magnesium Alloys: Anodizing of Using Environmental Friendly Electrolytes ». *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 01 (2011), 62–72.
- [109] Y. MA, X. NIE, D. O. NORTHWOOD, H. HU. « Corrosion and erosion properties of silicate and phosphate coatings on magnesium ». *Thin Solid Films* 469-470 (2004), 472–477.
- [110] H. UMEHARA, S. TERAUCHI, M. TAKAYA. « Structure and corrosion behavior of conversion coatings on magnesium alloys ». *Mater. Sci. Forum* 350-351 (2000), 273–282.
- [111] G. MCADAM, J. TALEVSKI, A. R. TRUEMAN, S. DANEK, B. R. W. HINTON. « Evaluation of anodised coatings applied to magnesium alloy ZE41A-T5 for potential use in RAN Seahawk helicopters ». *Corros. Mater.* 30 (2005), 12–20.
- [112] B. JIANG, Y. GE. « Micro-arc oxidation (MAO) to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys ». *Corros. Prev. Magnes. Alloy*. Woodhead Publishing, 2013, 163–196.
- [113] N. V. PHUONG, M. GUPTA, S. MOON. « Adhesion and corrosion studies of electrophoretic paint on AZ31 Mg alloy pretreated in cerium solution with and without addition of ethanol ». *Prog. Org. Coat.* 102 (2017), 144–150.
- [114] M. GOLABADI, M. ALIOFKHAZRAEI, M. TOORANI, A. S. ROUHAGHDAM. « Evaluation of La containing PEO pretreatment on protective performance of epoxy coating on magnesium ». *Prog. Org. Coat.* 105 (2017), 258–266.
- [115] J. SIMANCAS, D. DE LA FUENTE, B. CHICO, L. MADUEÑO, F. CAMÓN, M. C. BLANCO, M. MORCILLO. « Anticorrosive behaviour of Cr(VI)-free surface pretreatments applied on magnesium alloys ». *Prog. Org. Coat.* 76 (2013), 1833–1840.
-

- [116] X. LU, X. FENG, Y. ZUO, P. ZHANG, C. ZHENG. « Improvement of protection performance of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by DC anodic oxidation ». *Prog. Org. Coat.* 104 (2017), 188–198.
- [117] N. VAN PHUONG, S. MOON. « Deposition and characterization of E-paint on magnesium alloys ». *Prog. Org. Coat.* 89 (2015), 91–99.
- [118] N. V. MURILLO-GUTIÉRREZ, F. ANSART, J. P. BONINO, S. R. KUNST, C. F. MALFATTI. « Architectural optimization of an epoxy-based hybrid sol-gel coating for the corrosion protection of a cast Elektron21 magnesium alloy ». *Appl. Surf. Sci.* 309 (2014), 62–73.
- [119] A. S. NGUYEN, N. PÉBÈRE. « A local electrochemical impedance study of the self-healing properties of waterborne coatings on 2024 aluminium alloy ». *Electrochim. Acta* 222 (2016), 1806–1817.
- [120] A. S. NGUYEN, M. MUSIANI, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « Impedance study of the influence of chromates on the properties of waterborne coatings deposited on 2024 aluminium alloy ». *Corros. Sci.* 109 (2016), 174–181.
- [121] A. S. NGUYEN, N. CAUSSE, M. MUSIANI, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry ». *Prog. Org. Coat.* 112 (2017), 93–100.
- [122] A. S. NGUYEN, M. MUSIANI, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « Impedance analysis of the distributed resistivity of coatings in dry and wet conditions ». *Electrochim. Acta* 179 (2015), 452–459.
- [123] B. A. BOUKAMP. « A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation ». *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 1885–1894.
- [124] M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET. « Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data ». *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), B129–B136.
- [125] G. BRUG, A. van den EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J. SLUYTERS. « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element ». *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984), 275–295.
- [126] B. HIRSCHORN, M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR, M. MUSIANI. « Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films: I. Theory ». *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), C452–C457.
- [127] B. HIRSCHORN, M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR, M. MUSIANI. « Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films: II. applications ». *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), C452–C457.

