



**HAL**  
open science

# Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91.

Gonzalo Galicia Aguilar

► **To cite this version:**

Gonzalo Galicia Aguilar. Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium AZ91.. Autre. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2006. Français. NNT: . tel-01378620

**HAL Id: tel-01378620**

**<https://theses.hal.science/tel-01378620>**

Submitted on 10 Oct 2016

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité :

**Electrochimie**

Présentée par

**M. Gonzalo GALICIA AGUILAR**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE  
(PARIS VI)**

Sujet de la thèse :

**“ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE GLOBALE ET  
LOCALE DE LA CORROSION DU MAGNESIUM ET DES ALLIAGES  
DE MAGNESIUM AZ91”**

Soutenue le 13 juillet 2006

Devant le jury composé de :

M. Dominique THIERRY  
M. Bernard NORMAND  
M. Kevin OGLE  
Mlle. Nadine PEBERE  
M. Vincent VIVIER  
M. Bernard TRIBOLLET

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse

## *Remerciements*

Je ne saurais commencer ces remerciements sans adresser toute ma gratitude à Eva, ma femme, qui, par sa confiance, son enthousiasme et sa gentillesse m'a soutenu et accompagné tout au long de ces années.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur M. KEDDAM, Directeur de Recherche au CNRS qui m'a proposé ce sujet de thèse alors qu'il en était le directeur du laboratoire UPR15 en octobre 2002. J'adresse également mes remerciements à Monsieur C. DESLOUIS actuel directeur de l'UPR15 pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire le long de ces années.

Mes sincères et profonds remerciements vont à Messieurs Bernard TRIBOLLET Directeur de Recherche au CNRS et Vincent VIVIER Chargé de Recherche pour avoir dirigé cette étude et m'ont fait profiter de leur riche expérience en électrochimie ainsi que pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés au cours de ce travail. J'ai beaucoup apprécié travailler avec eux.

Que Messieurs Dominique THIERRY, Directeur de Recherche à l'Institut de la Corrosion et Bernard NORMAND, Professeur à l'INSA Lyon trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je voudrais remercier également à Mademoiselle Nadine PEBERE, Chargé de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique l'intérêt avec lequel elle a suivi l'avancement de cette étude ainsi qu'à Monsieur Kevin OGLE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent à "l'Instituto del Petróleo" pour son soutien financière (Inscription, manutention et frais de l'assurance médicale) par l'intermédiaire du CONACyT. Je remercie à cette occasion à Monsieur Arturo TREJO, Directeur du Département de Thermodynamique ainsi qu'à Madame Valery MARTI et Monsieur Arquímedes ARCE Directeurs du Département de Processus de Séparation du Pétrole pour ses encouragements et les conversations amicales entretenues avec eux.

Pour finir, j'adresse mes vifs remerciements à toutes les personnes du laboratoire de l'UPR15 ainsi qu'aux différents thésards et stagiaires.

**Chapitre I : Étude bibliographique**

---

<b>I-1 Le magnésium</b>	
I-1.1 Stabilité du magnésium	5
I-1.2 Présentation du Negative Difference Effect (NDE)	7
I-1.2.1 En fonction des impuretés présentes dans le métal	8
I-1.2.2 Le magnésium monovalent $Mg^+$	9
I-1.2.3 L'hydrure $MgH_2$	10
I-1.2.4 Un film partiellement protecteur	10
I-1.2.5 Conclusion sur le NDE	11
I-1.3 Corrosion du magnésium	12
I-1.3.1 Généralités	12
I-1.3.2 Rôle des impuretés	16
<b>I-2 Les alliages de magnésium</b>	
I-2.1 Définitions – nomenclature	16
I-2.2 Procédés d'élaboration des alliages	17
a) Le procédé diecasting	17
b) Le procédé thixocasting	17
I-2.3 Rôle de la microstructure	19
<b>I-3 Les techniques électrochimiques locales</b>	
I-3.1 La sonde de Kelvin	22
I-3.2 Scanning vibrating electrode technique (SVET)	23
I-3.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	25
I-3.4 La technique de la microcellule électrochimique	26
I-3.5 Le microscope électrochimique à balayage (SECM)	27

**Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales**

---

<b>II-1 Techniques électrochimiques</b>	
II-1.1 Mesures électrochimiques stationnaires	31
II-1.1.1 Chronopotentiométrie à courant nul	31
II-1.1.2 Voltamétrie ou courbes courant/tension	31
II-1.1.3 Conditions expérimentales pour les mesures	33
II-1.2 Mesures électrochimiques transitoires	34
II-1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique	34
II-1.2.2 Transfert de charge à l'interface	37
II-1.2.3 Impédance de diffusion	39
II-1.2.4 Élément de phase constant (CPE)	41
II-1.2.5 Dispositif utilisé et conditions expérimentales	43

II-1.3	Mesures électrochimiques locales	44
II-1.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	45
II-1.3.2	SIEL dispositif commercial	47
II-1.3.3	SIEL dispositif développé à l'UPR 15	48
II-1.3.3.1	Préparation d'une bi-électrode	50
II-1.3.3.2	Validation du montage développé à l'UPR 15	50
	a) Mode fréquence fixe	51
	b) Mode balayage en fréquences	53
II-1.3.4	Le microscope électrochimique à balayage (SECM)	54
<b>II-2 Electrodes et protocoles expérimentaux</b>		
II-2.1	Electrodes de travail	57
II-2.2	Electrodes de référence	57
II-2.3	Contre électrode	58
II-2.4	Solutions électrochimiques	58
<b>II-3 Microscope électronique a balayage (MEB)</b>		
II-3.1	Principe	58
II-3.2	Analyse EDS	59

## **Chapitre III : Etude de la corrosion du magnésium pur et de l'AZ91 en fonction de l'électrolyte**

---

### **III-1 Les alliages AZ91 diecasting et thixocasting**

III-1.1	Caractérisation microstructurale des alliages AZ91	62
III-1.2	Caractérisation électrochimique avec une solution Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66
III-1.2.1	Chronopotentiométrie en présence des ions sulfate	66
III-1.2.2	Voltamétrie ou courbes courant/tension en présence des ions sulfate	68
III-1.2.2.1	Comportement cathodique des alliages AZ91	68
III-1.2.2.2	Comportement anodique des alliages AZ91	69
III-1.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique globale en présence des ions sulfate	71
III-1.2.3.1	Analyse HF des diagrammes d'impédance en présence des ions sulfate	73
III-1.2.3.2	Normalisation des diagrammes d'impédance en présence des ions sulfate	77
III-1.3	Caractérisation électrochimique avec une solution NaCl	78
III-1.3.1	Chronopotentiométrie en présence des ions chlorure	78
III-1.3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique en présence des ions chlorure	80
III-1.3.2.1	Analyse HF des diagrammes d'impédance en présence des ions chlorure	80
III-1.3.2.2	Normalisation des diagrammes d'impédance en présence des ions chlorure	81

<b>III-2 Le Magnésium pur</b>	
III-2.1 Courbes courant/tension	81
III-2.1.1 Comportement cathodique du magnésium	81
III-2.1.2 Comportement anodique du magnésium	82
III-2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique du Mg	82
<b>III-3 Conclusions</b>	84

## **Chapitre IV : Application des mesures locales à l'étude de la corrosion du Mg et de l'AZ91**

---

### **Introduction : Choix de l'alliage d'étude**

#### **IV-1 Mesures locales sur l'AZ91**

IV-1.1 Mesures SIEL à l'aide d'un dispositif commercial	87
a) Mode balayage en fréquences : Diagrammes locaux	85
b) Mode fréquence fixe : Cartographie	90
c) Anomalies rencontrées lors de l'utilisation de la bi-électrode sur les mesures LEIS	91
IV-1.2 Mesures SIEL à l'aide d'un dispositif développé à l'UPR 15	92
a) Mode balayage en fréquences : Diagrammes d'impédance globale de l'AZ91 à l'aide du dispositif de l'UPR 15	92
b) Mode balayage en fréquences : Diagrammes d'impédance locale à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15	94
c) Mode fréquence fixe : Cartographie de l'AZ91 à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15	98
d) Anomalies rencontrées lors de l'utilisation de la bi-électrode conçue à l'UPR 15 sur les mesures LEIS	100

#### **IV-2 Mesures locales sur le Mg pur**

IV-2.1 Diagrammes d'impédance globale à l'aide d'un dispositif développé à l'UPR 15	101
IV-2.2 Diagrammes d'impédance locale obtenus à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15	102
IV-2.3 Microscope électrochimique à balayage sur le magnésium pur	102

<b>IV-3 Conclusions</b>	104
-------------------------	-----

## **Chapitre V :                   Modèle cinétique de la corrosion du   magnésium et de l'alliage AZ91**

---

V-1 Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte	109
V-2 Modèle cinétique	112
V-3 Etablissement des équations	113
V-4 Calcul de l'impédance faradique	114
V-5 Simulation des diagrammes d'impédance	115
V-6 Application du modèle proposé pour l'AZ91	116
V-7 Conclusions	116
<b>Conclusion Générale</b>	117
<b>Références Bibliographiques</b>	120

## *Introduction Générale*

Le magnésium est un métal très attractif dû au fait qu'il est abondant sur terre (il est le huitième), mais également parce que ses domaines d'application potentielle sont très variés. En fonction de l'utilisation visée, la corrosion du magnésium joue un rôle très important. Par exemple, dans l'industrie du pétrole, le magnésium est utilisé en tant qu'anode sacrificielle pour protéger les installations métalliques de la corrosion. Dans ce cas, on favorise préférentiellement la corrosion du magnésium par rapport aux autres métaux constituant l'installation. Cependant, dans beaucoup d'autres cas, la corrosion du magnésium représente un inconvénient qui empêche son utilisation dans la vie quotidienne, et ce malgré ses nombreux atouts. En effet, c'est un métal avec un niveau de conductivité thermique semblable à celui de l'aluminium, qui présente par ailleurs, une excellente performance pour l'élimination de la chaleur, lui ouvrant ainsi la porte pour de nombreuses applications dans l'industrie électronique. Sur le plan mécanique, l'excellente capacité d'atténuation des vibrations du magnésium est une propriété idéale pour réduire à la fois le bruit et les vibrations dans l'industrie automobile. Bien que le magnésium soit plus résistant à la corrosion que l'acier au carbone dans des milieux salins, sa corrosion rend difficile l'utilisation de ce métal. Quelque soit l'application envisagée, la compréhension des processus de dégradation du magnésium est indispensable car elle permettra d'une part, d'améliorer son efficacité en tant qu'anode sacrificielle, et d'autre part, d'étendre son utilisation dans les applications mentionnées auparavant.

Sur le plan mécanistique, le processus de dissolution anodique du magnésium présente une singularité. En effet, la dissolution de ce métal ne suit pas la loi de Faraday et est soumis à ce que l'on appelle, en anglais, le "Negative Difference Effect, (NDE)". Nous reviendrons sur cette spécificité dans l'analyse bibliographique et lors de l'analyse des résultats de ce travail. Cependant, on notera ici que ce phénomène est également observé pour les alliages de magnésium et pour certains alliages d'aluminium.

Une alternative est l'utilisation d'alliages de magnésium, qui se sont largement développés depuis quelques années, principalement avec l'aluminium, afin de renforcer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Ces alliages de magnésium sont caractérisés, en particulier, par un excellent rapport résistance mécanique / masse. En revanche, les progrès en matière de contrôle de la corrosion ne sont pas évidents.

Parmi les alliages de magnésium, l'un des plus prometteurs est celui qui résulte de la combinaison de 9 % en masse d'aluminium, 1 % en zinc, les 90 % restant étant le magnésium, et plus connu comme "AZ91". La présence de l'aluminium dans cette proportion

renforce considérablement la résistance mécanique par rapport au magnésium pur et d'après certaines études, une augmentation de la résistance à la corrosion est observée.

Au début de cette étude nous avons comme objectif la compréhension du mécanisme de corrosion d'un alliage de magnésium de type AZ91. L'AZ91 est un alliage biphasé qui est largement étudié depuis ses premières apparitions en 1939. D'un point de vue électrochimique, l'AZ91 a été étudié principalement par des techniques stationnaires et peu avec des techniques transitoires telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La technique d'impédance électrochimique est une technique qui permet de séparer les différentes étapes d'un mécanisme de réaction à condition que les constantes de temps soient suffisamment distinctes. Cependant, en tant qu'alliage biphasé, les techniques électrochimiques, que ces soient stationnaires ou transitoires ne permettent pas de distinguer le rôle de chacune des phases de l'AZ91, aussi bien d'un point de vu qualitatif que quantitatif. En revanche, les techniques électrochimiques locales devraient permettre de mettre en évidence la réactivité de la surface d'un métal. Parmi les techniques électrochimiques locales, nous avons choisi la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) et le microscope électrochimique à balayage (SECM). La technique SIEL offre deux types d'informations en fonction de la fréquence. En faisant varier la fréquence dans un intervalle allant des hautes fréquences aux basses fréquences, il est possible de recueillir des diagrammes d'impédance locale afin de mettre en évidence les mécanismes réactionnels présents sur la surface métallique. Une alternative est de travailler à fréquence fixe ce qui permet de mettre en évidence l'hétérogénéité de la surface métallique en présentant les résultats sous la forme d'une cartographie de l'interface.

Ainsi, l'objectif de cette étude est devenu double, d'une part, le développement d'un dispositif pour faire des mesures locales à l'aide de la technique SIEL et d'autre part, la compréhension du mécanisme de corrosion de l'AZ91.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire se compose de cinq parties principales.

Dans le premier chapitre, nous proposons une analyse de la littérature sur la corrosion du magnésium et de ses alliages.

Le second chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées. Une attention particulière a été portée à la description des techniques dites locales.

Dans un premier temps, nous avons étudié la corrosion du magnésium et l'AZ91 en présence des ions sulfate et chlorure en faisant varier le pH de la solution. Pour cela nous

avons utilisé des techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie à courant nul et voltamétrie) et transitoires (la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le chapitre III.

Le quatrième chapitre est consacré aux mesures électrochimiques locales réalisées aussi bien sur le magnésium pur que sur l'alliage AZ91.

Nous présentons un cinquième et dernier chapitre pour expliquer le processus de dissolution du magnésium pur et celui de l'alliage AZ91. Ce modèle s'appuie sur les résultats expérimentaux présentés dans les chapitre III et IV.

## *Chapitre I*

---

### *Etude Bibliographique*

## I-1. Le magnésium.

### I-1.1. Stabilité du magnésium.

Sur la base des relations I-1 à I-3, Pourbaix, 1963, a établi le diagramme d'équilibres potentiel-pH du système magnésium-eau à 25°C (Figure I-1).



Cette figure montre que le domaine de stabilité du magnésium est situé au dessous du domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, le magnésium paraît comme un métal peu noble et très réactif en milieu aqueux quelque soit le pH considéré. On peut également remarquer sur cette figure les zones d'immunité où le magnésium apparaît sous la forme métallique  $\text{Mg}$ , la zone de passivation où le composé  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est thermodynamiquement la forme la plus stable en présence d'eau, et la zone de corrosion sous la forme des ions  $\text{Mg}^{2+}$ . L'ion  $\text{Mg}^+$  n'a pas été considéré par Pourbaix, mais il a envisagé son existence en faisant apparaître sur la figure I-1  $\text{Mg}^+$  avec un symbole "?".

Dans un milieu suffisamment alcalin (entre pH 11 et pH 14), le magnésium peut se recouvrir d'une couche de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  qui est susceptible de le préserver de la corrosion ; il sera généralement corrodé par les solutions acides, neutres et peu alcalines avec une vitesse décroissante au fur et à mesure que le pH augmente. La résistance à la corrosion du magnésium dépend de la formation d'une pellicule protectrice superficielle, et la formation de ce film dépend de la nature de la solution et des impuretés du métal.

Pourbaix, 1963, a établi que l'oxydation du magnésium en solution alcaline peut donner lieu à la formation d'oxyde  $\text{MgO}$  et d'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est thermodynamiquement plus stable que  $\text{MgO}$ , en présence d'eau ; l'oxyde pourra théoriquement s'hydrater selon la réaction :



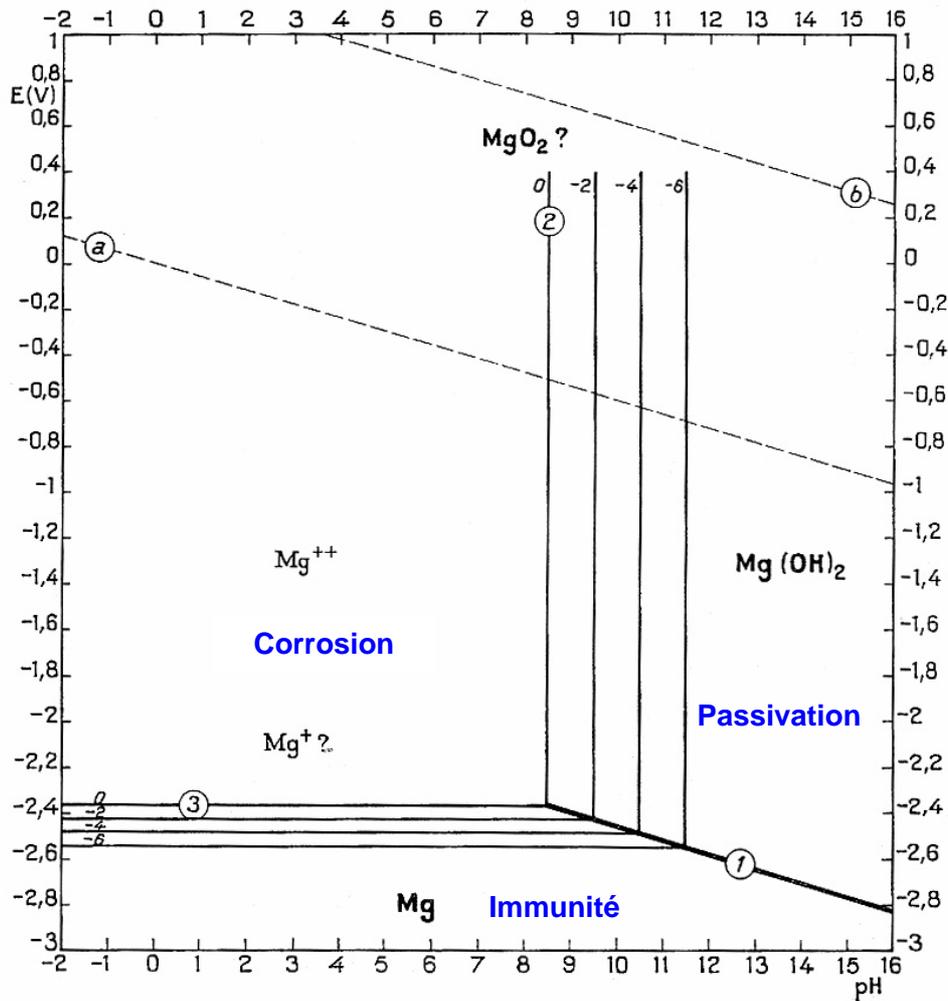


Figure I-1 : Diagramme d'équilibres potentiel-pH du système magnésium-eau, à 25°C, les repères 1, 2 et 3 correspondent aux réactions I-1, I-2 et I-3 (Pourbaix, 1963).

Perrault, (1974, 1978), a tracé un nouveau diagramme prenant en compte deux des espèces non considérées par Pourbaix (l'ion  $Mg^+$  et l'hydrure  $MgH_2$ ). Ce diagramme a permis à Perrault de signaler qu'aucun équilibre thermodynamique ne pouvait exister entre les espèces  $Mg$  et  $Mg^{2+}$ .

### I-1.2. Présentation du "Negative Difference Effect" (NDE).

Le "Negative Difference Effect" (NDE) est un phénomène rare qui se produit pour certains métaux comme le magnésium, l'aluminium et leurs alliages respectifs lorsqu'ils sont immergés dans des solutions acides et/ou soumis à l'application d'un potentiel anodique. Le NDE se caractérise par une augmentation du dégagement d'hydrogène et, simultanément, par une dissolution anormalement élevée du métal (Figure I-2).

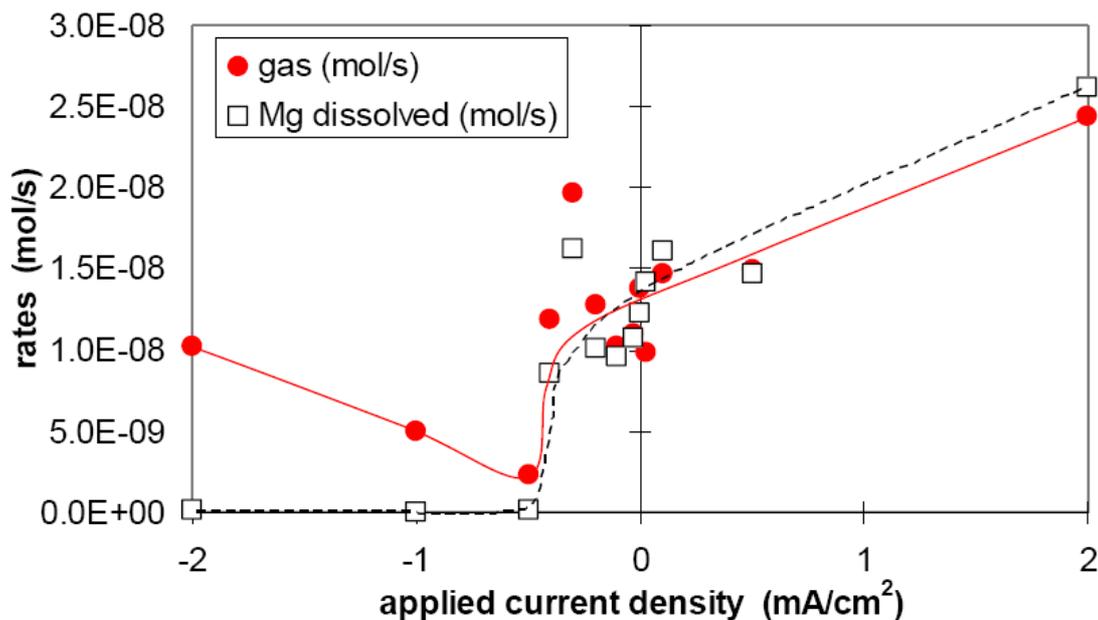


Figure I-2 : Vitesse de dégagement de H<sub>2</sub> et de dissolution du magnésium en fonction de la densité de courant appliquée (Song *et al.*, 1997).

Afin de pouvoir expliquer ce phénomène différents modèles ont été proposés dans la littérature à partir de différentes hypothèses :

#### I-1.2.1. En fonction des impuretés présentes dans le métal.

Les impuretés (comme le fer, le nickel ou le cuivre) ou les intermétalliques (comme Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, η - Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> ou Al<sub>3</sub>Fe) présents dans le métal jouent le rôle de cathode vis-à-vis du magnésium en favorisant la corrosion localisée par rapport à une corrosion généralisée. L'application d'un potentiel anodique provoque une corrosion localisée aux joints de grain entre l'impureté (ou l'intermétallique) et le magnésium, puis l'expulsion des particules de magnésium. Ceci donne lieu à une perte de poids en magnésium plus importante que celle provoquée par dissolution électrochimique.

Ce phénomène d'expulsion des particules a été corroboré par James *et al.*, 1963, lors de l'application de fortes densités de courant anodique (500 mA/cm<sup>2</sup>) sur une électrode de magnésium contenant des impuretés. Ces auteurs expliquent que la dissolution de l'anode est due à une forte densité de courant ainsi qu'à une augmentation de la vitesse de dissolution aux joints de grains où les impuretés sont concentrées. De son côté, Johnson *et al.*, 1967, signalent que ce phénomène d'expulsion des particules est limité par l'existence de sites cathodiques.