- 
- [128] M. BENOIT, C. BATAILLON, B. GWINNER, F. MISERQUE, M. E. ORAZEM, C. M. SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, B. TRIBOLLET, V. VIVIER. « Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals ». *Electrochim. Acta* 201 (2016), 340–347.
- [129] J.-B. JORCIN. « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu ». Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [130] M. W. WITTMANN, R. LEGGAT, S. R. TAYLOR. « The detection and mapping of defects in organic coatings using local electrochemical impedance methods ». *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 4071–4075.
- [131] V. ANGELINI, I. BOROMEI, L. CESCHINI, A. MORRI. « Microstructure and mechanical properties of a rare earth rich magnesium casting alloy ». *La Metall. Ital.* 9 (2015), 37–42.
- [132] A. KIELBUS, T. RZYCHON, R. PRZELIORZ. « DSC and microstructural investigations of the elektron 21 magnesium alloy ». *Mater. Sci. Forum* 638-642 (2010), 1447–1452.
- [133] M. FISET, G. LAROCHE, S. TURGEON. « Improvements in the metallography of as-cast AZ91 alloy ». *Mater. Charact.* 52 (2004), 103–119.
- [134] G.-L. SONG, A. ATRENS, M. S. DARGUSCH. « Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D ». *Corros. Sci.* 41 (1999), 249–273.
- [135] T. CAIN, L. G. BLAND, N. BIRBILIS, J. R. SCULLY. « A compilation of corrosion potentials for magnesium alloys ». *Corrosion* 70 (2014), 1043–1051.
- [136] J. LIU, Y. SONG, J. CHEN, P. CHEN, D. SHAN, E.-H. HAN. « The special role of anodic second phases in the micro-galvanic corrosion of EW75 Mg alloy ». *Electrochim. Acta* 189 (2016), 190–195.
- [137] M. POURBAIX. « Atlas d'équilibres électrochimiques dans l'eau à 25 °C ». National Association of Corrosion Engineers, 1963, 139–145.
- [138] L. G. BLAND, N. BIRBILIS, J. R. SCULLY. « Exploring the effects of intermetallic particle size and spacing on the corrosion of Mg-Al alloys using model electrodes ». *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016), C895–C906.
- [139] J. CHEN, J. WANG, E. HAN, J. DONG, W. KE. « Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution ». *Mater. Corros.* 57 (2006), 789–793.
- [140] J. L. TROMPETTE, L. ARURAUULT, S. FONTORBES, L. MASSOT. « Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates ». *Electrochim. Acta* 55 (2010), 2901–2910.
-