Makar *et al.*, 1990, 1992 ont corroboré ce modèle en présentant une image de microscopie électronique à balayage (MEB) illustrant l'éjection d'une particule de magnésium suite à la dissolution de la matrice environnante (Figure I-3).

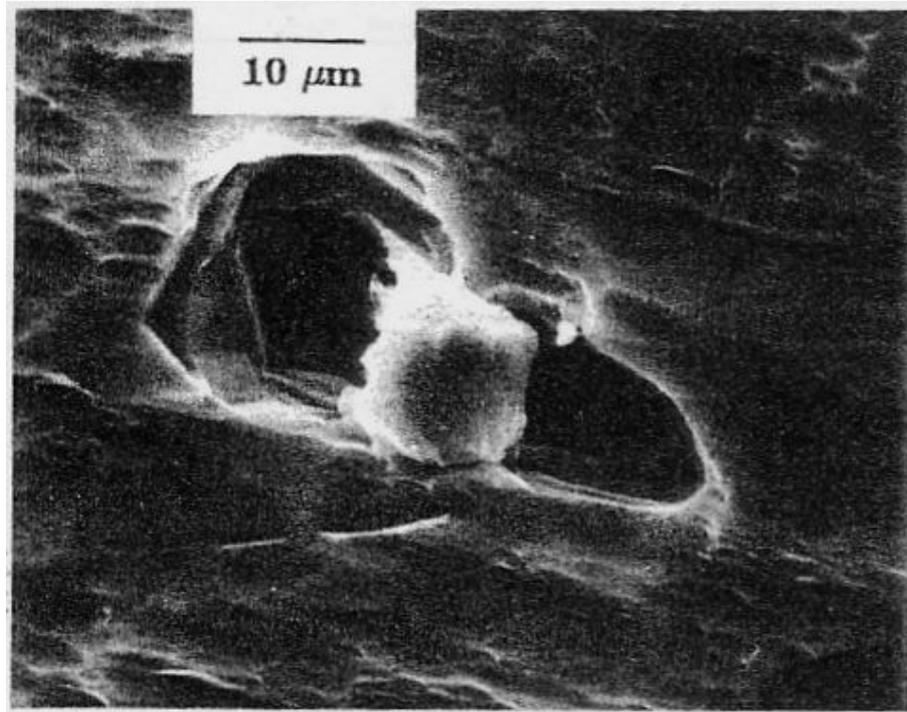


Figure I-3 : Image MEB illustrant l'éjection d'une particule de magnésium (Makar *et al.*, 1990).

#### *I-1.2.2. Le magnésium monovalent $Mg^+$ .*

L'ion  $Mg^+$  est une espèce de degré d'oxydation intermédiaire entre le  $Mg$  et le  $Mg^{2+}$  qui a été considéré par certains auteurs (Turrentine, 1908; Rausch, 1954; Greenblatt, 1956; Hull, 1972, parmi d'autres) pour expliquer d'une part, le mécanisme de dissolution du magnésium et d'autre part, le NDE.

Turrentine suggère que le dégagement d'hydrogène lors de la polarisation anodique du magnésium peut être expliqué par la formation des ions  $Mg^+$  à partir du mécanisme réactionnel suivant:



La réaction I-6 est une réaction chimique qui montre d'une part, la production d'hydrogène à partir de la réduction de l'eau et d'autre part, un rapport 2/1 entre la perte de poids et la quantité de  $Mg^{2+}$  présente dans les produits de corrosion. Ces auteurs justifient ainsi l'existence du NDE en introduisant  $Mg^{2+}$  dans le mécanisme de dissolution du magnésium.

### I-1.2.3. L'hydrure $MgH_2$ .

Les travaux de Narazov *et al.*, 1996 ont mis en évidence la présence de cet hydrure sous polarisation anodique aussi bien que sous polarisation cathodique. Perrault *et al.*, 1970 et puis Gulbransen *et al.*, 1992, signalent que cet hydrure est instable et que l'hydratation de ce film conduit à la formation du composé plus stable  $Mg(OH)_2$  selon les réactions I-8 à I-10 :



D'après ces auteurs, le NDE est justifié par la réaction I-10.

### I-1.2.4. Un film partiellement protecteur.

En milieu aqueux, certains auteurs signalent que le NDE, caractéristique du magnésium, peut être justifié par la présence d'un film partiellement protecteur formé sur la surface du métal lors de l'application des potentiels anodiques.

Les travaux de Vermilyea *et al.*, 1969, ont mis en évidence la présence d'un film de  $Mg(OH)_2$  qui limite le processus de dissolution du magnésium. En revanche, Perrault, 1978, signale que les films développés sur le magnésium sont des films poreux et très peu protecteurs. Petty *et al.*, 1954, expliquent que le NDE est dû à la rupture de la couche qui protège le métal de la solution électrolytique. Ceci est corroboré par différents auteurs (Tunold *et al.*, 1977, et Cowan *et al.*, 1979) qui expliquent que le dégagement d'hydrogène se déroule sur la surface nue du métal lors de la rupture de la couche protectrice provoquant une dissolution du métal plus importante que si la couche reste intacte. D'après ces auteurs le NDE est ainsi justifié.

Gulbransen *et al.*, (1992, 1993) ont montré qu'en milieu aqueux, le magnésium est recouvert de couches superposées : une première couche, en contact avec le métal, est suffisamment isolante pour contrôler la haute réactivité du magnésium puis une deuxième couche poreuse est en contact avec le milieu aqueux. Nordlien *et al.*, 1997, signalent que la couche en contact avec le métal est constituée de  $MgO$ .

#### *I-1.2.5. Conclusion sur le NDE.*

Bien que les modèles présentés précédemment rendent compte du phénomène NDE pour expliquer la dissolution du magnésium, certains d'entre eux nous semblent plus convaincants que d'autres.

Les impuretés et les composés intermétalliques jouent le rôle de sites cathodiques vis-à-vis du magnésium. Ainsi, lors de la dissolution anodique de magnésium au potentiel de corrosion,  $E_{corr}$ , la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) est due à la corrosion galvanique. Ce modèle est cohérent avec le NDE et justifie une dissolution importante du magnésium avec un dégagement anormal d'hydrogène. En revanche, le NDE est un phénomène qui ne se déroule que lorsque le métal est soumis à un potentiel anodique. L'application d'un potentiel (ou d'un courant) anodique provoque l'élimination de la corrosion galvanique et donc la diminution de la REH. Ce mécanisme ne permet donc pas de justifier le NDE.

Bien que l'espèce intermédiaire  $Mg^+$  ait une durée de vie courte, les travaux qui justifient le NDE à partir de l'ion  $Mg^+$  nous semblent en accord avec les résultats expérimentaux lorsqu'ils montrent que la REH augmente lors d'une augmentation de potentiel (ou de courant) anodique (réactions I-5 et I-6). Cependant, ce modèle ne peut pas justifier le NDE pour des densités de courant cathodique, alors que Song *et al.*, 1997, ont reporté l'existence du phénomène NDE pour des courants cathodiques variant entre -0,5 à -2 mA/cm<sup>2</sup>.

L'explication du phénomène NDE par l'intermédiaire de l'hydrure  $MgH_2$  nous semble difficile car la production d'hydrogène dépend de la réaction I-9 et celle-ci est une réaction cathodique. Ceci veut dire que la réaction I-9 diminue lorsqu'on applique un potentiel (ou un courant) anodique et donc elle ne permet pas, non plus, de justifier le phénomène du NDE.

Le modèle qui nous semble le mieux adapté pour justifier l'existence du NDE lors de la polarisation soit anodique soit cathodique est basé sur l'hypothèse de l'existence d'un film partiellement protecteur sur la surface du magnésium.

La thermodynamique ainsi que le diagramme de Pourbaix du système magnésium-eau (figure I-1) indiquent qu'il n'existe pas de film qui empêche la dissolution anodique du métal pour des solutions de pH inférieur à 10. Cependant, même si d'un point de vue thermodynamique le film est instable à faibles valeurs de pH, la surface du magnésium doit être recouverte d'un film. Ceci peut être expliqué en prenant en compte d'une part, la cinétique de dissolution du magnésium qui est lente et d'autre part, le pH local qui doit être déplacé vers des valeurs plus élevées que celle du pH au sein de la solution. Ainsi, l'application d'un potentiel ou d'un courant anodique favorise la dissolution du magnésium préférentiellement sur les zones nues de la surface, accompagnée de la réaction d'évolution d'hydrogène par une réaction chimique.

### I-1.3. Corrosion du magnésium.

#### I-1.3.1. Généralités.

La corrosion du magnésium dépend de la pureté du métal, et de l'influence du milieu électrolytique. En tant que métal très électronégatif, la vitesse de corrosion du magnésium est très élevée en milieu aqueux, en revanche, Whitby, 1963 et plus tard Makar et al., 1993, ont montré que le magnésium pur présente une résistance à la corrosion atmosphérique plus élevée qu'un fer doux. Nordlien *et al.*, 1997, ont étudié également la corrosion atmosphérique du magnésium pur à 30 °C avec un taux d'humidité de 55 %. Ils ont mis en évidence la formation d'un film amorphe d'environ 25 nm d'épaisseur constitué de deux couches : une couche interne de  $MgO$  et une couche externe correspondant à  $Mg(OH)_2$ . Selon ces auteurs, l'hydratation de cette couche est responsable de la dégradation du magnésium.

En milieu aqueux, la réaction anodique partielle qui représente donc la dégradation du magnésium est la réaction (I-11), et la réaction partielle cathodique qui accompagne cette réaction est la réduction de l'eau (I-12).



Il est à noter que, lorsqu'on plonge du magnésium dans de l'eau, on observe la formation de bulles sur la surface de l'électrode. Par ailleurs, Lopez-Buisan, 2001, signale qu'il y a un point d'inflexion qui apparaît toujours sur les courbes courant-tension du magnésium pur, observable dans différents électrolytes et pour différentes concentrations (Figure I-4).

Ce point d'inflexion est situé sur la branche anodique à environ  $-1,59$  V/ECS. Selon Lopez-Buisan, 2001, cette inflexion ne correspond, ni à un processus de passivation, ni à la corrosion intergranulaire, ni à des impuretés sur la surface du magnésium. Ce point correspond donc à la réaction anodique de dissolution du magnésium qui se déroule suivant deux processus indépendants représentés par les réactions I-11 et I-13 à des potentiels différents :

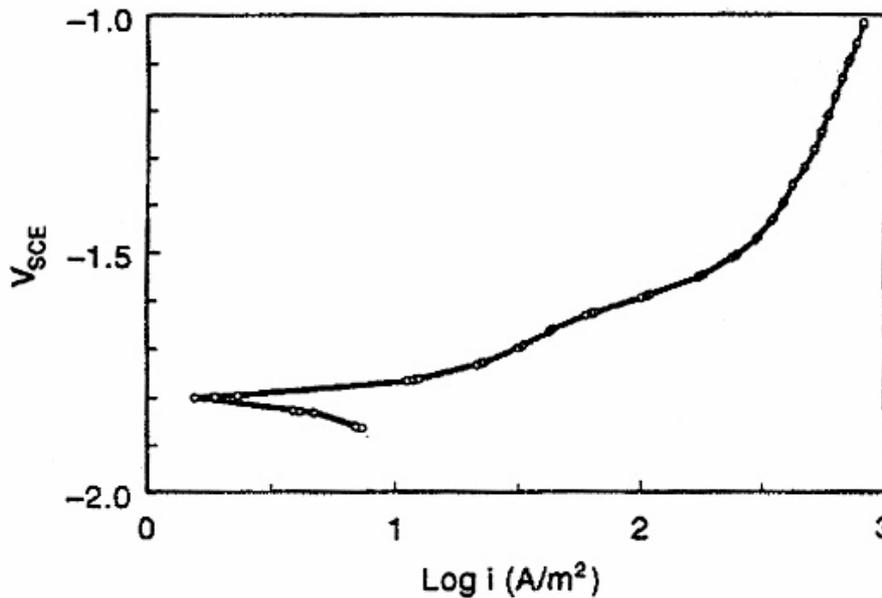


Figure I-4 : Courbes courant-tension du magnésium pur (Lopez-Buisan, 2001).

La première pente correspond donc à un processus de transfert de charge d'un électron (I-13), et la deuxième pente correspond à une cinétique contrôlée par le transfert de deux électrons (I-11).

D'après le diagramme de Pourbaix (Figure I-1), l'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est le composé le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Ce composé n'est formé qu'à pH basique. Selon Nordlien *et al.*, 1997, en milieu aqueux le magnésium forme un film constitué de trois couches (Figure I-5). La formation de la couche externe est probablement due à un mécanisme de dissolution précipitation des ions magnésium sous la forme  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^+$ .

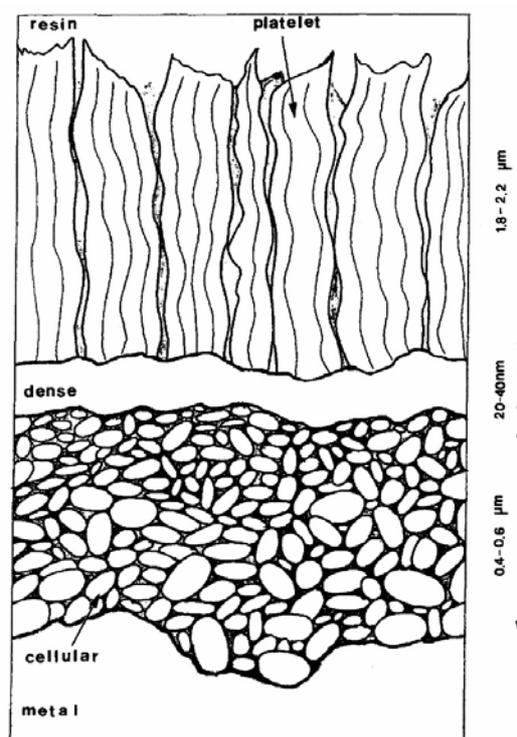


Figure I-5 : Stratification des produits de corrosion sur le magnésium pur en milieu aqueux (Nordlien *et al.*, 1997).

La couche intermédiaire située au dessous de la couche externe, est similaire à celle observée lors de la corrosion atmosphérique du magnésium. Cette couche qui est plus dense que la précédente, réagirait comme une membrane perméable à l'eau, permettant en plus le passage des ions magnésium vers l'extérieur. Selon Simaranov *et al.*, 1991, la même couche protectrice peut être formée dans des solutions faiblement alcalines de pH inférieur à 10. Pour justifier cette hypothèse, Simaranov *et al.*, 1991, ont mesuré le pH très près de la surface d'une électrode de magnésium plongée dans une solution à pH 4. Les résultats montrent que le pH est plus basique près de la surface même si on utilise une solution de pH acide. Cette augmentation du pH est due à l'évolution de la réaction d'hydrogène qui conduit à la formation des ions  $OH^-$  sur la surface de l'électrode.

De son côté, Song *et al.*, 1997 ont mis en évidence la présence d'une couche partielle qui protège la surface d'une électrode de magnésium pur dans une solution NaCl 1 M à différents pH. Pour expliquer ce modèle, Song *et al.*, 1997 ont introduit une variable  $\theta$  représentant la surface non recouverte par la couche protectrice. Cette variable est fonction du potentiel de polarisation, du pH de la solution et du type d'électrolyte utilisé. Ses résultats montrent d'une part, qu'une augmentation de polarisation anodique provoque une augmentation de la

dissolution du magnésium car la surface nue devient de plus en plus importante sur l'électrode de magnésium, et d'autre part, que cette couche protectrice existe sous polarisation cathodique.

Le même auteur a analysé l'influence de l'électrolyte sur les mécanismes de corrosion du magnésium pur (Song *et al.*, 1997). Pour ce faire, deux solutions ont été utilisées : NaCl 1 M et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M à pH basiques. Les résultats obtenus par la technique d'impédance montrent que les ions chlorure sont plus agressifs que les ions sulfate. Les diagrammes de Nyquist correspondant à des mesures au potentiel de corrosion, après un temps de stabilisation de cinq minutes, mettent en évidence deux boucles capacitatives. La boucle hautes fréquences est due à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche. La deuxième boucle correspond à un processus non faradique. Les valeurs de la capacité hautes fréquences sont de l'ordre de 50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  et 20  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M et NaCl 1 M. Les valeurs de capacité hautes fréquences augmentent et celles de la résistance de transfert de charge diminuent lorsqu'une polarisation anodique est appliquée.

Une expérience similaire, effectuée par Pébère *et al.*, 1990, a montré que les diagrammes d'impédance du magnésium pur obtenus au potentiel de corrosion, mais avec des temps d'immersion de deux heures, plus long donc que ceux utilisés par Song *et al.*, 1997 (cinq minutes) font intervenir trois constantes de temps.

Ainsi, les diagrammes de Nyquist obtenus à  $E_{corr}$  par Pébère *et al.*, 1990, sur une électrode de magnésium pur plongée dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M montrent deux boucles capacitatives et une boucle inductive qui augmentent avec le temps d'immersion ; ce film dépend des conditions hydrodynamiques, du temps de stabilisation et du potentiel appliqué. La boucle hautes fréquences représente la résistance de transfert de charge, la boucle moyennes fréquences correspond à la diffusion des espèces de magnésium vers la solution et la boucle inductive représente l'adsorption de l'espèce *MgO*. Dans ce même travail, les diagrammes d'impédance obtenus pour des potentiels anodiques montrent que le transport de masse se produit essentiellement au niveau de la phase solide.

L'utilisation du même électrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à une concentration plus faible a montré une augmentation des boucles capacitatives et une diminution de la boucle inductive (Baril *et al.*, 2001). En fonction du temps, les boucles capacitatives révèlent une augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice et par conséquent une diminution de la vitesse de corrosion. La présence de *CO*<sub>2</sub> dans la solution électrolytique est responsable de la dissolution de cette

couche. Néanmoins, la présence de l'oxygène ne semble pas avoir d'influence sur le processus de corrosion du magnésium.

### *I-1.3.2. Rôle des impuretés.*

Le magnésium ayant un potentiel standard très négatif, le processus de dégradation est favorisé si le métal contient des impuretés en quantité importante. Parmi ces impuretés, on peut citer le fer, le nickel et le cuivre comme les plus dangereux en terme de corrosion. Les expériences menées par Hanawalt *et al.*, 1942, montrent qu'un barreau de magnésium de pureté 99,9 % est beaucoup plus facile à corroder qu'un barreau de 99,994 % de pureté. Le même auteur, intéressé par le rôle des impuretés, a également déterminé, que les limites de tolérance en fer, cuivre et nickel dans le magnésium pur sont respectivement de 170, 1000 et 5 ppm. Inversement, la présence de manganèse améliore la résistance à la corrosion du magnésium en diminuant les effets dangereux des impuretés comme le fer et principalement ceux dus au zinc. Le mécanisme proposé consiste donc à diminuer l'influence du couplage galvanique  $Mg - Fe$  en lui substituant le couple  $Mn - Mg$  qui est moins réactif (Robinson *et al.*, 1961). Actuellement, on sait également que les impuretés en tant que phases secondaires sont des sites cathodiques qui favorisent la réaction d'évolution de l'hydrogène et par conséquent la corrosion locale du magnésium. La présence de ce type de particules d'une part provoque un processus de corrosion localisée et d'autre part, modifie la formation de la couche protectrice sur la surface de l'électrode. Le décollement de ces particules peut alors provoquer une perte de poids supérieure à celle déterminée par la loi de Faraday.

## **I-2. Les alliages de magnésium.**

### **I-2.1. Définitions – nomenclature.**

La nomenclature des alliages de magnésium est en fait fonction de sa composition. Ainsi, un alliage de magnésium AZ91 contient de l'aluminium et du zinc dans une proportion de 9 pour 1 en masse et le reste, c'est-à-dire 90 %, est du magnésium. Parmi ces alliages, le plus prometteur est sans doute l'alliage AZ91. Son faible poids et sa résistance à l'impact le rendent très attractif et son utilisation est envisagée comme matériau dans les industries de transport, comme par exemple l'industrie de l'automobile. Avec un niveau de conductivité thermique semblable à celui de l'aluminium, le magnésium présente une excellente performance pour l'élimination de la chaleur, ce qui lui ouvre la porte également à de nombreuses applications

dans l'industrie électronique. L'excellente capacité d'atténuation des vibrations du magnésium est une propriété idéale pour réduire le bruit et les vibrations dans l'industrie automobile. Même si le magnésium est plus résistant à la corrosion que l'acier au carbone dans des milieux salins, la corrosion de cet alliage est un inconvénient qui empêche son utilisation dans la vie quotidienne.

### I-2.2. Procédés d'élaboration des alliages.

#### a) Le procédé diecasting.

Le procédé le plus utilisé dans l'industrie métallurgique est le diecasting. Cette technologie consiste à introduire, en régime turbulent (Figure I-6a), le métal fondu à une température d'environ 468 °C dans un moule fermé sous une pression très élevée (70 MPa). Une trempe est ensuite réalisée en refroidissant le moule en quelques secondes. Ce procédé permet une production importante à faibles coûts (Upton *et al.*, 1983). Une microstructure dendritique et fine de l'ordre de quelques microns est obtenue avec ce procédé (Figure I-6b).

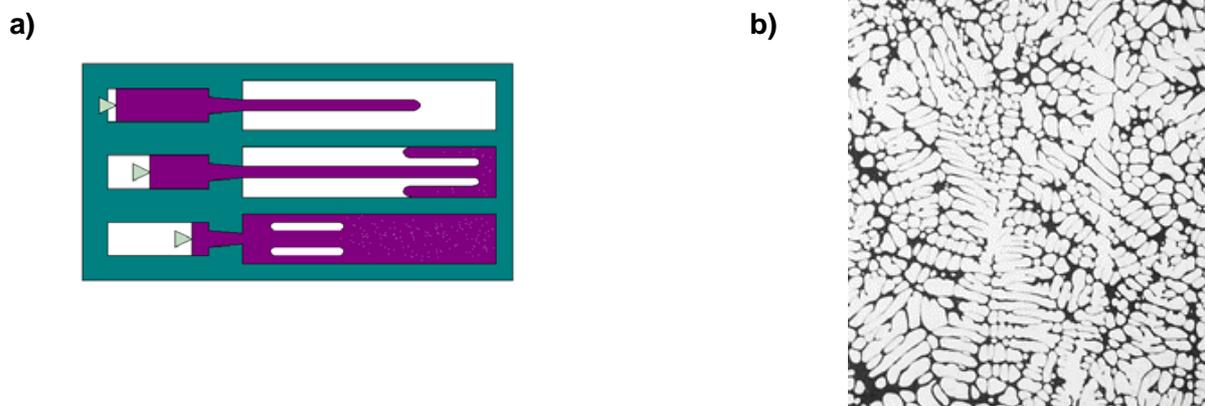


Figure I-6 : a) Ecoulement turbulent lors d'un coulé diecasting  
b) Microstructure dendritique (Upton *et al.*, 1983).

#### b) Le procédé thixocasting.

Le procédé thixocasting est un processus semi-solide révolutionnaire pour le moulage de pièces en métal par injection haute vitesse (Pluchon *et al.*, 1995, et Sequeira *et al.*, 1997). Cette méthode est basée sur les capacités thixotropiques des alliages métalliques. Lorsque le

mélange est chauffé au point de fusion et soumis à un cisaillement, ces alliages montrent des propriétés thixotropiques, devenant un matériau semi-solide dans lequel des particules solides sont en suspension dans une matrice liquide (Figure I-7). Cet état semi-solide permet au matériau d'être fluide comme un composé thermoplastique.

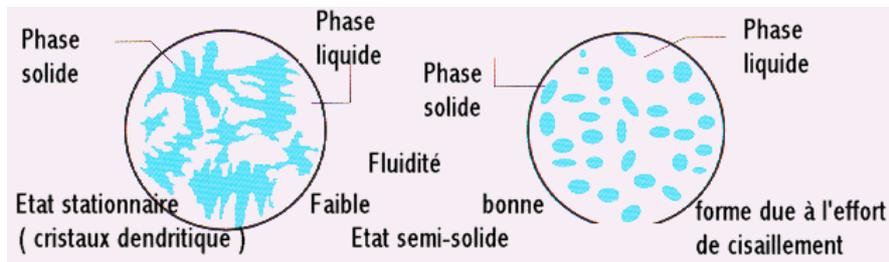


Figure I-7 : Matériau en état semi-solide pendant le procédé thixocasting (Pluchon *et al.*, 1995).

Lors du procédé thixocasting, l'agitation est une des étapes importantes car pendant cette étape, la microstructure dendritique (Figure I-7, gauche) est cassée donnant lieu à une microstructure globulaire (Figure I-7, droite) avec l'introduction d'air dans le mélange. L'écoulement laminaire (Figure I-8a) du mélange est nécessaire afin d'éviter la présence de l'air dans le moule ce qui peut conduire à une porosité importante sur le métal. Un écoulement de ce type permet un remplissage uniforme de l'alliage de façon prévisible et la diminution de la porosité. La technologie thixocasting permet la production des alliages de magnésium parmi d'autres métaux, avec une microstructure globulaire (de l'ordre d'une dizaine de microns) caractéristique de ce procédé (Figure I-8b).

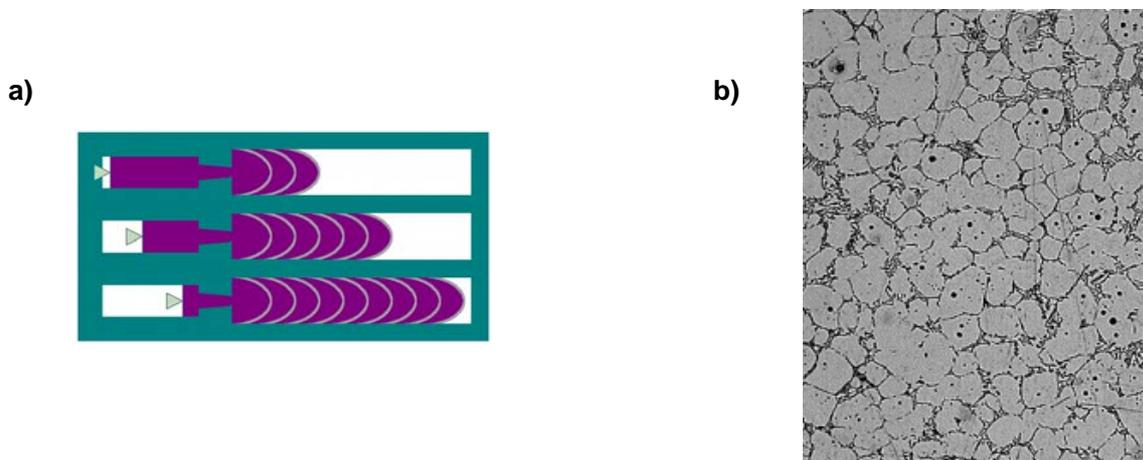


Figure I-8 : a) Ecoulement laminaire b) microstructure globulaire (Sequeira *et al.*, 1997).

### I-2.3. Rôle de la microstructure.

La microstructure d'un métal est caractérisée par la taille de grain, le nombre de phases, la composition chimique de ses phases et sa distribution sur la surface métallique. Ces facteurs qui sont influencés par le processus d'élaboration choisi et les traitements thermiques ont une forte influence sur les mécanismes de dégradation du matériau métallique.

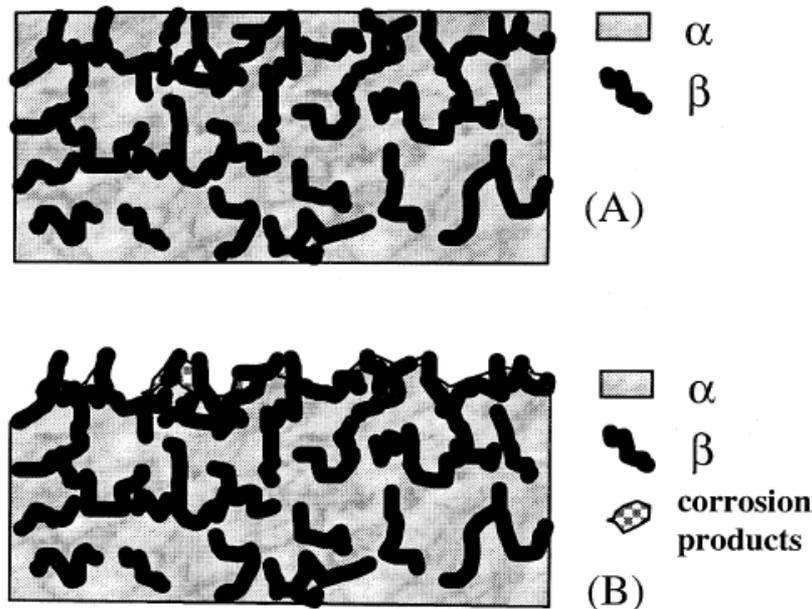


Figure I-9 : Dégradation des phases  $\alpha$  et  $\beta$  (Song *et al.*, 1999).

Song *et al.*, 1999, (Figure I-9) ont étudié le rôle de la microstructure sur la corrosion des alliages de magnésium AZ91, la taille de grain étant la principale variable (10  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ). La phase  $\beta$  est plus noble que la phase  $\alpha$ , car la réaction d'évolution d'hydrogène se déroule préférentiellement sur la surface de cette phase et la phase  $\beta$  réagit alors comme un site cathodique sur la surface métallique de l'alliage AZ91. Selon Song *et al.*, 1999, la phase  $\beta$  peut jouer le rôle soit d'accélérateur, soit de barrière inhibitrice de la corrosion, ceci dépendra du rapport des surfaces  $\alpha$  et  $\beta$ . Si la surface de la phase  $\beta$  est petite par rapport à la phase  $\alpha$ , la corrosion galvanique est favorisée. Par contre, si la surface de la phase  $\beta$  est grande, elle peut ralentir la corrosion en jouant le rôle de barrière inhibitrice. Cependant, pendant le processus de corrosion, la surface des phases ne peut pas être constante. La corrosion préférentielle de la phase  $\alpha$  peut provoquer une augmentation de la surface de la phase  $\beta$  avec le temps, cette dernière jouera alors son rôle inhibiteur.

Song *et al.*, 1999, signalent également que la composition des phases est un facteur important lors de la dissolution anodique des alliages. L'addition d'aluminium dans la phase  $\alpha$  augmente d'une part, la dissolution anodique de cet alliage et d'autre part, la réaction d'évolution d'hydrogène. Lunder *et al.*, 1987, affirment que la distribution de la composition de la phase  $\alpha$  n'est pas uniforme sur la surface métallique des alliages de magnésium. Ses résultats ont montré une variation au centre de la phase  $\alpha$  de 10 % sur la quantité d'aluminium par rapport au bord de cette phase. Song *et al.*, 1999 confirment cette distribution de composition et appelle eutectique  $\alpha$  la phase  $\alpha$  riche en aluminium. Lunder *et al.*, 1989, ont trouvé qu'une augmentation en aluminium dans la composition nominale des alliages de magnésium conduit à une dégradation métallique plus importante lorsque ces alliages sont sous polarisation anodique. Néanmoins, d'après Song *et al.*, 1999, sous une forte polarisation anodique, l'eutectique  $\alpha$  se corrode avant la phase primaire  $\alpha$ . Par contre, sous faible polarisation, l'eutectique se dégrade préférentiellement (Figure I-10). Le responsable de la distribution ainsi que la composition des phases  $\alpha$  et  $\alpha$  eutectique dans les alliages de magnésium AZ91, est le procédé d'élaboration. Un refroidissement intempestif de l'alliage conduira à l'obtention d'une microstructure fine.

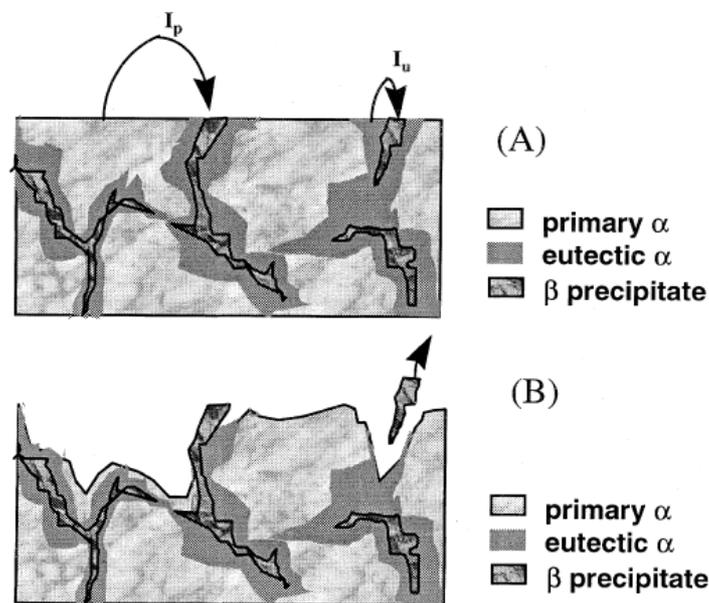


Figure I-10 : Dégradation des phases sur l'alliage AZ91 (Song *et al.*, 1999).

Ambat *et al.*, 2000 ont confirmé les résultats de Song *et al.*, 1999, tout en montrant qu'il est plus facile de restaurer la couche protectrice sur une surface métallique d'une microstructure fine (environ 20  $\mu\text{m}$ ) que sur une surface constituée de gros grains (par exemple 100  $\mu\text{m}$ ).

Selon les mêmes auteurs, les alliages de magnésium AZ91 montrent une corrosion localisée sur des sites où la concentration en aluminium est inférieure à 8 % en masse. Cependant, les expériences menées par Mathieu *et al.*, 2002, montrent que les alliages AZ91 produits par la technologie semi-solide avec une taille de grain d'environ 100  $\mu\text{m}$  sont plus résistants à la corrosion que les mêmes alliages produits par la technologie diecasting dont la taille de grain est d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Cet auteur confirme que la microstructure est fortement influencée par le procédé d'élaboration choisi. Les dendrites en tant que premières particules solides formées pendant le processus de refroidissement, sont constituées principalement de magnésium. En fonction du procédé choisi, elles peuvent s'enrichir en aluminium. Les alliages produits par la technologie thixocasting contiennent plus d'aluminium que ceux produits par diecasting. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Lunder *et al.*, 1987, et Beldjoudi *et al.*, 1993. D'autre part, la croissance de la microstructure globulaire, caractéristique du procédé thixocasting, peut être interrompue par une augmentation de la vitesse de refroidissement du fluide, ce qui conduit à une microstructure fine et moins riche en aluminium comme le diecasting. La meilleure résistance à la corrosion de l'alliage AZ91 thixoformé a été mise en évidence par des courbes courant-tension et des diagrammes d'impédances électrochimiques obtenus en fonction du temps dans une solution aqueuse. Les diagrammes d'impédance pour ces alliages montrent une forme similaire à ceux obtenus pour le magnésium pur (Pébère *et al.*, 1990), c'est-à-dire, deux boucles capacitives en hautes fréquences mais sans boucle inductive dans la partie basses fréquences. Le spectre d'impédance obtenu après une heure de stabilisation montre une seule boucle capacitive sur la partie hautes fréquences.

### **I-3. Les techniques électrochimiques locales.**

La plupart des techniques électrochimiques font intervenir des grandeurs électriques, généralement le courant et le potentiel, qui sont moyennées sur l'ensemble de la surface. Les résultats obtenus sous ces conditions sont difficiles à interpréter s'il y a des hétérogénéités sur la surface, par exemple des sites beaucoup plus actifs que d'autres. La corrosion localisée, la corrosion intergranulaire où simplement l'existence de défauts ponctuels sur un revêtement protecteur, sont des exemples d'hétérogénéités. Pour étudier ces phénomènes plus précisément, de nombreuses techniques ont été développées ces dernières années, comme par exemple la sonde de Kelvin, le microscope électrochimique, la microcellule et la technique de l'électrode vibrante. Ces techniques reposent sur l'utilisation de microélectrodes (dont l'une

des dimensions, au moins est micrométrique) capables de mesurer des petites grandeurs (en courant ou en potentiel) sur des sites bien précis de la surface métallique.

### **I-3.1. La sonde de Kelvin.**

A la fin de XIX siècle, lord Kelvin a montré que deux surfaces conductrices peuvent générer un gradient de potentiel lorsque elles sont reliées électriquement. La différence de potentiel entre ces surfaces peut être déterminée en mesurant le courant qui les traverse lorsqu'elles sont reliées.

La sonde de Kelvin est une technique qui permet de mesurer des processus fondamentaux tels que l'adsorption, l'évaporation ou la formation des couches sur une surface conductrice ou semi-conductrice à partir de la distribution du potentiel de Volta. Cette technique non destructive a été utilisée par Jönsson *et al.*, 2006, pour déterminer le rôle des phases secondaires  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> et  $\eta$ -Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>, de la microstructure des alliages AZ91 lors de la corrosion atmosphérique. Ce travail montre que le potentiel de corrosion des intermétalliques est moins négatif (plus noble) que celui du magnésium pur ou que celui de l'alliage AZ91 pour des solutions de NaCl. L'augmentation de la concentration de l'électrolyte va déplacer les valeurs du potentiel de corrosion de ces métaux vers des potentiels plus négatifs comme conséquence d'une surface active plus importante. D'autre part, les résultats obtenus avec la technique de la sonde de Kelvin confirment que la phase  $\eta$ -Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> est plus noble que la phase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> indépendamment du taux d'humidité relatif (10, 40 or 95 % d'humidité relative).

Les résultats obtenus par cette technique montrent également qu'une augmentation du taux d'humidité conduit à un déplacement de potentiel Volta vers des valeurs moins négatives pour les phases métalliques  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> et  $\eta$ -Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>. Par contre, le potentiel Volta pour le magnésium est resté invariant en fonction de l'humidité relative (Figure I-11). Selon Jönsson *et al.*, 2006, la présence d'aluminium sur les intermétalliques favorise la réduction d'oxygène tandis que pour les alliages de magnésium et pour le magnésium pur, la réaction d'évolution d'hydrogène est la principale réaction cathodique. Dans le même travail, l'utilisation de la sonde de Kelvin a permis de confirmer un potentiel plus noble pour la phase  $\eta$ -Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub> que celui de la phase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> sur un alliage de magnésium AZ91 diecasting, ainsi qu'un potentiel Volta plus anodique pour la matrice. Le potentiel plus noble de la phase  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> par rapport à la matrice est attribué à la quantité d'aluminium qui est plus importante dans cette phase. Cette technique est bien adaptée aux mesures en corrosion atmosphérique.

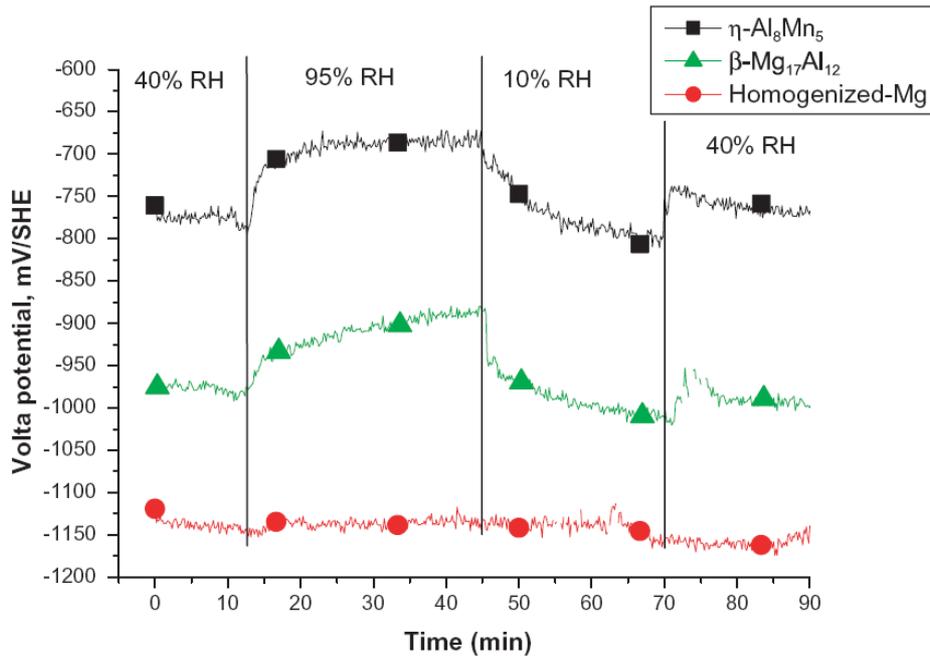


Figure I-11 : Potentiel Volta en fonction de l'humidité relative (Jönsson et al., 2006).

### I-3.2. Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET).

Cette technique permet de mesurer le courant local généré à une interface métallique en solution. Isaacs, 1987, a introduit cette technique pour l'étude des processus de corrosion et plus particulièrement pour la corrosion galvanique ainsi que pour l'étude de surfaces hétérogènes. Plus tard, Isaacs, 1988, a également étudié la corrosion sous tension avec la technique SVET.

Cette technique consiste à faire vibrer une microélectrode et à mesurer le gradient de potentiel au-dessus de la surface d'une électrode de travail. La vibration de cette électrode est réalisée à l'aide d'un cristal piézo électrique et le potentiel de la microélectrode est mesuré par rapport à une électrode de référence. Cette microélectrode vibre à une fréquence dans un plan perpendiculaire à l'électrode et à une autre fréquence dans un plan parallèle à l'électrode. Pour obtenir la valeur de la composante du courant dans une direction, la microélectrode mesure la différence de potentiel entre les points extrêmes de vibration dans cette direction. La technique SVET mesure une grandeur de courant indirectement. La valeur de la densité de courant est obtenue à partir de la mesure du gradient de potentiel. Ainsi, l'application de la loi d'Ohm permet de déterminer le courant local,  $i_{local}$ , (équation I-14) en considérant que la résistivité de la solution est constante.

$$i_{local} = \frac{\Delta V}{d} \sigma^{-1} \quad (I-14)$$

Où  $\Delta V$  est la différence de potentiel mesurée par la microélectrode,  $d$  est l'amplitude de vibration de l'électrode et  $\sigma$  est la résistivité du milieu électrolytique.

Le déplacement de la microélectrode au-dessus de la surface permet de mesurer la distribution de la densité de courant locale au-dessus d'une surface métallique.

A titre d'exemple, nous reportons un travail de Nguyen *et al.*, 2004, dans lequel ils ont mis en évidence la présence d'un site anodique au centre d'un disque de fer recouvert d'une couche de polypyrole (Figure I-12).

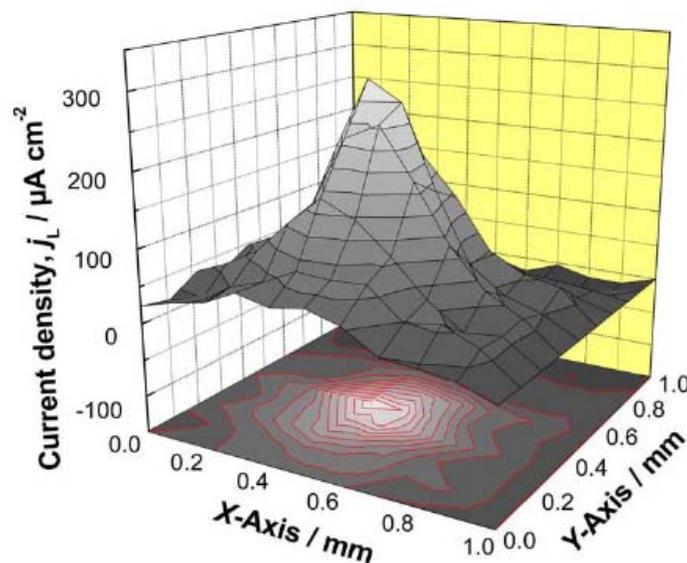


Figure I-12 : Distribution de la densité de courant sur une électrode de fer par la technique SVET (Nguyen *et al.*, 2004).

Récemment, Bayet, 1997, a conçu au cours de sa thèse, l'adaptation de la technique SVET au mode alternatif. Ainsi, la double sonde utilisée par Lillard *et al.*, 1992, a été remplacée par la microélectrode vibrante et l'impédance locale est définie par le rapport entre l'amplitude de perturbation du potentiel local et l'amplitude de perturbation de la densité de courant locale. Ces deux valeurs sont mesurées simultanément par la microélectrode vibrante qui permet de s'affranchir des contributions globales du potentiel.

Il a été montré que la présence d'un couple redox dans la cellule électrochimique peut engendrer un potentiel parasite sur la microélectrode qui peut masquer le courant issu du processus de corrosion, et nécessite donc une correction de la mesure (Bayet *et al.*, 1999).

### I-3.3. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale (SIEL).

Lillard *et al.*, 1992, ont mis au point cette technique. Le principe de cette technique repose sur les mêmes bases que celles de la technique d'impédance électrochimique traditionnelle que dans ce travail on appellera "impédance électrochimique globale". En revanche, dans cette technique le courant local, est mesuré à l'aide d'une bi-électrode.

Le courant local est obtenu indirectement en considérant l'équation I-14, de la même façon que dans la technique SVET. Ainsi, l'expression de l'impédance locale est donnée par l'équation I-15 :

$$Z(\omega)_{locale} = \frac{\Delta V(\omega)_{global}}{\Delta i(\omega)_{local}} \quad (I-15)$$

$Z(\omega)_{locale}$  est l'impédance locale,  $\omega$  la fréquence,  $\Delta V_{global}$  le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence,  $\Delta i_{local}$  est la réponse du courant local. L'équation précédente correspond au rapport d'une grandeur globale et d'une grandeur locale. Selon Bayet *et al.*, 1999, cette sonde est relativement volumineuse et peut entraîner des effets d'écran sur les distributions de potentiel et de courant. Zou *et al.*, 1997, ont réussi à réduire les dimensions de la double sonde en utilisant deux microélectrodes de Pt de diamètre 10  $\mu\text{m}$ . Ils ont ainsi atteint une résolution de 30 à 40  $\mu\text{m}$ .

Plus récemment, Baril *et al.*, 2003 ont étudié le comportement électrochimique d'un alliage de magnésium AZ91 par la technique d'impédance électrochimique globale et locale, ces dernières étant réalisées à l'aide d'une bi-électrode commerciale. D'une part, cette bi-électrode a été utilisée pour obtenir des diagrammes d'impédance locale sur différents points de la surface métallique et d'autre part, cette bi-électrode a été déplacée au-dessus de la surface afin d'obtenir une cartographie de la surface de l'alliage à une fréquence donnée (Figure I-13). Cette cartographie met en évidence les différentes réactivités présentes sur la surface d'un alliage AZ91. Les diagrammes d'impédance locale et globale sont obtenus après 24 heures d'immersion dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM, ils montrent une seule boucle en hautes fréquences qui est attribuée à un processus de transfert de charge.

Selon Baril *et al.*, 2003, la corrosion débute sur la surface de la phase  $\alpha$  eutectique. Cette dégradation est due au couplage galvanique entre cette phase et la phase  $\beta$ . Après, cette dernière phase sera expulsée de la surface métallique. Les diagrammes d'impédance correspondants au quatrième jour d'immersion montrent une boucle capacitive en hautes fréquences et une deuxième boucle inductive à moyennes fréquences. La présence de cette

boucle en fonction de temps est attribuée à la présence de l'aluminium dans le film protecteur du magnésium, ce qui est en accord avec les résultats de Nordlien *et al.*, 1997.