- [141] J. L. TROMPETTE, L. MASSOT, L. ARURAUULT, S. FONTORBES. « Influence of the anion specificity on the anodic polarization of titanium ». *Corros. Sci.* 53 (2011), 1262–1268.
- [142] V. M.-W. HUANG, V. VIVIER, I. FRATEUR, M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET. « The global and local impedance response of a blocking disk electrode with local constant-phase-element behavior ». *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), C89–C98.
- [143] V. M.-W. HUANG, V. VIVIER, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET. « The apparent constant-phase-element behavior of an ideally polarized blocking electrode ». *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007), C81–C88.
- [144] HAYNES W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition*. 2017.
- [145] J.-B. JORCIN, M. E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET. « CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy ». *Electrochim. Acta* 51 (2006), 1473–1479.
- [146] A. R. MIRAK, C. J. DAVIDSON, J. A. TAYLOR. « Study on the early surface films formed on Mg-Y molten alloy in different atmospheres ». *J. Magnes. Alloy.* 3 (2015), 173–179.
- [147] G. S. FRANKEL, A. SAMANIEGO, N. BIRBILIS. « Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces ». *Corros. Sci.* 70 (2013), 104–111.
- [148] T. R. BECK. « Corrosion of magnesium at high anodic potentials ». *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983), 1289–1296.
- [149] A. SEYEUX, M. LIU, P. SCHMUTZ, G. SONG, A. ATRENS, P. MARCUS. « ToF-SIMS depth profile of the surface film on pure magnesium formed by immersion in pure water and the identification of magnesium hydride ». *Corros. Sci.* 51 (2009), 1883–1886.
- [150] R. PINTO, M. G. S. FERREIRA, M. J. CARMEZIM, M. F. MONTEMOR. « Passive behavior of magnesium alloys (Mg-Zr) containing rare-earth elements in alkaline media ». *Electrochim. Acta* 55 (2010), 2482–2489.
- [151] J. M. HU, J. Q. ZHANG, C. N. CAO. « Determination of water uptake and diffusion of Cl-ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy ». *Prog. Org. Coat.* 46 (2003), 273–279.
- [152] X. YUAN, Z. F. YUE, X. CHEN, S. F. WEN, L. LI, T. FENG. « EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel ». *Prog. Org. Coat.* 86 (2015), 41–48.
- [153] J. R. SCULLY. « Electrochemical impedance of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration ». *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989), 979–989.
- [154] B. N. POPOV. « Using electrochemical impedance spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring ». *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), 947–951.

- [155] Q. ZHOU, Y. WANG. « Comparisons of clear coating degradation in NaCl solution and pure water ». *Prog. Org. Coat.* 76 (2013), 1674–1682.
- [156] V. B. MISKOVIC-STANKOVIC, D. M. DRAŽIĆ, Z. KAČAREVIĆ-POPOVIĆ. « The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents ». *Corros. Sci.* 38 (1996), 1513–1523.
- [157] A. KOLICS, A. S. BESING, A. WIECKOWSKI. « Interaction of chromate ions with surface intermetallics on aluminum alloy 2024-T3 in NaCl solutions ». *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), B322–B331.
- [158] J. D. RAMSEY, L. XIA, M. W. KENDIG, R. L. MCCREERY. « Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions ». *Corros. Sci.* 43 (2001), 1557–1572.
- [159] M. W. KENDIG, R. G. BUCHHEIT. « Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings ». *Corrosion* 59 (2003), 379–400.
- [160] M. KENDIG, S. JEANJAQUET, R. ADDISON, J. WALDROP. « Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys ». *Surf. Coatings Technol.* 140 (2001), 58–66.
- [161] J. D. RAMSEY, R. L. MCCREERY. « Raman microscopy of chromate interactions with corroding aluminum alloy 2024-T3 ». *Corros. Sci.* 46 (2004), 1729–1739.