Les cartographies obtenues après 24 heures d'immersion à une fréquence fixe de 10 Hz sur l'alliage AZ91 ne montrent pas de sites anodiques et cathodiques sur la surface, l'auteur conclut que la corrosion de cet alliage, pour des courts temps d'immersion, est uniforme. Pour des temps d'immersion plus longs (4 jours), la cartographie à 10 Hz met en évidence la présence d'une corrosion de type localisée (Figure I-13).

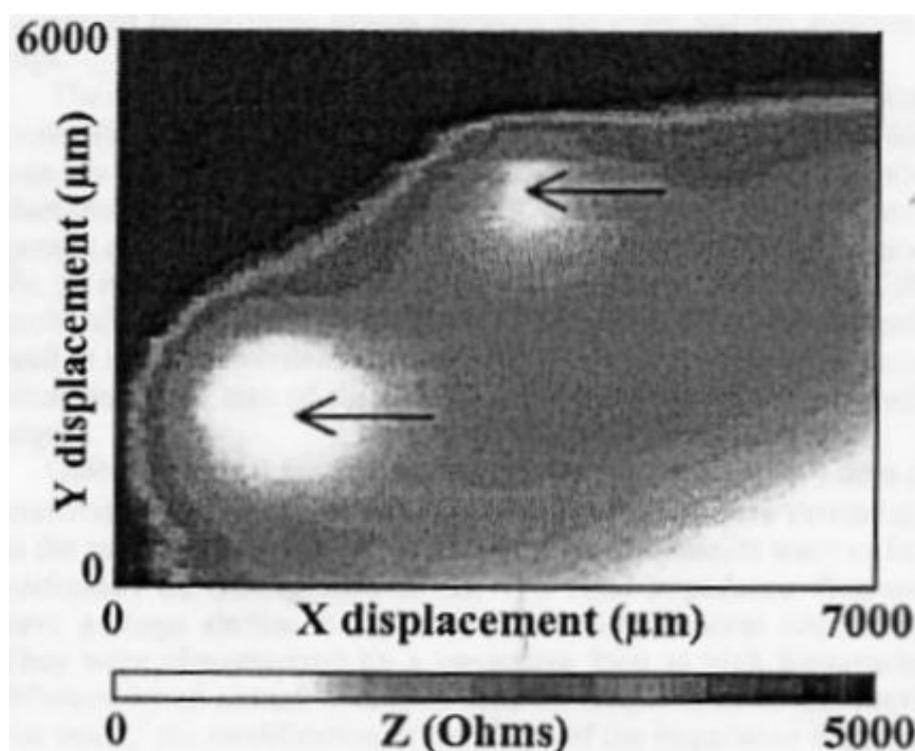


Figure I-13 : Cartographie à 10 Hz de l'AZ91 plongé depuis 4 jours dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM (Baril, 2003).

#### I-3.4. La technique de la microcellule électrochimique.

Böhni *et al.*, 1995 ont développé une technique qui permet de réaliser des investigations microélectrochimiques dans une microcellule électrochimique en utilisant un capillaire en verre positionné au contact de l'échantillon à l'aide d'un joint en silicone. L'électrode de référence et la contre électrode sont introduites à l'autre extrémité du capillaire (Figure I-14).

Dans cette configuration, des mesures électrochimiques peuvent être réalisées dans une gamme de courants se situant entre les pA ( $10^{-12}$ ) et les fA ( $10^{-15}$ ).

En fixant le capillaire sur un microscope, ils peuvent repérer la zone dans laquelle ils veulent faire des analyses avec un pouvoir de résolution de l'ordre du micromètre. Avec cette technique, il est possible de réaliser des mesures électrochimiques sur des zones très précises de la surface de l'échantillon, comme par exemple sur un site actif.



Figure I-14 : Microcellule électrochimique (Krawiec *et al.*, 2004).

### I-3.5. Le microscope électrochimique à balayage (SECM).

Le microscope électrochimique à balayage (SECM) est une technique qui tend à se développer pour l'étude des processus de corrosion. Cependant, à notre connaissance, aucun travail n'a concerné l'utilisation de cette technique à la problématique magnésium et corrosion.

Par exemple, Tada *et al.*, 2004, ont reporté la possibilité de visualiser la répartition spatiale des ions  $Zn^{2+}$  et la distribution de pH lors de la corrosion du couple galvanique Zn/acier, en utilisant des microélectrodes de zinc et de tungstène. Basame et White (1998, 1999) ont utilisé le SECM pour étudier l'évolution de la réactivité locale de surface de titane et de tantale en milieu halogénure. Paik *et al.*, 2000 et Webb *et al.*, 2002 ont utilisé plusieurs types de mesures locales et en particulier le SECM pour étudier le rôle des inclusions de  $MnS$  sur l'initiation de piqûres sur des aciers. Lister *et al.*, (2002, 2003) ont utilisé le SECM en mode collecteur / générateur et en utilisant le couple  $I^- / I_3^-$  pour étudier la dynamique de propagation des piqûres sur les aciers.

Fushimi *et al.*, (2000, 2001) ont proposé un "ion gun" pour créer une rupture locale du film passif sur du fer en utilisant une microélectrode d'Ag/AgCl comme source d'ions chlorure. Une petite quantité d'ions chlorure peut ainsi être générée localement par polarisation cathodique de la microélectrode. Une alternative a été proposée par Still *et al.*, 1997, en générant des ions  $Cl^-$  par réduction de l'acide trichloroacétique. Plus récemment, Gabrielli *et al.*, 2006, ont utilisé un couplage du microscope électrochimique avec la microbalance à quartz pour étudier la rupture du film passif et la propagation de la piquûre. Lors de la formation de dendrites entre deux microélectrodes de cuivre, le même groupe (Gabrielli *et al.*, 2005) a reporté la possibilité de visualiser simultanément les variations de conductivité de surface et la concentration locale en ion cuivre en utilisant la mesure de la résistance d'électrolyte couplée à la mesure du courant de la sonde (Gabrielli *et al.*, 2004).

## *Chapitre II*

---

### *Méthodes et Conditions Expérimentales*

L'interface métal solution est un système complexe, particulièrement dans le cas des processus de corrosion, que ce soit en milieux acides, neutres ou basiques, où elle est le siège de réactions hétérogènes en plusieurs étapes élémentaires distinctes faisant elles même intervenir différents processus, notamment :

- le transport de matière vers l'interface par diffusion, migration ou convection,
- l'adsorption ou la désorption d'espèces qui peuvent intervenir soit directement soit indirectement dans ces processus,
- le transfert de charge proprement dit,
- la formation d'un film superficiel, le plus souvent un composé mixte de type oxyde - hydroxyde du métal considéré, qui modifie, sur son épaisseur, les propriétés de diffusion et de migration.

Chacune de ces étapes est régie par les lois classiques de la cinétique. Dans le cas de réactions en série, le processus global sera cinétiquement limité par l'étape la plus lente alors que dans le cas d'un processus mettant en jeu des réactions en parallèle, l'étape cinétiquement déterminante sera la plus rapide. Cependant, quelque soit le mode réactionnel mis en jeu, ces processus sont, en général, intimement liés, et la mesure du seul courant stationnaire ne suffit pas pour mettre en évidence ces différentes étapes. L'utilisation de plusieurs techniques expérimentales s'avère donc être une démarche indispensable afin d'élucider le mécanisme réactionnel qui régit la dissolution anodique d'un matériau et d'en évaluer sa vitesse de corrosion.

Les méthodes électrochimiques appliquées à l'étude des processus de corrosion sont des mesures indirectes car au potentiel de corrosion, le courant global est nul. Cependant, moyennant un certain nombre d'hypothèses, ces mesures permettent d'évaluer avec plus ou moins de précision la vitesse de corrosion. Ces techniques peuvent être classées en deux groupes :

- les méthodes stationnaires : tracé de courbes courant tension, mesure du courant limite de diffusion en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, mesure de la résistance de polarisation ...
- les méthodes transitoires qui sont bien adaptées à l'étude des mécanismes réactionnels et qui comprennent en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique.

De plus, le développement de plus en plus important des mesures électrochimiques locales, permet de pouvoir évaluer localement (avec une résolution dépendant de la technique et de l'instrumentation) la réactivité d'une interface métal solution.

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux et les dispositifs expérimentaux utilisés durant notre étude, ainsi que les différentes techniques électrochimiques, chimiques et physiques mises en œuvre pour la compréhension des phénomènes de croissance des produits de corrosion.

## II-1. Techniques électrochimiques.

### II-1.1. Mesures électrochimiques stationnaires.

Les techniques électrochimiques stationnaires utilisées dans ce travail sont la technique de chronopotentiométrie et la technique de voltamétrie linéaire à balayage de potentiel.

#### II-1.1.1. Chronopotentiométrie à courant nul.

La chronopotentiométrie est la mesure du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps. Le potentiel d'abandon, également appelé potentiel de repos, correspond à un courant globalement nul qui traverse l'électrode et est noté  $E_{I=0}$ . Dans le cas d'une électrode métallique corrodable, ce potentiel correspond, par définition, au potentiel de corrosion et est alors le plus souvent noté  $E_{corr}$ , notation que nous utiliserons par la suite.

#### II-1.1.2. Voltamétrie ou courbes courant/tension.

Le principe de cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail (par rapport à une électrode de référence) une rampe linéaire de potentiel à partir d'une valeur initiale, généralement  $E_{corr}$ , et à mesurer le courant qui traverse l'électrode de travail et la contre électrode. On trace ainsi, une courbe de courant en fonction du potentiel, appelée courbe courant/tension ou courbe de polarisation renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu.

Une courbe courant/potentiel stationnaire est obtenue point par point : à chaque potentiel imposé, la valeur du courant n'est relevée que lorsque celle-ci est stabilisée. Dans la pratique, on impose une vitesse de balayage suffisamment faible pour pouvoir considérer le système étudié comme étant dans un état quasi-stationnaire.

Lorsque les processus anodique et cathodique sont tous deux régis par une cinétique d'activation pure, on assimile la loi de variation du courant à l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$j = j_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n' F \eta}{R T}\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{R T}\right) \right] \quad (\text{II-1})$$

$n, n'$  : nombre d'électrons respectivement mis en jeu dans les réactions anodique et cathodique,

$j$  : densité de courant globale correspondant à la surtension  $\eta$

$j_{\text{corr}}$  : densité de courant de corrosion

$\alpha$  : coefficient de transfert anodique

$\beta$  : coefficient de transfert cathodique

$\eta$  : surtension appliquée à l'électrode  $\eta = E - E_{\text{corr}}$

$R$  : constante des gaz parfait ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  : température

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ),

Lorsque la surtension est suffisamment grande (dans la pratique, on admet que cette condition est réalisée lorsque  $|\eta| \geq 50 \text{ mV}$ ), l'un des deux processus anodique ou cathodique domine l'autre et la densité de courant totale du système est déterminée soit par la réaction cathodique soit par la réaction anodique. Dans le premier cas, on peut alors écrire :

$$\eta = -b \log \left( \frac{j}{j_{\text{corr}}} \right) \text{ avec } b = 2,3 \frac{R T}{\beta n F} \quad (\text{II-2})$$

Nous obtenons ainsi une droite de Tafel qui montre la linéarité entre la surtension et le logarithme de la densité de courant. Le coefficient  $b$  est appelé coefficient de Tafel et vaut  $118 \text{ mV}$  pour un système à 1 électron, pour un coefficient de transfert de 0,5 et une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . La densité de courant de corrosion peut être obtenue par extrapolation de cette droite pour une surtension nulle, c'est-à-dire pour  $E = E_{\text{corr}}$ .

Lorsque la diffusion des espèces joue un rôle important au cours du processus de corrosion, il est préférable de contrôler l'hydrodynamique du système en utilisant une électrode à disque tournant (EDT). L'EDT est une configuration d'électrode fréquemment utilisée en électrochimie car elle crée une agitation constante et homogène au voisinage du disque et permet ainsi une parfaite maîtrise des conditions hydrodynamiques (Figure II-1).

La rotation du disque autour de son axe, à une vitesse angulaire  $\Omega$  constante, entraîne dans son mouvement le fluide qui est rejeté vers l'extérieur selon la direction radiale (Levich, 1962).

Le renouvellement de la solution devant le disque s'effectue grâce à un mouvement ascendant de la solution le long de la direction normale à sa surface. Dans la pratique, pour un point dont le potentiel correspond à un point de fonctionnement sur le palier de diffusion, la

concentration du réactant à l'interface de l'EDT est nulle. Le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse angulaire et sa valeur est donnée par l'expression de Levich :

$$I_L = 0,62 n F A C_0 D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

A : surface de l'électrode,

$C_0$  : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

$\nu$  : viscosité cinématique de la solution.

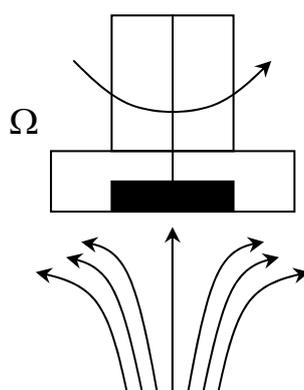


Figure II-1 : Mouvement d'un fluide créé par une EDT.

### II-1.1.3. Conditions expérimentales pour les mesures.

Les expériences de chronopotentiométrie et de voltamétrie ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes (figure II-2) avec une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESS), une grille de platine comme contre électrode et une EDT comme électrode de travail. La vitesse de l'électrode tournante a été fixée à 800 rpm. Les courbes courant/tension ont été obtenues en mode potentiostatique en balayant le potentiel avec une vitesse de  $0,166 \text{ mV s}^{-1}$ . L'instrumentation utilisée est constituée d'un potentiostat Solartron 1286 (Schlumberger) piloté par un ordinateur pour enregistrer les données expérimentales.

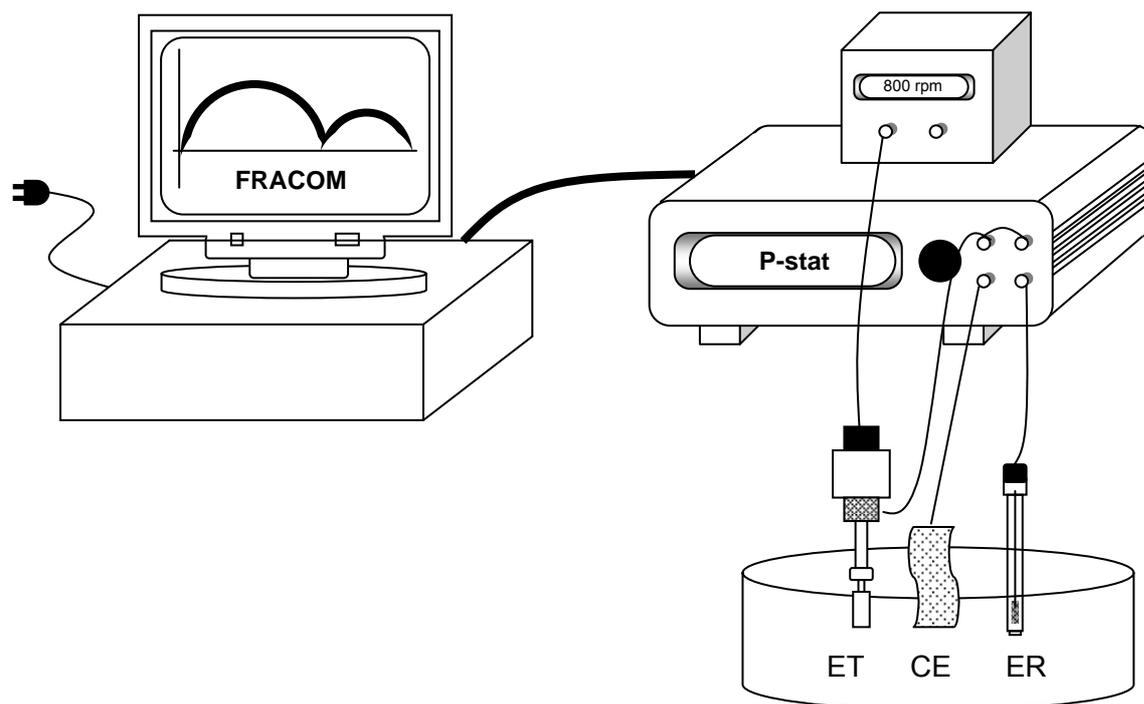


Figure II-2 : Montage utilisé pour les mesures électrochimiques stationnaires.

### II-1.2. Mesures électrochimiques transitoires.

Les techniques électrochimiques stationnaires permettent de déterminer la vitesse de l'étape cinétiquement limitante du mécanisme global. L'emploi de techniques non stationnaires permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles sont caractérisées par des constantes de temps suffisamment distinctes.

#### II-1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (Gabrielli, 1995).

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire reposant sur la mesure d'une fonction transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste, en un point de fonctionnement du système, à surimposer au potentiel constant de polarisation  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système

(Figure II-3). Inversement, une régulation galvanostatique peut également être utilisée en ajoutant une perturbation  $\Delta I(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée au courant stationnaire  $I_0$  et dans ce cas, la réponse en potentiel est enregistrée.

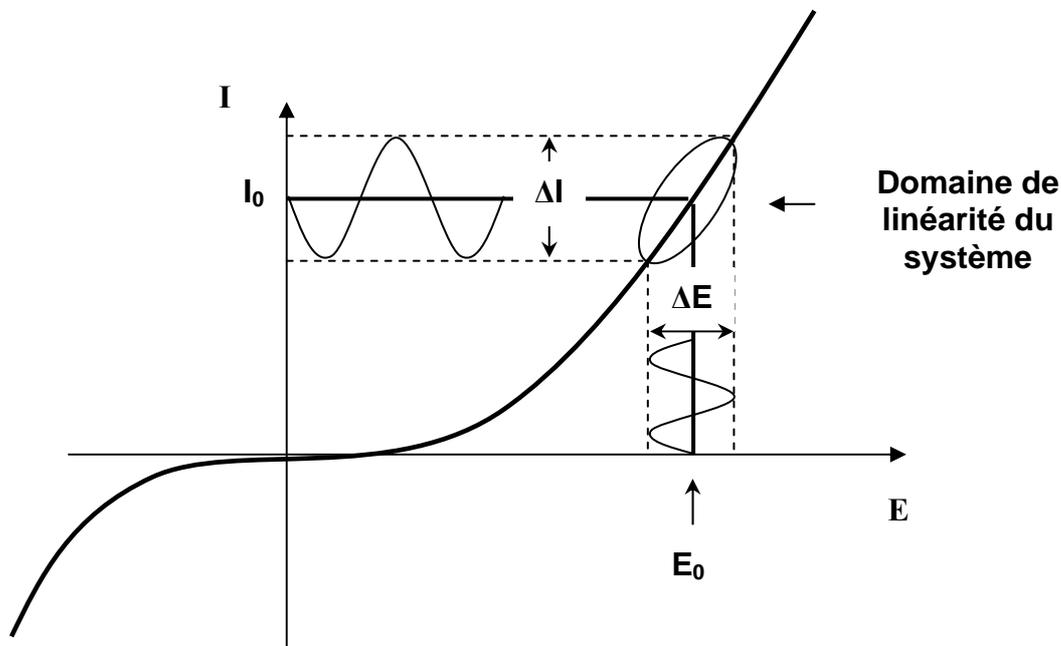


Figure II-3 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire. Autour de ce point, le comportement électrochimique du système est supposé être linéaire.

Le choix du type de régulation, potentiostatique ou galvanostatique, dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant/potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad (\text{II-4})$$

$$\text{avec } \Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II-5})$$

où  $\omega$  est la pulsation de la perturbation (en  $\text{rad s}^{-1}$ ) et  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  est la fréquence en Hz).

Si l'amplitude  $|\Delta E|$  reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, la réponse en courant du système est alors de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad (\text{II-6})$$

$$\text{avec } \Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II-7})$$

où  $\phi$  est le déphasage entre  $E(t)$  et  $I(t)$ .

Il est à noter que  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation. Les signaux  $E(t)$  et  $I(t)$  sont illustrés sur la figure II-4.

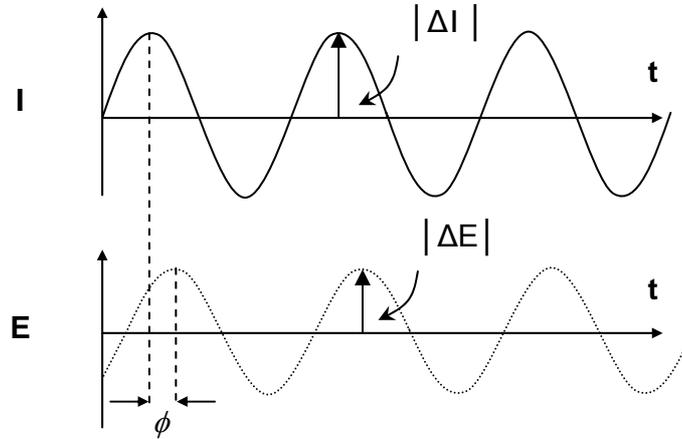


Figure II-4 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie pour chaque pulsation  $\omega$  par l'équation II-8.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II-8})$$

Où  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$ , appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, c'est-à-dire respectivement à  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$ .

L'impédance  $Z$  du système qui est une valeur dépendante de la pulsation  $\omega$ , peut être représentée soit en coordonnées polaires en utilisant la relation (II-9), soit en coordonnées cartésiennes avec la relation (II-10).

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (\text{II-9})$$

$|Z|$  représente le module et  $\phi$  l'argument de l'impédance.

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (\text{II-10})$$

$\text{Re } Z$  et  $\text{Im } Z$  représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance. Les relations entre ces quantités sont :

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad (\text{II-11})$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z}\right) \quad (\text{II-12})$$

$$\operatorname{Re}(Z) = |Z| \cos \phi \quad (\text{II-13})$$

$$\operatorname{Im}(Z) = |Z| \sin \phi \quad (\text{II-14})$$

Deux représentations sont classiquement utilisées pour l'impédance électrochimique. La représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance et le déphasage, en fonction du logarithme décimal de la fréquence. La seconde représentation consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et l'opposé de la partie imaginaire. Cette représentation, appelée diagramme de Nyquist, est une représentation paramétrique en fréquence. En électrochimie, on préfère représenter  $-\operatorname{Im}(Z)$  en fonction de  $\operatorname{Re}(Z)$  plutôt que  $\operatorname{Im}(Z)$  en fonction de  $\operatorname{Re}(Z)$  car la plupart des systèmes ont une réponse capacitive. Les diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées.

#### II-1.2.2. Transfert de charge à l'interface.

Soit le cas simple d'une réaction d'échange électronique pour un couple rédox en solution :



Considérons le cas où seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Deux types de courant sont observés à l'interface métal/solution. Un courant de réaction appelé courant faradique,  $I_F$ , et un courant de charge de la double couche présente à l'interface,  $I_{dc}$ . Le courant instantané résultant est donc la somme de ces deux contributions, et l'interface métal/électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent dans lequel la capacité de double couche électrochimique  $C_{dc}$ , assimilée à un condensateur plan, est en parallèle avec l'impédance faradique  $Z_F$ . Pour rendre parfaitement compte de la réalité, il convient d'ajouter la résistance d'électrolyte  $R_e$ , en série avec le circuit équivalent décrivant l'interface (figure II-5). La résistance  $R_e$  correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'impédance de ce circuit est donnée par :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_{dc}\omega} \quad (\text{II-16})$$

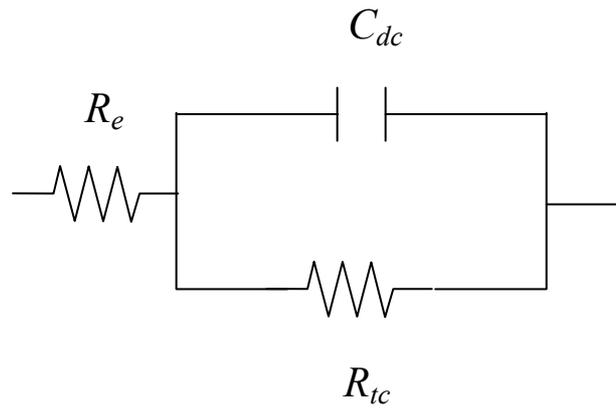


Figure II-5 : Circuit équivalent pour décrire le transfert de charge à une interface électrochimique.

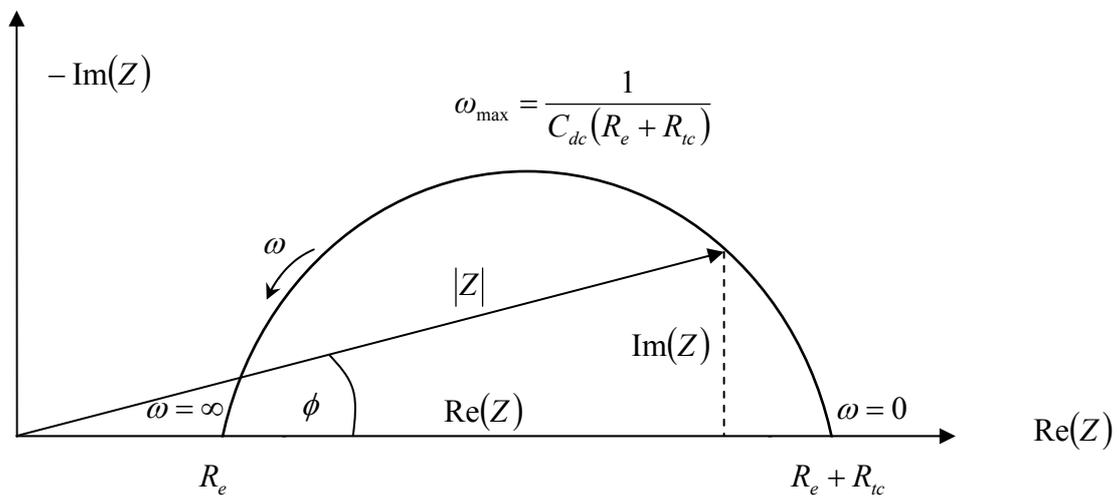


Figure II-6 : Représentation de Nyquist pour le circuit de la figure II-5.

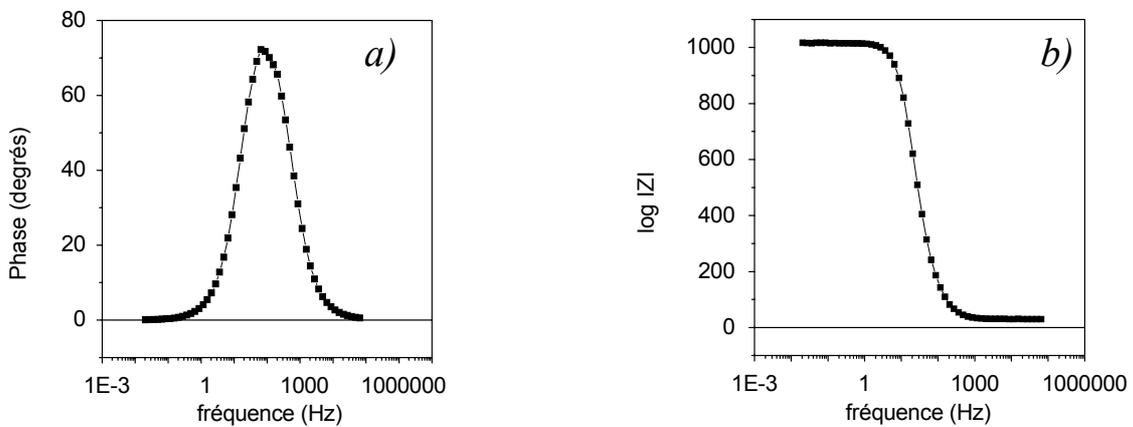


Figure II-7 : Représentation de Bode pour le circuit de la figure II-5  
a) déphasage et b) module.

Le diagramme de Nyquist (Figure II-6) de l'impédance (II-16) est un demi-cercle translaté sur l'axe des réels. Aux hautes fréquences, l'impédance tend vers la résistance d'électrolyte  $R_e$  et à basses fréquences, vers la résistance  $R_e + R_{tc}$ . La pulsation au sommet du demi-cercle correspond à l'inverse de la constante de temps  $R_{tc}C_{dc}$  du circuit électrique. La figure II-7 illustre les mêmes résultats mais tracés avec la représentation de Bode.

### II-1.2.3. Impédance de Diffusion.

Dans le cas d'une cinétique mixte d'activation-diffusion, les phénomènes de transport interviennent. Dans ce cas, l'impédance faradique se décompose en deux termes : la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et l'impédance de diffusion  $Z_d$ . Cette dernière varie également avec la fréquence et traduit les phénomènes de relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion. Le circuit électrique équivalent est connu sous le nom de circuit de Randles (figure II-8). Si on fait l'hypothèse d'une couche de diffusion semi-infinie, cette impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg, est couramment notée  $Z_w$  et est définie par :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II-17})$$

Où  $\sigma$  est en  $\Omega s^{-1/2}$  et est défini par l'équation II-16 :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[ \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} + \frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} \right] \quad (\text{II-18})$$

Où  $C_R$  et  $C_O$  représentent les concentrations des espèces en solution des deux espèces du couple rédox et  $D_R$  et  $D_O$  leur coefficients de diffusion respectifs.

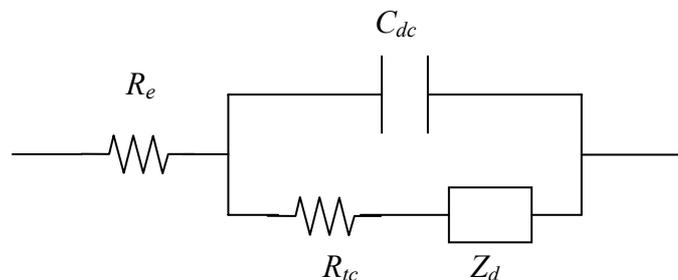


Figure II-8 : Circuit de Randles

Le diagramme de Nyquist correspondant est présenté sur la figure II-9. Le demi-cercle observé en hautes fréquences correspond au transfert de charge décrit précédemment. Aux basses fréquences, la diffusion semi-infinie se traduit par une droite à 45° (pente de 1) qui représente le phénomène de diffusion de Warburg.

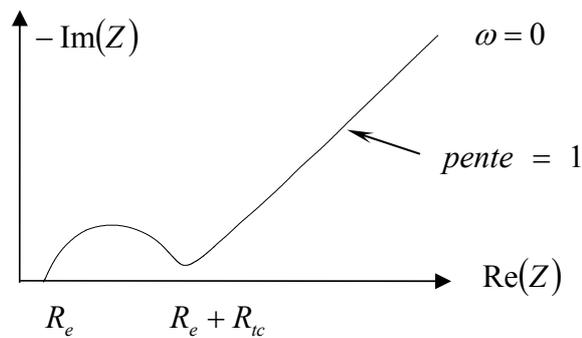


Figure II-9 : Diagramme d'impédance électrochimique pour une cinétique mixte d'activation-diffusion dans le cas d'une diffusion semi-infinie.

Dans les cas où l'épaisseur de la couche de diffusion est fixée, par exemple de manière hydrodynamique en utilisant une électrode tournante, l'expression de l'impédance de diffusion devient :

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}\left(\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}\right)}{\sqrt{j\omega \frac{\delta_n^2}{D}}} \quad (\text{II-19})$$

$R_d$  est la résistance à la diffusion et  $\delta_n$  est l'épaisseur de la couche de diffusion (dans l'hypothèse de Nernst). La somme  $R_e + R_{tc} + R_d$  représente alors la résistance de polarisation (Figure II-10).

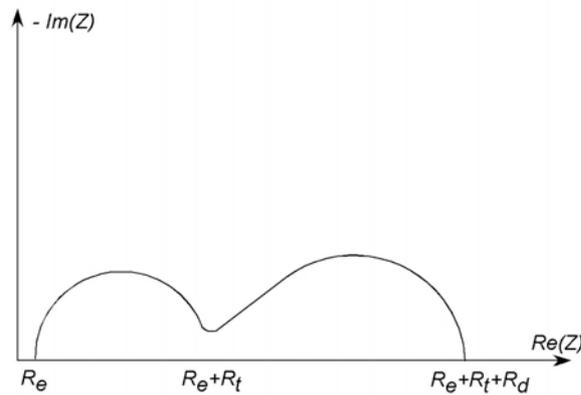


Figure II-10 : Diagramme d'impédance électrochimique pour une cinétique mixte d'activation-diffusion dans l'hypothèse de Nernst.

II-1.2.4. Elément de phase constant (CPE).

L'analyse de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance expérimentaux met souvent en évidence une boucle capacitive qui n'est pas centrée sur l'axe des réels et que l'on décrit souvent comme étant une boucle aplatie (Figure II-11). Pour rendre compte d'un tel comportement, on est amené à remplacer la capacité pure du circuit électrique équivalent par une impédance que l'on appelle élément de phase constante (CPE). A titre d'exemple, la figure II-11 illustre la différence que l'on peut observer entre un diagramme d'impédance avec une capacité pure par comparaison avec un diagramme obtenu avec un CPE.

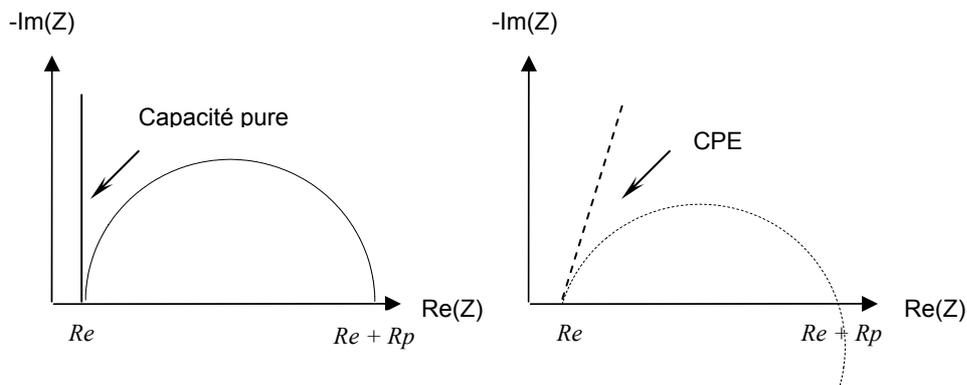


Figure II-11 : Diagramme d'impédance avec a) une capacité pure b) avec un CPE

L'impédance d'un élément de phase constant est donnée par la formule suivante :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{Q\omega^\alpha [\cos(\alpha\pi/2) + j \sin(\alpha\pi/2)]} \quad (II-20)$$

Où le paramètre  $Q$  est exprimé en  $s \Omega^{-1} cm^{-2} s^\alpha$  et le paramètre  $\alpha$  est sans dimension.

L'identification d'un tel comportement est aisée. Sur une représentation de Nyquist, la partie hautes fréquences du diagramme est une droite faisant un angle de  $\alpha(\pi/2)$  avec l'axe des réels. Avec une représentation de Bode, le module est une droite de pente  $-\alpha$  et la phase est constante et vaut  $-\alpha(\pi/2)$ .

Pour déterminer la valeur de la capacité contenue dans le CPE, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Brug *et al.*, 1984. L'analyse de l'impédance d'une électrode est le plus souvent basée, dans la littérature, sur l'hypothèse que le CPE remplace simplement la capacité de double couche  $C_{dc}$  dans n'importe quel circuit équivalent, sans avoir de relation avec les autres éléments constitutifs du circuit. Cependant, une telle approche n'est logique que si le comportement CPE est une propriété intrinsèque de la double couche. Cela devient plus discutable si ce comportement est dû à une distribution de densité de courant le long de la surface d'électrode, résultant d'une hétérogénéité de la surface. Ce point sera plus particulièrement discuté lors de l'interprétation des résultats des mesures locales.

Selon Brug *et al.*, 1984, pour une électrode idéalement polarisable, il est possible d'extraire une capacité de double couche à partir de la valeur du CPE déterminé expérimentalement selon :

$$C_{dc} = Q^{1/(1-\alpha)} (R_e)^{\alpha/(1-\alpha)} \tag{II-21}$$

où  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte.

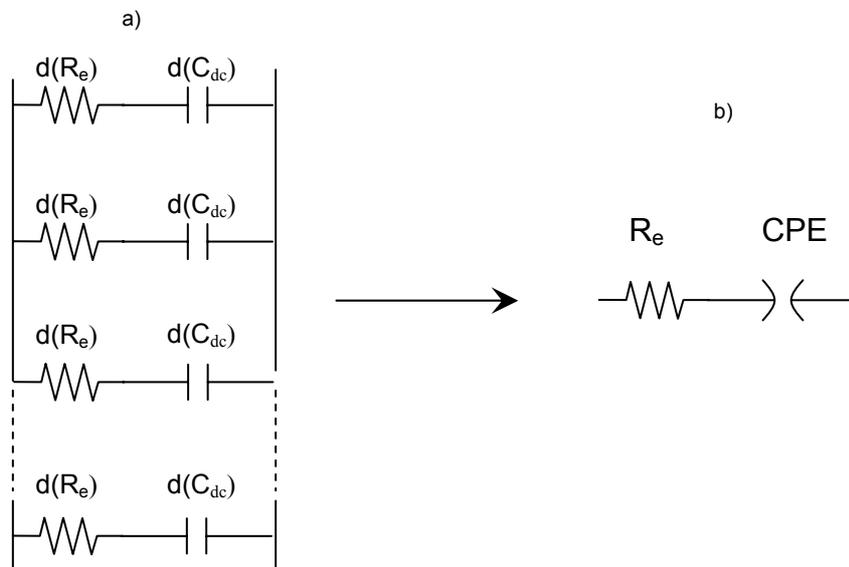


Figure II-12 : Circuits électriques de l'impédance d'électrode dans le cas d'une électrode idéalement polarisable et d'une surface hétérogène.

- a) distribution du modèle selon Brug *et al.*, 1984
- b) représentation globale.

L'impédance de l'électrode est alors donnée par le circuit équivalent de la figure II-12. Dans le cas d'un transfert de charge uniforme et irréversible (c'est-à-dire valeur de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  uniforme le long de la surface) la valeur de la capacité est déterminée par la relation suivante :

$$C_{dc} = Q^{1/(1-\alpha)} (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{-\alpha/(1-\alpha)} \quad (\text{II-22})$$

L'impédance de l'électrode est dans ce cas, donnée par les circuits équivalents de la figure II-13.

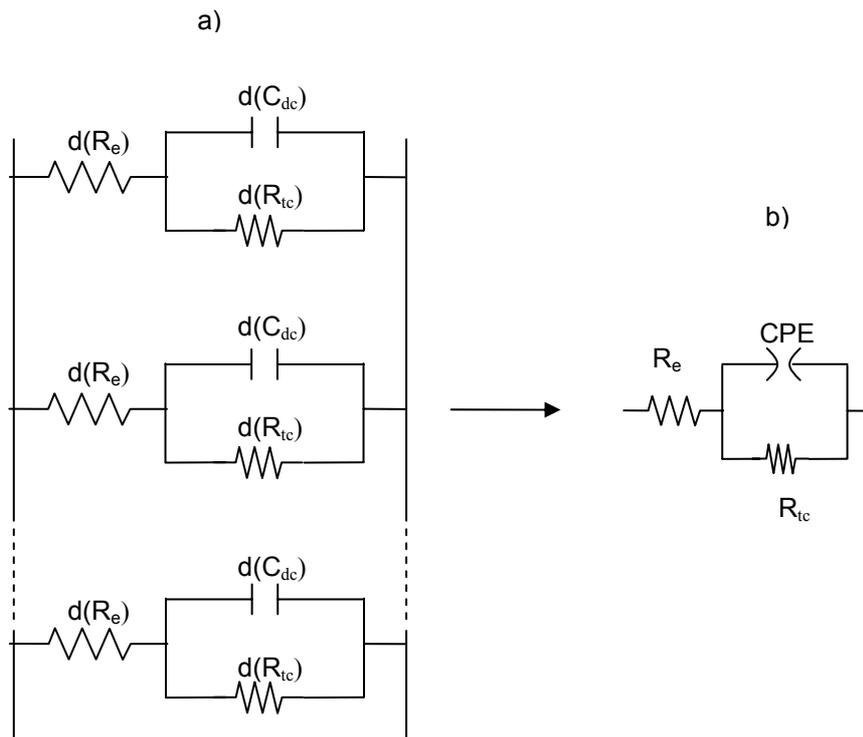


Figure II-13 : Circuits électriques équivalents de l'impédance de l'électrode dans le cas d'un transfert de charge uniforme et irréversible.

- a) distribution du modèle selon Brug *et al.*, 1984
- b) représentation globale

Dans ce dernier exemple, le CPE est couplé à la résistance de l'électrolyte de même qu'à la résistance de transfert de charge (où plus généralement, à l'impédance faradique).

#### II-1.2.5. Dispositif utilisé et conditions expérimentales.

Les mesures ont été réalisées avec un système classique à trois électrodes en utilisant une électrode de travail disque tournant (figure II-14). Cette électrode est polarisée à l'aide d'un potentiostat Solartron 1286 couplé à un analyseur de fonction de transfert (AFT), Solartron

1250. L'AFT est constitué d'un générateur qui permet d'envoyer une perturbation sinusoïdale au potentiostat et d'un analyseur qui calcule la fonction de transfert  $\Delta E / \Delta I$ .

Un ordinateur a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données en utilisant le logiciel FRACOM développé à l'UPR 15.

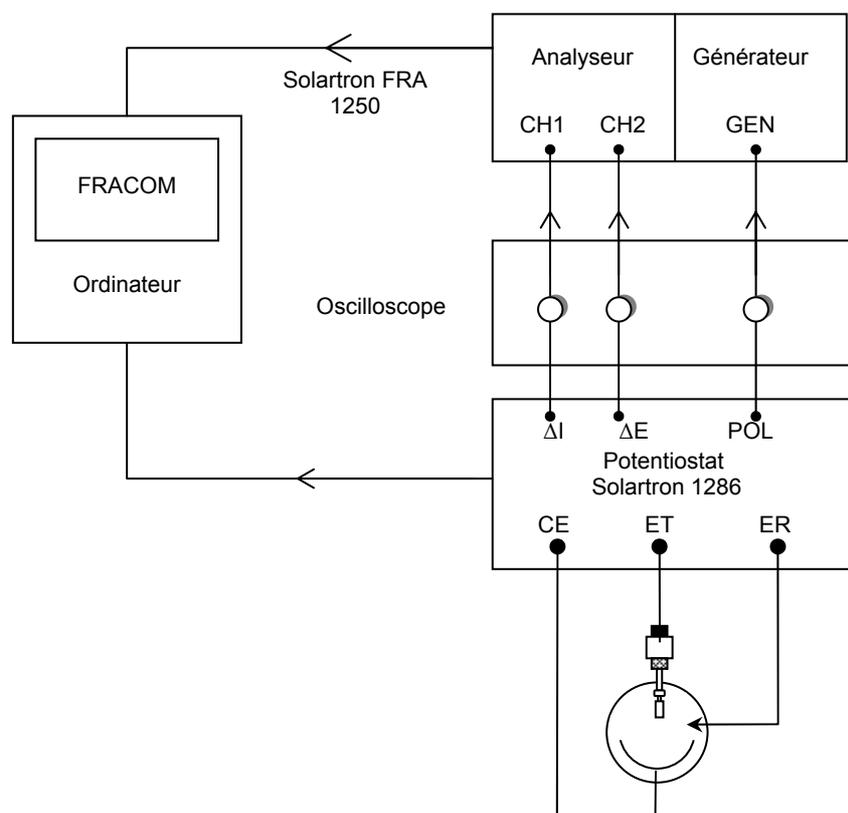


Figure II-14 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'impédance globale

Les diagrammes d'impédances ont été obtenus au potentiel de corrosion,  $E_{corr}$ , sur le domaine de fréquences allant de 65 kHz à 3 mHz avec 10 points par décade et une amplitude de 10 mV ou 40 mV selon le système. La vitesse de rotation de l'électrode de travail a été fixée à 800 tours / min.

### II-1.3. Mesures électrochimiques locales.

Les différentes techniques que nous avons décrites jusqu'à présent correspondent à des mesures globales, c'est-à-dire que l'on perturbe la totalité de l'interface électrochimique par un signal électrique pour enregistrer les variations générées, là encore sur la totalité de l'interface. Or, certains événements (par exemple en corrosion) ne se déroulent que sur une

petite portion de l'interface électrochimique. Il est donc judicieux de pouvoir avoir recours à des techniques de mesures locales.

### II-1.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL).

La technique d'impédance électrochimique locale (SIEL) est apparue dans les années 80 (Zou *et al.*, 1997). Son principe est identique à celui de l'impédance classique mais on effectue ici une mesure dite locale à l'aide d'un dispositif qu'on appelle bi-électrode (décrite dans les parties I-3.2 et I-3.4) qui est placé au voisinage de l'échantillon. La perturbation en potentiel  $\Delta V(\omega)$  est quant à elle toujours appliquée à l'échantillon. On définit alors l'impédance locale par l'expression II-23 :

$$Z_{\text{locale}}(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{\Delta I_{\text{local}}(\omega)} \quad (\text{II-23})$$

La mesure de la variation de courant locale est simplement basée sur l'utilisation de la loi d'Ohm. Lors de la perturbation d'une interface électrochimique, on génère un gradient de potentiel. L'utilisation de la bi-électrode permet de mesurer  $\Delta E_{GP}(\omega) = E_2(\omega) - E_1(\omega)$  (figure II-15). A partir de cette grandeur, on calcule la variation de courant local  $\Delta I_{\text{local}}(\omega)$  selon :

$$\Delta I_{\text{local}}(\omega) = \frac{\Delta E_{GP}(\omega)}{l} \sigma^{-1} \quad (\text{II-24})$$

où  $l$  est la distance verticale entre les deux sondes de mesure et  $\sigma$  la résistivité de l'électrolyte.

En dépit de la simplicité apparente de ce calcul, il faut garder à l'esprit qu'il y a un certain nombre d'hypothèses sous-jacentes :

- la conductivité de l'électrolyte  $\sigma$  est supposée constante, indépendamment des événements qui se déroulent à l'interface, et donc qui peuvent produire ou consommer des espèces chargées,
- la mesure de chaque potentiel est supposée ponctuelle,
- la géométrie de l'électrode est parfaitement connue.

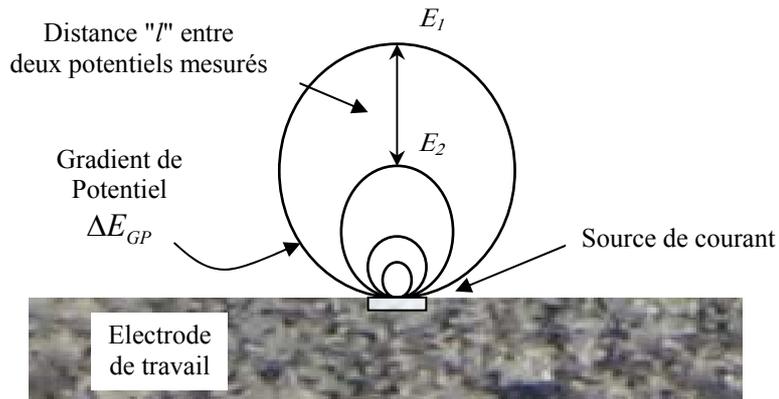


Figure II-15 : Principe de la mesure de  $\Delta I_{local}$  avec une bi-électrode

Sur le plan pratique, ces mesures locales nécessitent la mise en œuvre d'un dispositif suffisamment petit. La figure II-16 montre un schéma de la mesure simultanée de  $\Delta E_{local}$  et  $\Delta I_{local}$ .