**Titre :** Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique.

**Résumé :** Les alliages de magnésium représentent une alternative à l'utilisation d'alliages d'aluminium ou de matériaux composites, en particulier dans le secteur aéronautique dans l'objectif de réduire la masse des structures. Ces travaux de thèse ont pour but de participer au développement de nouvelles méthodes de protection des alliages de magnésium, plus efficaces et respectueuses de l'environnement. Pour mener à bien ces travaux, des techniques électrochimiques, en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été couplées à des mesures par microscopie à force atomique (AFM), à des analyses par spectroscopie d'émission atomique à plasma induit (ICP-AES) et par spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ainsi que des essais normalisés industriels. Tout d'abord, la résistance à la corrosion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de trois alliages de magnésium contenant des terres rares (WE43, EV31 et ZE41) a été étudiée et comparée à celle de deux alliages riches en aluminium (AZ31 et AZ91) et à celle du magnésium pur. Pour tous les alliages, il a été montré que les particules intermétalliques agissent comme des cathodes locales. Cet effet de couplage galvanique est plus marqué pour les particules riches en terres rares, en particulier dans le cas de l'alliage EV31. Conjointement, la corrosion est contrôlée par la dissolution de la matrice riche en magnésium et par le recouvrement progressif de la surface métallique par un film d'oxydes/hydroxydes. Ce film est plus protecteur pour les alliages que pour le magnésium pur mais cet effet bénéfique n'est toutefois pas suffisant pour compenser le rôle néfaste joué par les particules intermétalliques. Au final, l'ajout de terres rares augmente la vitesse de corrosion des alliages de magnésium en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par rapport à celle des alliages AZ ou celle du magnésium pur. Dans le cas de l'alliage WE43, qui a été retenu pour la suite de l'étude, il a été montré que le film protecteur d'oxydes est plus mince et plus stable que celui formé sur le Mg pur, en particulier en présence d'ions chlorure. Ces résultats ont été expliqués par l'incorporation des éléments d'alliages, comme l'yttrium, qui serait responsable de la formation d'un film d'oxydes plus compact. Puis, plusieurs méthodes de protection ont été envisagées dans le but d'obtenir une résistance à la corrosion compatible avec les exigences de l'industrie aéronautique. Un traitement d'anodisation, développé par la société Prodem et appelé CEP, en combinaison avec plusieurs primaires de peinture sans chromate, proposés par la société Mapaéro (hydrodiluable ou haut-extrait sec) ont été évalués et comparés aux solutions de référence chromatées. Il a été montré que les traitements de conversion actuels, même en présence de primaire chromaté, ne permettent pas une protection efficace des alliages de magnésium. Le traitement CEP, de par sa structure poreuse, permet une bonne adhésion avec les primaires. Les meilleures performances ont été obtenues pour le traitement CEP revêtu par le primaire haut-extrait sec. Des analyses supplémentaires ont montré que l'ajout d'un vernis permettait d'obtenir un système de protection prometteur pour le remplacement des systèmes de référence sur la base des exigences clés aéronautiques.

---

**Title :** Toward a new "green" and efficient corrosion protection method of magnesium alloys for the aeronautic industry.

**Abstract :** Magnesium alloys represent an alternative to aluminum alloys and composite materials – especially in the aeronautic sector with the aim of reducing the structural mass. The main goal of this thesis is to participate in the development of new protection methods that would be more efficient and environmentally-friendly. To this end, electrochemical techniques – such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) – were used together with atomic force microscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, time-of-flight secondary ion mass spectrometry and standardized industrial tests. First, the corrosion resistance in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution of three magnesium alloys containing rare earths (WE43, EV31 and ZE41) was studied and compared to those of two aluminum-rich magnesium alloys (AZ31 and AZ91) and pure magnesium. For all the alloys, it was shown that intermetallic particles act as local cathodes. This galvanic coupling was stronger in the case of rare earths magnesium alloys, especially for the EV31 alloy. Their corrosion was controlled at the same time by the dissolution of magnesium-rich matrix and by the progressive covering of the alloy surface by an oxides/hydroxides layer. This film was more protective in the case of the alloys; but it is not sufficient to counterbalance the detrimental effect of intermetallic particles. Ultimately, the addition of rare earths increases the corrosion rate of magnesium alloys in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution compared to aluminum magnesium alloys or pure magnesium. Concerning the WE43 alloy, it was shown that the protective oxide film was thinner and more stable than the one formed on pure magnesium, especially in the presence of chloride ions. These results were explained by the incorporation of alloying elements, like yttrium, that should be responsible of the formation of a more compact film. Then, several protection methods were considered to obtain a corrosion-resistant system that would be compatible with key requirements of the aeronautic industry. The combination of the anodization treatment developed by Prodem Company, called CEP, and the water-based or high-solid coatings offered by Mapaero Company was assessed and compared to classical chromated coatings. It was concluded that current chemical conversion treatments did not provide enough protection for magnesium alloys. The CEP treatment porous morphology acts as an efficient primer base. The best performances were obtained for the CEP treatment in combination with high solid chromate-free coatings. Complementary analysis showed that, with an additional varnish layer, the developed protection system is compatible with aeronautic key requirements.