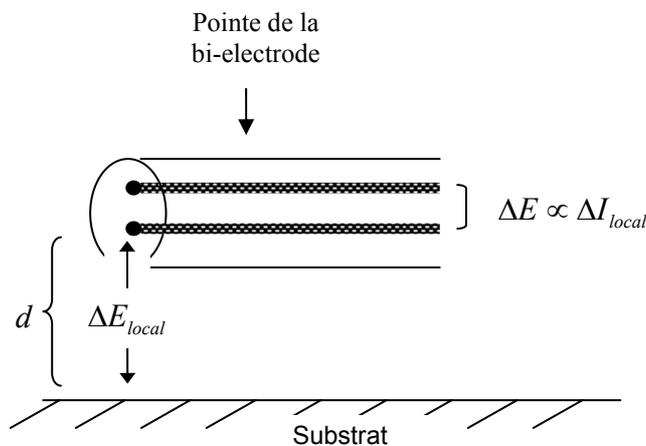


Figure II-16 : principe des mesures locales à l'aide d'une bi-électrode.

Il faut également noter que pour pouvoir mesurer des variations de potentiel les plus grandes possible, il faut que la distance "d" entre l'extrémité de la sonde et le substrat soit minimale. Dans une première étape, nous avons utilisé un montage commercial au CIRIMAT en collaboration avec Nadine Pébère et son groupe de travail. Ensuite, nous avons développé une bi-électrode selon nos besoins à l'UPR 15.

### II-1.3.2. SIEL : dispositif commercial.

Le montage commercial utilisé est présenté figure II-17. Il est constitué d'un potentiostat Solartron SI 1287, d'un analyseur de fréquences Solartron FRA 1250, d'un système de déplacement micrométrique permettant de positionner et de déplacer l'ensemble bi-électrode et contre électrode (selon les trois axes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) au voisinage de la surface de l'électrode de travail et d'un électromètre de type Solartron 1275 pour mesurer la différence de potentiel entre les deux fils de la bi-électrode. Ce dispositif est piloté par un logiciel qui permet de réaliser soit des mesures d'impédance locale, soit des cartographies à une fréquence fixée.

Les mesures d'impédance locale ont été réalisées dans une cellule à cinq électrodes dont une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESS), un anneau de platine en tant que contre électrode, une électrode de travail et une bi-électrode pour les mesure locales.

Une photographie de la bi-électrode commercialisée avec ce système est présentée sur la figure II-18. Cette bi-électrode est réalisée à partir de deux fils de platine de petit diamètre (de l'ordre d'une centaine de micromètres). L'un est placé verticalement à l'intérieur d'un cône, pour former une pointe, l'autre est serti autour du corps de la bi-électrode pour former un anneau. La distance verticale entre l'anneau et l'extrémité de la pointe est d'environ 3 mm.

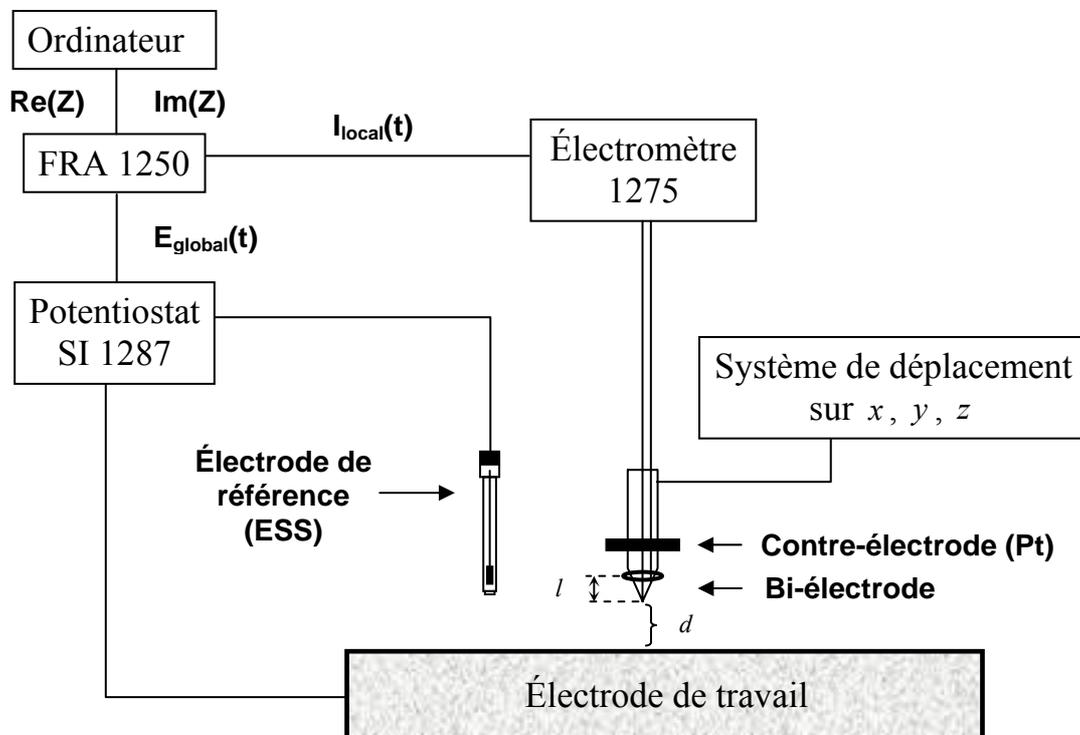


Figure II-17 : Dispositif commercial utilisé pour les mesures d'impédance locale



Figure II-18 : photo de la bi-électrode commerciale.

On estime la résolution spatiale de cet appareillage entre 0,5 et 1 mm<sup>2</sup>.

### II-1.3.3. SIEL : dispositif développé à l'UPR 15.

Le dispositif développé au laboratoire permet de mesurer le potentiel de la microélectrode la plus proche de l'interface (c'est-à-dire le potentiel  $E_2$ , d'après la figure II-15). Si on considère que cette microélectrode est très proche de l'interface, il est alors possible de mesurer la contribution interfaciale locale de l'impédance :

$$Z_{\text{interfaciale-locale}}(\omega) = \frac{\Delta E_2(\omega)}{\Delta I_{\text{local}}(\omega)} \quad (\text{II-25})$$

Ainsi, l'impédance locale (équation II-24) est liée à l'impédance interfaciale locale par l'expression suivante :

$$Z_{\text{locale}}(\omega) = Z_{\text{interfaciale-locale}}(\omega) + Z_{\text{ohmique-locale}}(\omega) \quad (\text{II-26})$$

Pour réaliser ces mesures, l'appareillage utilisé (figure II-19) est constitué d'un potentiostat Sotalem couplé à un analyseur de fonction de transfert Solartron 1254 à quatre voies qui permet l'acquisition simultanée de l'impédance globale, de l'impédance locale et de l'impédance interfaciale locale en utilisant les quatre canaux de l'analyseur de fonction de transfert, ceci grâce au logiciel développé par H. Takenouti à l'UPR 15. Un amplificateur différentiel a été utilisé pour la mesure des signaux  $\Delta E_{\text{local}}$  et  $\Delta I_{\text{local}}$ . Le positionnement de la bi-électrode a été réalisé avec un système de platines motorisées "Newport" avec une précision mécanique sub-micrométrique qui permet de placer la bi-électrode au voisinage de la surface de l'électrode de travail. L'ensemble est piloté par un logiciel développé au laboratoire. Le principe de la mesure reste en tout point identique à ce qui a été exposé

précédemment. Les différences majeures qui existent entre les deux dispositifs de mesure sont :

- une bi-électrode plus petite
- une vraie mesure locale
- un système évolutif car complètement développé au laboratoire
- l'acquisition simultanée de mesures locales et globales

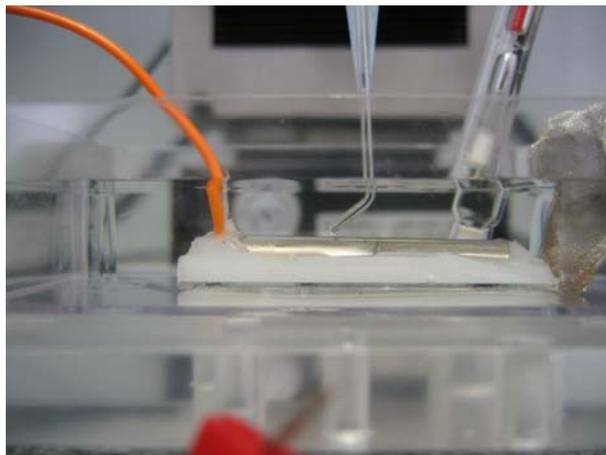
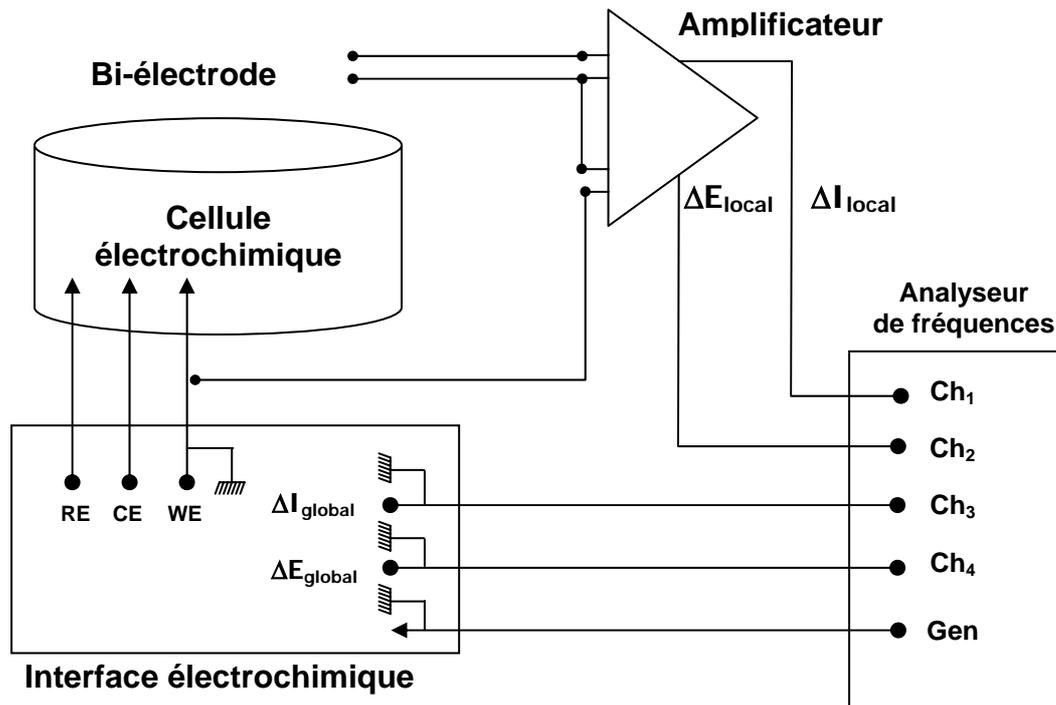


Figure II-19 : Dispositif développé à l'UPR 15 utilisé pour les mesures d'impédance locale

#### *II-1.3.3.1. Préparation d'une bi-électrode.*

La bi-électrode utilisée est constituée de deux fils de platine de diamètre plus fins que ceux de la bi-électrode commerciale, c'est-à-dire, 40  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces fils sont introduits dans un tube bi-capillaire qui a été préalablement mis sous forme de "L" (Figure II-19). Ensuite, nous avons introduit de la résine dans le capillaire afin de sceller les fils de platine et de n'utiliser que l'extrémité de chaque fil. La distance verticale entre les deux fils de platine est de 300  $\mu\text{m}$ . La figure II-20 montre la pointe de la bi-électrode avec les deux fils de platine de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'extrémité de l'électrode est ensuite polie avec du papier au carbure de silicium (P2400), suivi d'un rinçage dans de l'eau distillée.

Préalablement à toute expérience, il a été nécessaire de faire un dépôt de noir de platine sur l'extrémité de chaque fil. Ce dépôt a été réalisé par réduction d'une solution d'acide hexachloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  1 % -  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2$  0,01 %). Ce dépôt permet d'augmenter la surface de la pointe et ainsi de réduire son impédance par une augmentation de son volume comme cela a été mis en évidence pour la préparation de sonde pour la technique dite d'électrode vibrante (SVET) (Bayet, 1997).

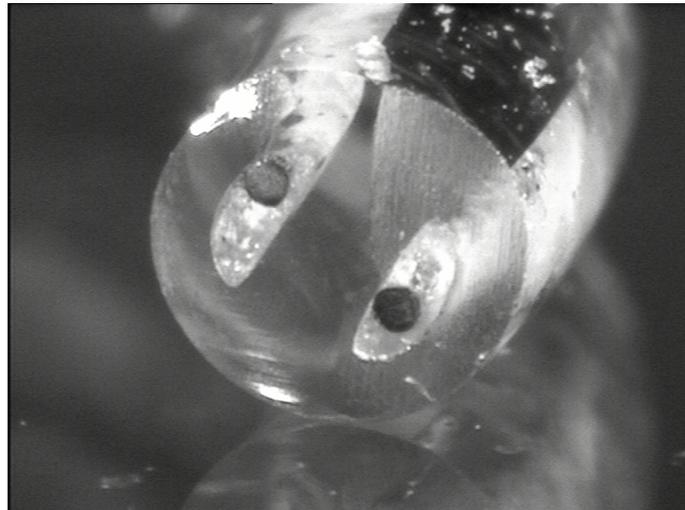


Figure II-20 : Photo de l'extrémité de la bi-électrode.

#### *II-1.3.3.2. Validation du montage développé à l'UPR 15.*

Afin de vérifier le bon fonctionnement du montage et de la bi-électrode développés dans ce travail pour faire des mesures d'impédance locale, nous avons réalisé quelques expériences avec des systèmes modèles.

Nous avons utilisé comme électrode substrat une électrode d'or de 5 mm de diamètre dont on a supposé la réactivité homogène sur toute sa surface. Le couple rédox utilisé est le système ferricyanure / ferrocyanure de potassium (10 mM) contenant KCl (1M) comme sel de fond. Deux types de mesures ont été réalisés. Dans une première étape, nous avons effectué des cartographies de l'impédance locale à fréquence fixe puis nous avons réalisé des diagrammes d'impédance sur un domaine de fréquences s'étalant de 65 kHz à 6,5 mHz en utilisant un signal de perturbation de 50 mV d'amplitude. Pour toutes ces expériences, l'électrode d'or a été polarisée au potentiel d'équilibre  $E_{eq} = 0,230$  V/ECS.

a) Mode fréquence fixe.

Sachant que la densité de courant est plus importante juste au dessus de la surface métallique, nous avons réalisé des cartographies en faisant varier la hauteur de la bi-électrode par rapport à la surface de l'électrode d'or (Figure II-21) à une fréquence fixe de 1 kHz.

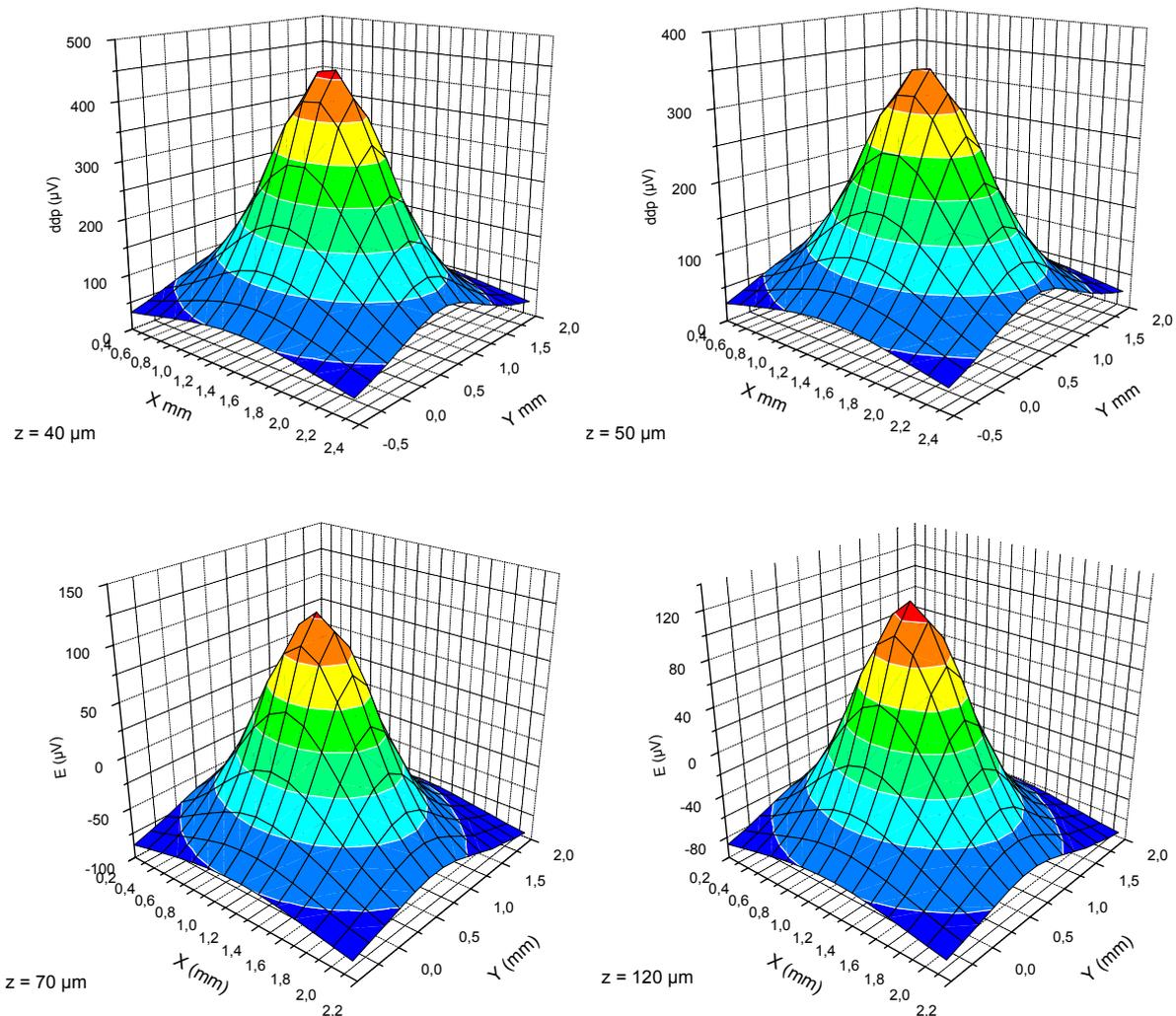


Figure II-22 : Cartographies d'une électrode d'or à différentes hauteurs.

La figure II-22 met bien en évidence que la différence de potentiel est plus importante lorsque la bi-électrode est positionnée proche de la surface métallique (environ 40  $\mu\text{m}$ ). Au contraire, lorsque la distance bi-électrode / surface métallique de l'électrode de travail devient importante, la différence de potentiel devient de plus en plus petite.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de l'amplitude de la perturbation afin d'obtenir une meilleure résolution. Ainsi, la figure II-23 illustre les résultats obtenus à travers différentes cartographies réalisées pour différentes valeurs d'amplitude de la perturbation. Ces résultats mettent en évidence que la meilleure résolution est obtenue pour la plus forte amplitude de perturbation.

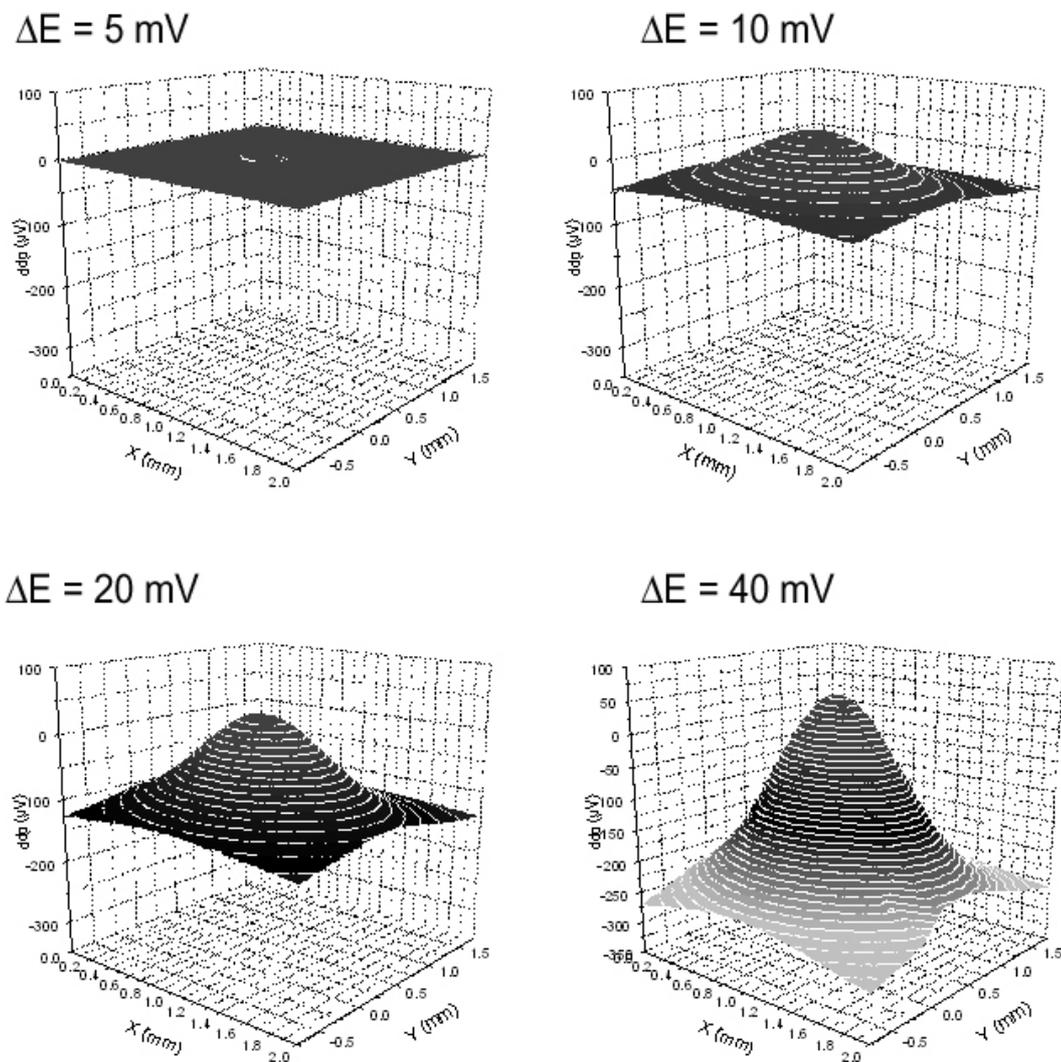


Figure II-23 : Cartographies d'une électrode d'or pour différentes amplitudes de perturbation.

*b) Mode balayage en fréquences.*

Nous avons également obtenu des diagrammes d'impédance locale à l'aide de la bi-électrode. La figure II-24 montre les diagrammes d'impédance d'une électrode d'or immergée dans une solution ferricyanure / ferrocyanure de potassium (10 mM) contenant KCl (1M). Bien que nous ayons fait plusieurs mesures en différents points au dessus de la surface de l'électrode d'or, nous ne présentons ici qu'un seul diagramme car cette électrode montre une réactivité homogène, et tous les diagrammes obtenus sont identiques. La figure II-24a montre le diagramme d'impédance locale, et pour comparaison, le diagramme correspondant à l'impédance globale et enregistré simultanément à la mesure locale, est présenté sur la figure II-24 b.

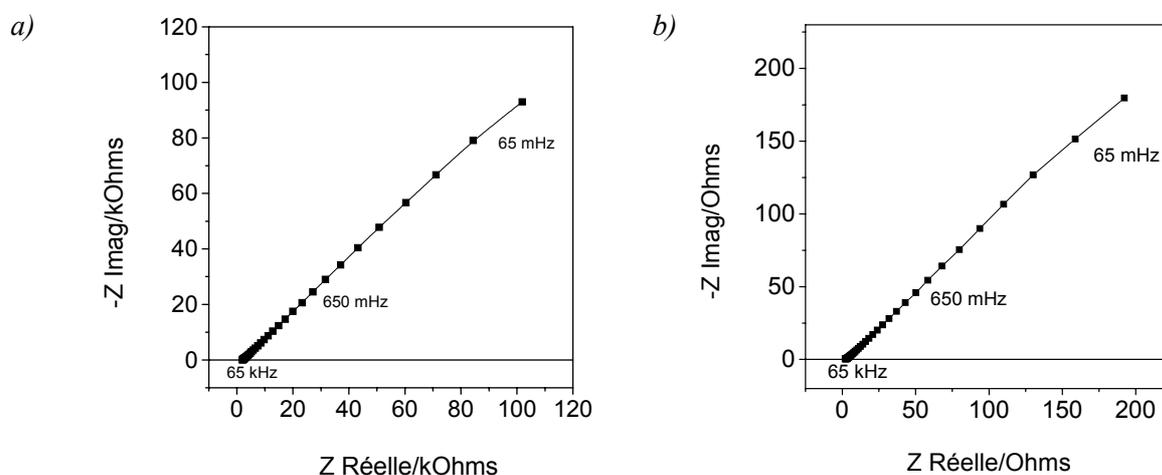


Figure II-24 : Mesures de spectroscopie d'impédance sur une électrode d'or immergé dans une solution ferricyanure / ferrocyanure de potassium (10 mM) contenant KCl (1M).  
a) : Diagramme d'impédance locale et b) diagramme d'impédance globale.

Ces deux diagrammes présentent une allure très semblable permettant de conclure qu'ils représentent le même phénomène. Par rapport à la bi-électrode commerciale, l'utilisation de la bi-électrode développée au laboratoire a permis de mesurer correctement la partie basse fréquence (65 mHz). On peut également remarquer que l'impédance locale est beaucoup plus grande (de l'ordre de kOhms) que celle de l'impédance globale, ce qui est en accord avec la taille des dispositifs de mesure.

En conclusion, le dispositif développé au laboratoire permet de réaliser des mesures d'impédance avec une résolution de l'ordre du diamètre des fils utilisés pour fabriquer les bi-électrodes. Il permet en outre de réaliser des mesures basses fréquences et d'enregistrer

simultanément le comportement global et local de l'échantillon analysé. Enfin, par comparaison avec le dispositif commercial, il est possible de réaliser une vraie mesure locale.

#### II-1.3.4. Le microscope électrochimique à balayage.

La microscopie électrochimique à balayage (SECM) consiste à utiliser une ultramicroélectrode, (UME, c'est-à-dire, une électrode dont au moins l'une des dimensions est micrométrique) que l'on peut polariser et déplacer au dessus d'une surface conductrice ou isolante (Bard *et al.*, 1995). L'échantillon pouvant être polarisé indépendamment de la sonde, le microscope électrochimique nécessite l'utilisation d'un bipotentiostat. Cette technique permet d'obtenir des informations d'une part, sur la réactivité de la surface métallique et d'autre part, sur la topographie de la surface balayée. Ainsi, en utilisant un couple redox médiateur et en appliquant aux deux électrodes (la microélectrode et le substrat) des potentiels judicieusement choisis, il est alors possible d'obtenir des informations sur la réactivité locale de la surface. Nous nous sommes intéressés au SECM car la résolution spatiale d'une telle technique dépend principalement de la taille de l'UME utilisée et de la distance sonde - substrat. D'une manière générale, la résolution obtenue est de l'ordre du rayon de l'UME utilisé.

Parmi les différentes variantes de cette technique, le mode "feedback" est le plus couramment utilisé (Figure II-25). Ce mode consiste en présence d'un médiateur rédox dans la solution électrolytique, à appliquer un potentiel à l'UME tel que le courant qui la traverse soit égal au courant stationnaire limite du plateau de diffusion (loin de tout substrat). Le courant est alors donné par :

$$i_{T\infty} = 4nFDCa \quad (\text{II-27})$$

où  $a$  le rayon du fil de la sonde.

Lorsqu'on approche l'UME au voisinage d'un substrat, le courant  $i_T$  de cette sonde est alors fonction de la nature du substrat et de la distance qui les sépare.

En mode "negative feedback", la sonde est positionnée au voisinage d'un substrat isolant. Plus la microélectrode est proche du substrat, plus la diffusion est gênée ce qui se caractérise par une diminution du courant traversant l'UME. Le courant n'étant fonction que de cette distance, il est alors facile de la réguler pour faire de l'imagerie électrochimique et obtenir une topographie de l'interface à distance constante. En mode "positive feedback", le substrat analysé est un conducteur électronique. L'espèce générée à l'UME peut alors diffuser jusqu'au

substrat pour y subir la réaction inverse ce qui se traduit par une augmentation du courant lorsque la distance UME / substrat diminue.

Le montage SECM utilisé dans ce travail est un appareillage développé au laboratoire (Figure II-26). Il est composé d'un système de positionnement motorisé selon les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  (VP-25XA, Newport) piloté par contrôleur avec un encodeur optique (ESP300, Newport) permettant d'avoir une résolution de 100 nm sur chacun des trois axes. Les mesures électrochimiques sont réalisées par un bipotentiostat (développé et réalisé au laboratoire) couplé à un convertisseur courant-tension bas-bruit (Femto DLPCA200, BFI Optilas) avec un gain variable ( $10^3$ - $10^{11}$  V/A) et une grande bande passante (jusqu'à 500 kHz).

Un premier positionnement approximatif de l'UME est réalisé au moyen d'un microscope optique de type mono zoom (Nachet) couplé à une camera numérique CCD (Sony, Nachet).

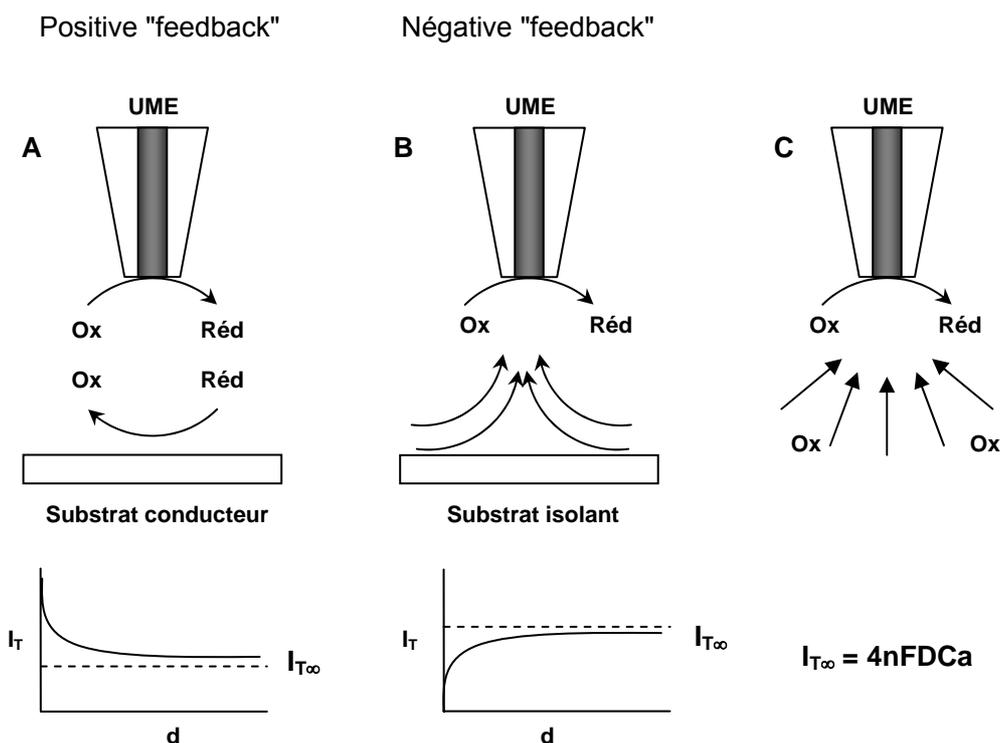


Figure II-25 : Principe du SECM en mode positive feedback (a) ; en mode negative feedback (b) ; microélectrode loin du substrat (c).

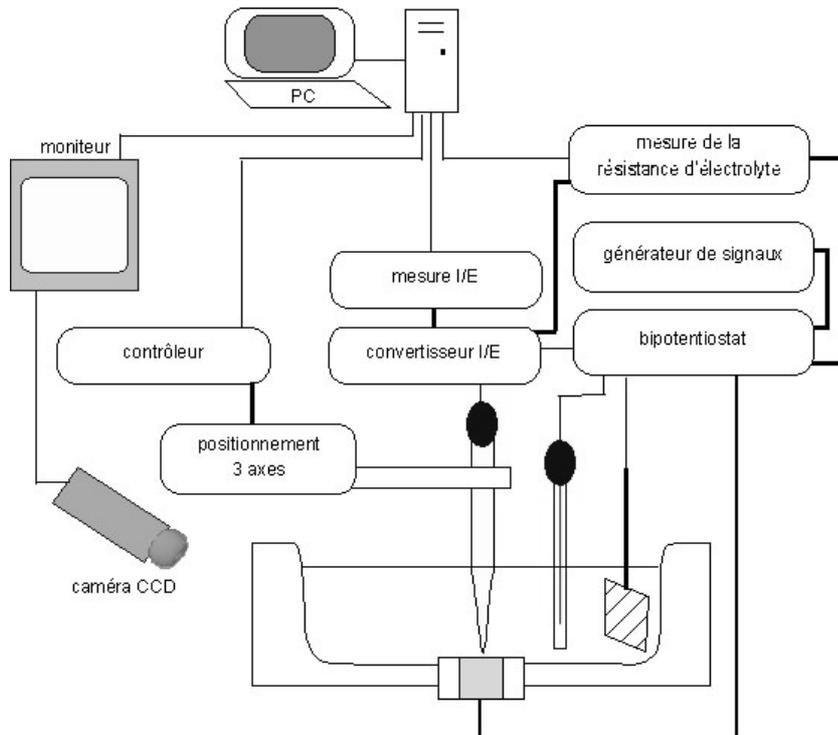


Figure II-26 : *Microscope électrochimique développé au laboratoire*

L'ensemble du dispositif expérimental est piloté par un logiciel développé au laboratoire.

Une des caractéristiques de ce montage est que l'on peut également faire de l'imagerie électrochimique à partir des variations de la résistance d'électrolyte, et ce en présence ou non d'une réaction faradique sur la sonde (Gabrielli *et al.*, 2004). Ces mesures de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) en haute fréquence sont réalisées avec un circuit analogique similaire à celui développé par Huet (Gabrielli *et al.*, 1991). Une tension sinusoïdale (de fréquence comprise entre 75 et 150 kHz avec une amplitude de 10 à 50 mV crête à crête) est ajoutée à la tension continue. Le courant total traversant l'UME est alors donné par :

$$I(t) = I_{HF}(t) + I_{dc} \quad (\text{II-28})$$

où  $I_{HF}(t)$  et  $I_{dc}$  représentent les composantes alternative et continue du courant. Pour la mesure de  $R_e$ , la composante continue est supprimée à l'aide d'un filtre RC passe-haut. Le signal est ensuite amplifié, filtré par un passe-haut pour éliminer les fluctuations résiduelles du courant, de nouveau amplifié avant d'être redressé par une diode puis filtré par un filtre passe-bas. Ce dernier joue le rôle d'intégrateur. La tension de sortie du montage est alors proportionnelle à l'amplitude de  $I_{HF}(t)$ , c'est-à-dire inversement proportionnelle au module  $Mod(Z_{HF})$  de l'impédance électrochimique :

$$V_{Re} = \frac{-b_1}{Mod(Z_{HF})} + b_2 \quad (\text{II-29})$$

$b_1$  et  $b_2$  étant des constantes déterminées par une calibration sur une boîte de résistances à la place de la cellule électrochimique.

## II-2. Electrodes et protocoles expérimentaux.

### II-2.1. Electrodes de travail.

Le magnésium pur ainsi qu'un alliage de magnésium (AZ91) produit par deux technologies (diecasting et thixocasting) ont été utilisés comme électrodes de travail. Ces échantillons ont été mis sous forme de barreaux cylindriques de 1 cm de diamètre et la partie latérale a été recouverte d'une couche de peinture par cataphorèse (Figure II-27). Les cylindres ont ensuite été enrobés dans une résine époxy permettant d'avoir une surface plane bien contrôlée de  $0,785 \text{ cm}^2$ . Pour chaque expérience, les électrodes de travail ont été polies au papier SiC jusqu'au (P 2400) puis à l'alumine  $1 \mu\text{m}$  jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Elles ont ensuite été rincées dans de l'eau distillée dans un bain à ultrasons pendant 1 mn environ.

Pour les mesures d'impédance locale, les électrodes de travail (*Mg* et les alliages AZ91) ont été utilisées sans rotation face vers le haut.

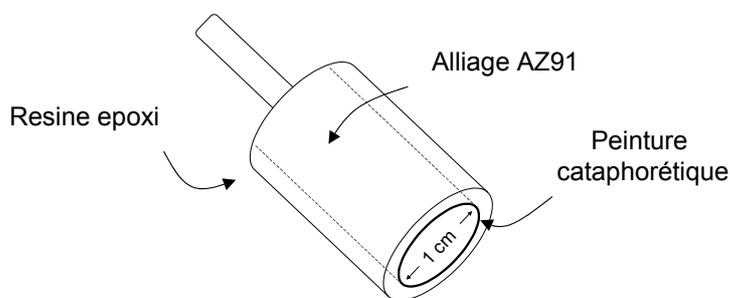


Figure II-27 : Schéma des électrodes de travail.

### II-2.2. Electrodes de référence.

Selon la solution électrolytique d'étude, deux électrodes de références ont été utilisées ; une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS), et une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (ESS).

### **II-2.3. Contre électrode.**

Une grille de platine de grande surface a été utilisée en tant que contre-électrode pour toutes les mesures électrochimiques.

### **II-2.4. Solutions électrolytiques.**

Les électrodes de travail ont été étudiées dans deux solutions ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$  à une concentration de 0,5 M. Le pH de ces solutions a été modifié de pH 4 à pH 12 en ajoutant soit  $\text{NaOH}$  soit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HCl}$  0,5 M pour la solution  $\text{NaCl}$ .

Une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM sans modification du pH a été utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique locale.

## **II-3. Le microscope électronique à balayage.**

Les analyses microstructurales de la surface des électrodes de travail ont été faites à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), LEICA STEREOSCAN 440 piloté par le logiciel LEO. Ce dernier est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) de type Princeton-Gamma Tech qui permet l'analyse par rayons X des divers éléments présents dans les échantillons.

### **II-3.1. Principe** (Goldstein, 2002).

Ce microscope permet l'observation de la morphologie de la surface avec une profondeur plus importante qu'un microscope optique. Le principe du MEB consiste à explorer une surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran dont le balayage est synchronisé avec celui de faisceau incident (Figure II-28).

Le microscope utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau, des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés sont recueillis sélectivement par des détecteurs. Les électrons secondaires mettent en évidence la morphologie de la surface. Le contraste d'une image obtenue par des électrons secondaires est dû principalement au relief de l'échantillon, mais on peut également observer un contraste dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

Les électrons rétrodiffusés sont ceux qui pénètrent dans l'échantillon et qui peuvent revenir sur la surface. Ce type d'électrons met en évidence la répartition des phases aussi bien que les reliefs avec un contraste renforcé. Selon le détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés

permettent d'obtenir une image soit en mode topographie (contraste en fonction du relief) soit en mode composition (contraste en fonction du numéro atomique).

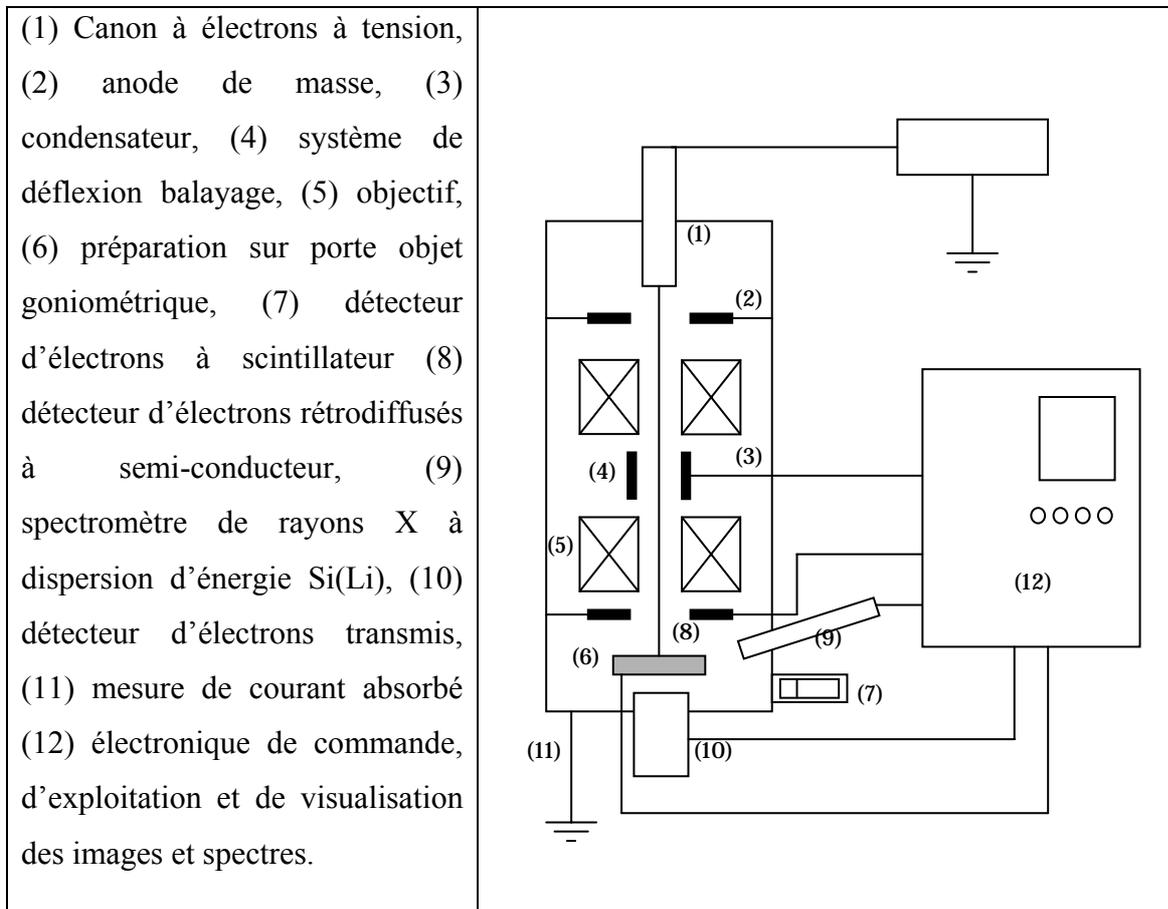


Figure II-28 : Schéma du principe de microscope électronique à balayage.

### II-3.2. Analyse EDS.

En plus de l'observation de la morphologie de la surface, le MEB peut également être utilisé pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon grâce aux analyses en rayons X (par spectrométrie de rayons à sélection en énergie). Ce type d'analyse permet également l'obtention d'une cartographie de la répartition des éléments.

Dans cette étude, le MEB a été utilisé pour observer la morphologie de la surface du magnésium pur ainsi que la microstructure des alliages de magnésium. Des analyses EDS sur le magnésium pur ont été faites pour déterminer le type et la quantité des impuretés présentes dans ce métal. Sur les alliages de magnésium, ces analyses ont été utilisées pour déterminer le nombre de phases et leur composition respective.

Préalablement à l'analyse au microscope électronique, l'échantillon diecasting a été plongé dans une solution d'attaque pour révéler sa microstructure cristalline (50 ml éthylène glycol, 1 ml HNO<sub>3</sub>, 20 ml acide acétique glacial et 17 ml de l'eau distillée).

## *Chapitre III*

---

### *Etude de la corrosion du magnésium pur et de l'AZ91 en fonction de l'électrolyte*

L'objectif de ce chapitre est de comprendre les mécanismes réactionnels cathodiques et anodiques du magnésium et l'alliage AZ91 en fonction de l'électrolyte.

### III-1. Les alliages AZ91 diecasting et thixocasting.

#### III-1.1. Caractérisation microstructural des alliages AZ91.

Les alliages de magnésium nommés "AZ91" ont une composition globale nominale de 90 % en poids de magnésium et le 10 % restant étant de l'aluminium et du zinc dans une proportion de 9 : 1 (en masse) respectivement. Les analyses EDS nous ont permis de vérifier que la composition chimique globale de cet alliage (Tableau 3.1) est en bon accord avec la littérature (Polmear, 1999). Il est à noter que dans cet alliage, la quantité de fer, de manganèse et de cuivre est au dessous de la limite de tolérance de 50 ppm, d'après les résultats expérimentaux de Hanawalt *et al.*, 1942.

Tableau 3.1 : Composition globale des alliages AZ91 (% poids).

Métal	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni
AZ91 Diecasting	Base	8,8	0,65	0,21	-	0,005	0,0007	0,0002
AZ91 Thixocasting	Base	8,8	0,65	0,25	-	0,0045	0,0004	0,0007

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la microstructure sur les processus de corrosion de deux alliages de magnésium AZ91 produits par les deux technologies différentes : « diecasting et thixocasting » qui provoquent deux microstructures différentes comme cela a été signalé dans le chapitre précédent. La figure III-1a présente la microstructure d'un alliage AZ91 élaboré par la technologie diecasting et la figure III-1b celle correspondant à la technologie thixocasting.

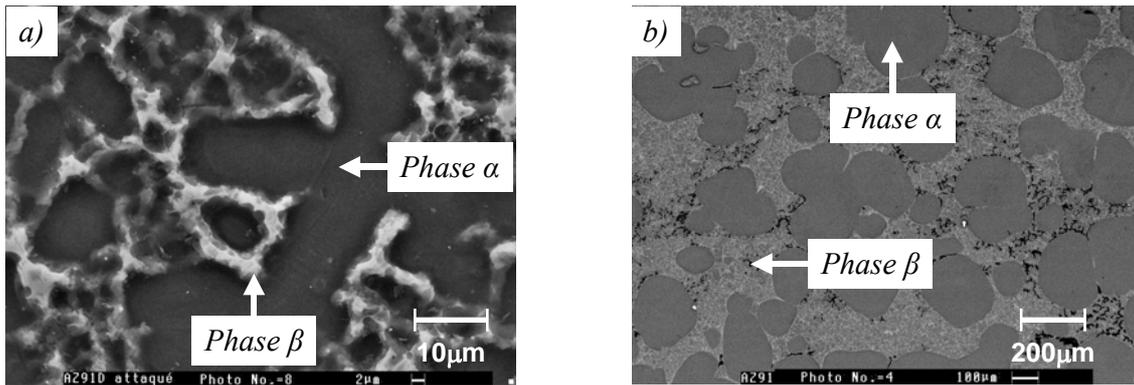


Figure III-1 : Microstructure de l'AZ91 élaboré par  
a) diecasting b) thixocasting.

Les principales différences entre les deux microstructures de la figure III-1 sont la taille de grain, le nombre de phases et le type de la microstructure. La figure III-1a révèle une microstructure dendritique fine de l'ordre d'une dizaine de micromètres pour l'alliage diecasting. Cette microstructure est constituée de deux phases, une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$ . Mathieu *et al.*, 2002 reportent que la même microstructure est constituée de trois phases ; une phase  $\alpha$ , une seconde phase  $\beta$  et entre ces phases une troisième phase appelée eutectique  $\alpha$ . Cette phase est caractérisée par une teneur en aluminium plus importante que la phase  $\alpha$  mais moins importante que la phase  $\beta$ . Dans notre étude, nous avons considéré la microstructure de la figure III-1a comme étant "bi-phasée" parce que la taille de la phase "eutectique" est inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et le pourcentage de la surface est inférieur à 10 %.

La figure III-1b montre également la présence de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  sur la microstructure de l'alliage AZ91 thixofomé mais sous forme de gros globules d'environ 100  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire, dix fois plus grands que les grains de l'alliage diecasting. Cet aspect globulaire de la microstructure est dû à l'étape de cisaillement du mélange qui casse la microstructure dendritique de diecasting (Pluchon *et al.*, 1995).

Le Tableau 3.2 donne la composition chimique de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$ . On peut remarquer que la principale différence entre ces phases est la teneur en aluminium (plus importante dans la phase  $\beta$ ) qui provoque une différence de potentiel sur la surface. On signale également, que la teneur en aluminium est plus importante sur l'alliage thixofomé. Lunder *et al.*, 1989, signalent qu'une augmentation d'aluminium dans la phase  $\beta$  provoque une amélioration de la résistance à la corrosion.

Tableau 3.2 : Composition de la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  présentes dans un alliage AZ91

<b>Diecasting</b> (% poids)				
Phase	Mg	Al	Zn	Mn
$\alpha$	<b>96.62</b>	<b>3.04</b>	0.30	0.04
$\beta$	<b>69.68</b>	<b>27.43</b>	2.69	0.21
<b>Thixocasting</b> (% poids)				
$\alpha$	<b>96.24</b>	<b>3.39</b>	0.25	0.13
$\beta$	<b>60.70</b>	<b>34.67</b>	4.52	0.12

Ballerini *et al.*, 2005, rapportent que si l'AZ91 présente une microstructure fine il y aura une meilleure résistance à la corrosion par rapport à une microstructure de taille plus importante. Ceci est dû à l'importante teneur en aluminium de la phase  $\beta$  qui reste sur la surface après le processus de corrosion. Dans cette étude l'alliage diecasting est caractérisé par une microstructure fine, en revanche, la teneur plus importante en aluminium a été observée sur l'alliage thixoformé.

D'après notre étude bibliographique, les particules intermétalliques  $Mg_5Al_8$ ,  $AlMnFe$ ,  $Al_3Fe$ ,  $\eta-Al_8Mn_5$  réagissent comme sites cathodiques par rapport à la matrice du magnésium. Cependant, l'analyse de la surface à l'aide du MEB a montrée que la taille de ces particules est d'environ 2  $\mu m$ . C'est pour cela, que nous avons supposé que la contribution au phénomène de corrosion de ces particules est négligeable.

D'après Song *et al.*, 1998, la phase  $\beta$  peut jouer deux rôles : soit un rôle de barrière inhibitrice de la corrosion, soit un vecteur accélérateur de la corrosion, ceci étant fonction du rapport surfacique des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Si la phase  $\beta$  est plus grande que la phase  $\alpha$  elle peut ralentir la corrosion en jouant le rôle de barrière inhibitrice, au contraire, si la surface de la phase  $\beta$  est petite par rapport à la surface de la phase  $\alpha$ , la corrosion galvanique est favorisée. C'est pour cela, que nous avons mesuré à l'aide du MEB le rapport surfacique des phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur la microstructure de l'AZ91. Cette analyse réalisée sur une surface de 1  $mm^2$  (Tableau 3.3) montre que la surface de la phase  $\alpha$  est plus importante que celle de la phase  $\beta$ , pour le diecasting comme pour le thixocasting.

Tableau 3.3 : Pourcentage de la surface correspondant à la phase  $\alpha$  et  $\beta$  de l'AZ91.

Phase	Diecasting (% surface moyenne)	Thixocasting (% surface moyenne)
$\alpha$	65	55
$\beta$	35	45

Il est à noter qu'il a fallu préalablement immerger l'alliage diecasting dans une solution (50 ml d'éthylène, 1 ml HNO<sub>3</sub>, 20 ml d'acide acétique glacial et 17 ml de l'eau distillée) pour révéler la structure cristalline. Ceci est dû à la fine microstructure de l'alliage qui rend difficile l'observation au MEB. La figure III-2a montre une image en électrons secondaires de cet alliage et la figure II-2b montre la même image en mode topographique mettant en évidence la dissolution préférentielle de la phase  $\alpha$  par rapport à la phase  $\beta$ .

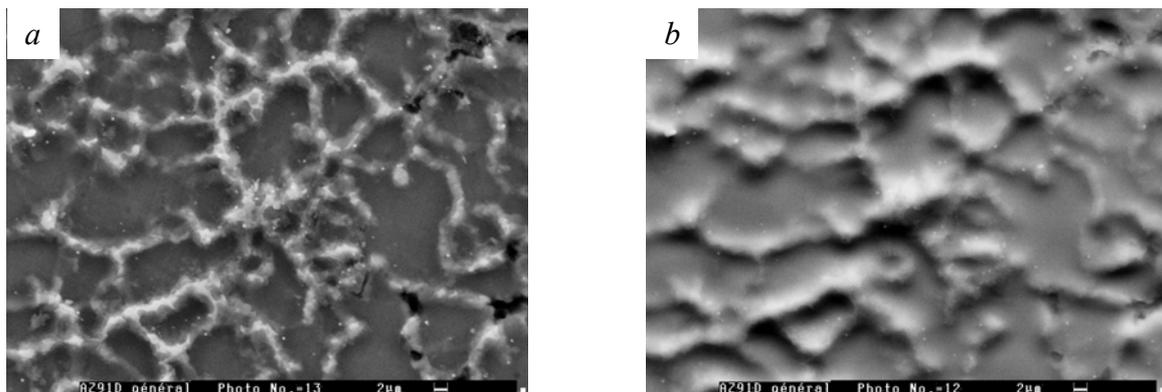


Figure III-2 : Dissolution préférentielle de la phase  $\alpha$  par rapport à la phase  $\beta$  sur un alliage AZ91 produit par diecasting.

### III-1.2. Caractérisation électrochimique avec une solution $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### III-1.2.1. Chronopotentiométrie à courant nul.

Les figures III-3 a) et b) montrent la variation du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour les alliages diecasting et thixocasting respectivement dans l'intervalle de pH allant de 4 à 12. A partir de ces résultats expérimentaux on constate que l'AZ91 montre une cinétique de stabilisation lente et que dans l'intervalle du pH étudié, la valeur du  $E_{corr}$  est comprise entre -1,8 V/ESS et -2,0 V/ESS ce qui est en bon accord avec les résultats de la littérature (Baril, 2001).

La modification du pH de la solution n'a pas une influence importante sur la valeur du  $E_{corr}$ . Ceci est expliqué en prenant en compte que le pH initial de quelques solutions (4, 6, 8 et 10) est déplacé à une valeur finale d'environ  $10,5 \pm 0,5$ . Cette valeur du pH finale reste constante en fonction du temps d'immersion. Prenant en compte le diagramme de Pourbaix du système magnésium-eau (Figure I-1 du chapitre I), ceci suggère la formation d'une couche d'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sur la surface des alliages qui empêche la dissolution anodique du métal. Il est à noter que le composé  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est thermodynamiquement la forme la plus stable en présence d'eau qui n'est formée qu'à pH alcalin autour de 11.

A potentiel libre, les réactions anodiques et cathodiques diminuent en fonction du temps d'immersion conduisant à la formation d'un film protecteur sur la surface métallique qui voit son épaisseur augmenter. Ceci a été corroboré par Baril, 2001, au cours de sa thèse. En revanche, la majorité des études concernant la corrosion du magnésium et ses alliages sont reportées au bout de 3 heures.

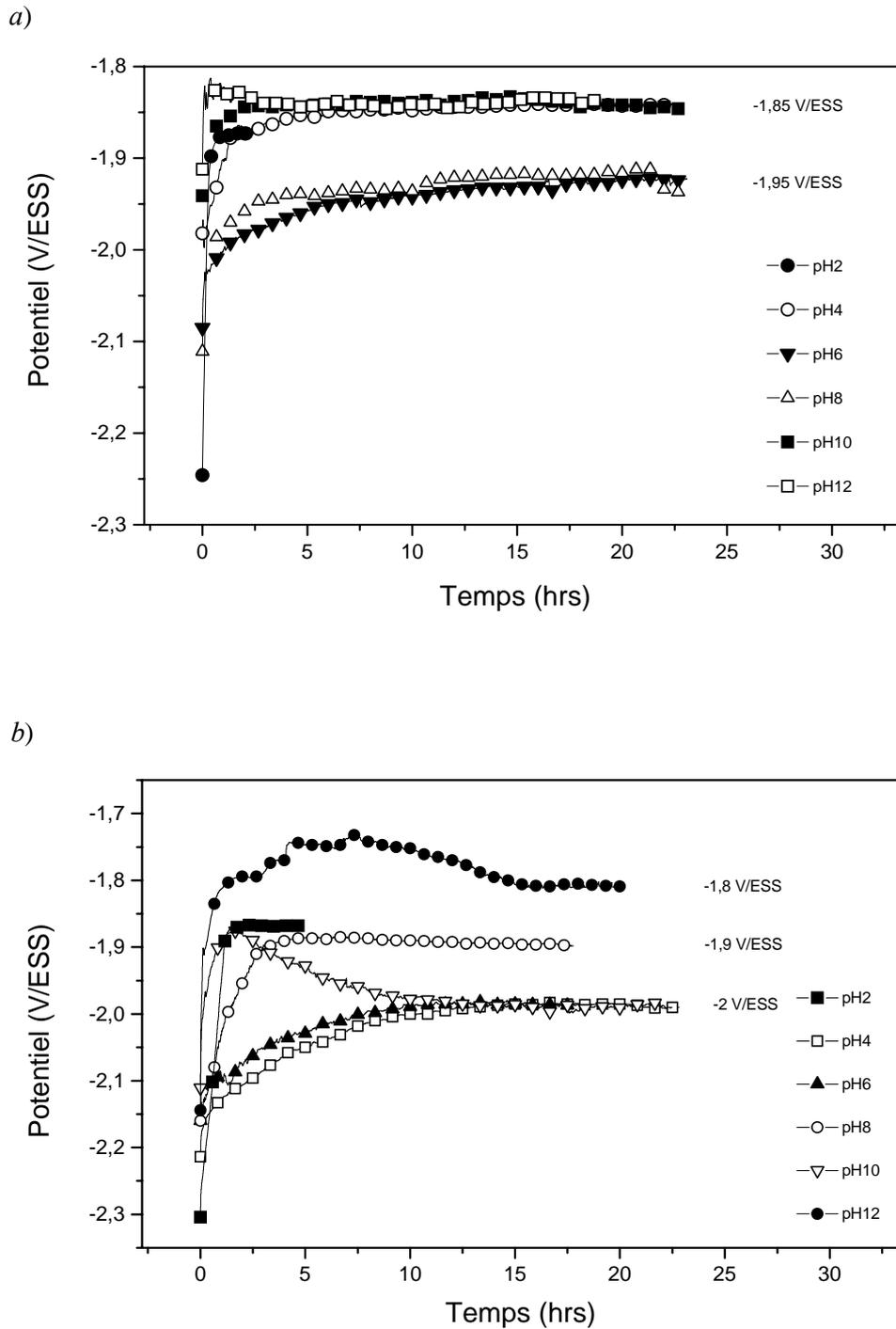


Figure III-3 : Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'alliage a) diecasting et b) thixocasting dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour différentes valeurs de pH.

### III-1.2.2. Voltamétrie ou courbes courant/tension en présence des ions sulfate.

Les figures III-4 a) et b) montrent les courbes courant/tension de l'AZ91 (diecasting et thixocasting respectivement) tracées après 11 heures d'immersion. Ces courbes ont été tracées en appliquant un potentiel anodique à partir du potentiel de corrosion, puis un potentiel cathodique à partir du potentiel de corrosion et en enregistrant le courant respectif point par point dans les deux cas.

#### III-1.2.2.1. Comportement cathodique des alliages AZ91.

Dans l'intervalle de pH étudié, les courbes cathodiques de la figure III-4 présentent une allure identique. Ces courbes montrent une pente de Tafel de l'ordre de  $230 \pm 20$  mV/décade et  $160 \pm 40$  mV/décade pour le diecasting et le thixocasting respectivement. Beldjoudi *et al.*, 1993, reportent que la désaération de l'électrolyte n'a pas d'influence sur la valeur de la pente cathodique et signale également que la réaction de réduction d'oxygène (équation 3.1) ne contribue pas significativement au processus cathodique mis en jeu.



Les pentes de Tafel montrent que la réaction cathodique (la réduction de l'eau) se déroule plus facilement sur la surface de la phase  $\beta$  de l'alliage thixocasting que sur la surface de la phase  $\beta$  de l'alliage diecasting. L'amplitude de la réaction cathodique dépend de la conductivité de la surface (laquelle est contrôlée par la formation d'oxyde ou d'hydroxyde en fonction de la composition du substrat) mais également de la taille de la surface cathodique. Song *et al.*, 1998, signalent que le film sur la phase  $\beta$  réagit comme un semi conducteur. Ceci implique que sur cette surface un proton peut facilement obtenir un électron pour produire hydrogène gazeux ( $\text{H}_2 \uparrow$ ). Inversement, le film développé sur la surface  $\alpha$  n'est pas un conducteur électrique donc il est plus difficile qu'un proton prenne un électron pour produire  $\text{H}_2 \uparrow$  sur cette surface.

Sous polarisation cathodique on peut supposer d'une part, la présence d'un film homogène sur toute la surface et d'autre part, que la réaction anodique sur la surface de la phase  $\alpha$  est négligeable, ainsi, le courant cathodique global est représenté par l'équation 3.2 :

$$I = -f I_{cp\beta} - (1-f)I_{cp\alpha} \quad (3.2)$$

Où  $f$  représente la fraction de la phase  $\beta$ ,  $I_{cp\beta}$  correspond à la vitesse de la réaction d'évolution d'hydrogène sur la surface de la phase  $\beta$  et  $I_{cp\alpha}$  est la densité du courant de la réaction cathodique sur la surface de la phase  $\alpha$ .

Ces résultats sont cohérents avec la microstructure présentée sur la figure III-1 des alliages de magnésium. La microstructure de l'alliage diecasting montre que la surface de la phase  $\beta$  est plus fine que celle de l'alliage thixocasting, ainsi, le blocage de la réaction cathodique sur phase  $\beta$  est plus facile sur le diecasting.

#### III-1.2.2.2. Comportement anodique des alliages AZ91.

Les courbes anodiques de la figure III-4 a) et b) montrent systématiquement un point d'inflexion qui ne permet pas la détermination de la pente de Tafel. D'après l'étude sur le magnésium pur publiée par Lopez-Buisan, 2001 (présentée dans le chapitre I), ce point correspond à la transition entre les deux cinétiques qui régissent la dissolution anodique du magnésium. En revanche, Anik *et al.*, 2006, reportent que les courbes courant / tension d'un alliage dont la composition chimique représente la phase  $\beta$  des alliages de magnésium AZ91 est caractérisée d'un palier de passivation. Dans ce travail nous expliquons ce point d'inflexion comme un changement de cinétique dû à la rupture du film qui passive le métal. La rupture du film permettra d'expliquer l'effet NDE (qui est également présent sur les alliages de magnésium) car dans ces conditions il y aura une dissolution anormale de magnésium et au même temps la réaction d'évolution d'hydrogène va augmenter.

D'après Anik *et al.*, 2006, le comportement des phases  $\alpha$  et  $\beta$  vis-à-vis de la corrosion est influencé par le pH de la solution. En revanche, les courbes anodiques de la figure III-4 ne montrent pas une influence importante. Ceci doit être expliqué en prenant en compte que durant le temps de stabilisation, le pH initial de la solution a été déplacé vers des valeurs alcalines, ceci a été nécessaire pour arriver à un état stationnaire permettant la formation d'une couche d'oxyde sur la surface métallique (Pourbaix, 1963). Il est à noter que l'AZ91 montre une meilleure résistance à la corrosion à pH 12.

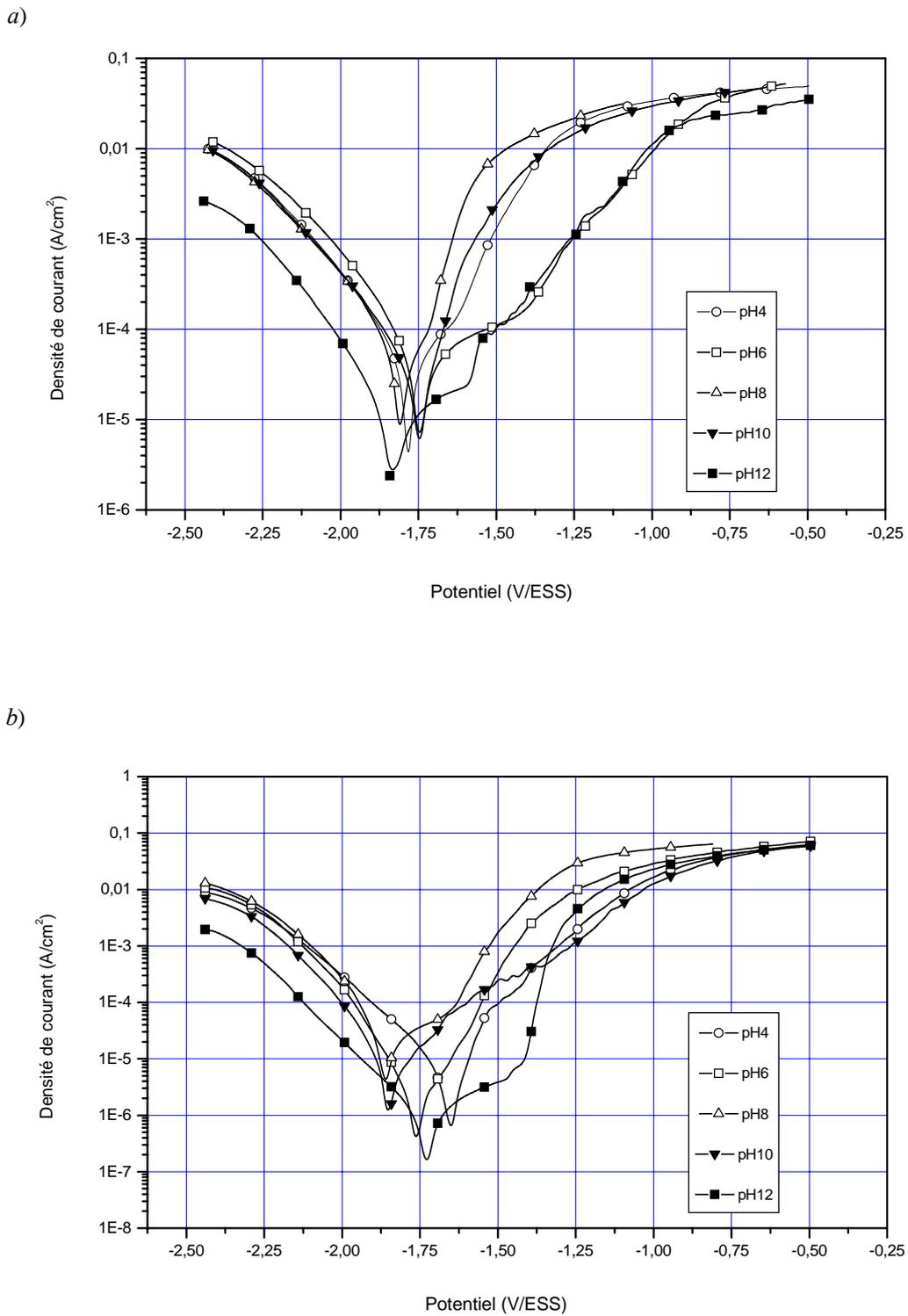


Figure III-4 : Courbes de polarisation potentiostatique pour a) le diecasting et b) le thixocasting obtenues en fonction du pH après 11 heures d'immersion dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

### III-1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique globale en présence des ions sulfate.

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet de séparer les mécanismes réactionnels d'un processus global. En revanche, peu de travaux concernent l'étude du magnésium et de ses alliages avec cette technique.

Bien que la microstructure du diecasting soit différente à celle du thixocasting les résultats expérimentaux obtenus par la technique de voltamétrie en fonction du pH ne montrent pas une différence importante entre ces métaux. En plus, cette technique ne met en évidence qu'une seule étape du mécanisme réactionnel, celle qui est la plus lente. Pour cela, nous avons décidé d'étudier le processus de corrosion du magnésium et ses alliages à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La figure III-5 montre les diagrammes d'impédance à  $E_{corr}$  du diecasting dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M sur un intervalle du pH allant de 4 à 12. Les diagrammes correspondants au thixocasting sont présentés sur la figure III-6 avec un agrandissement des diagrammes pour les pH compris entre 4 et 10. Ces diagrammes ont été obtenus après la stabilisation du potentiel de corrosion, c'est-à-dire après une quinzaine d'heures au potentiel de repos, ce qui permet d'avoir une partie basse fréquence des diagrammes bien définie.

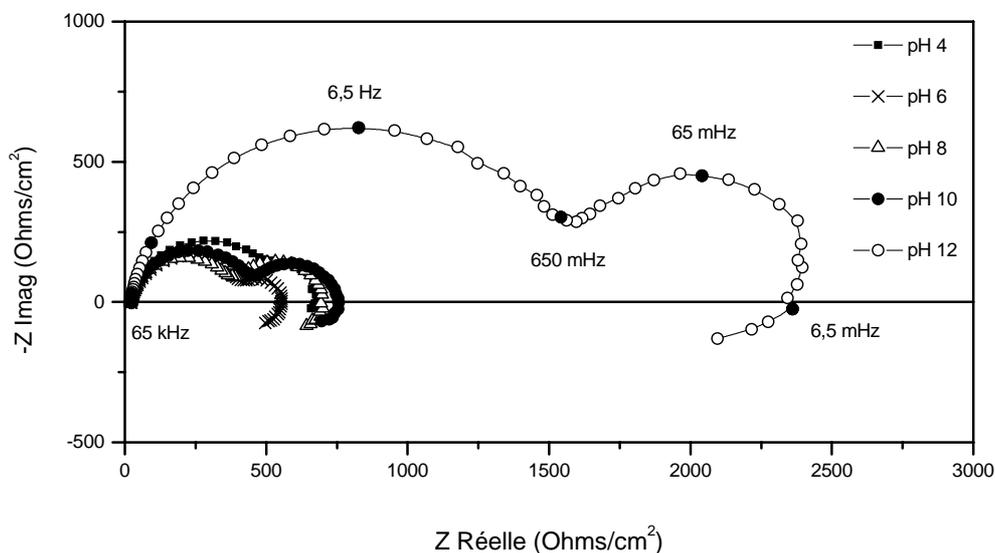
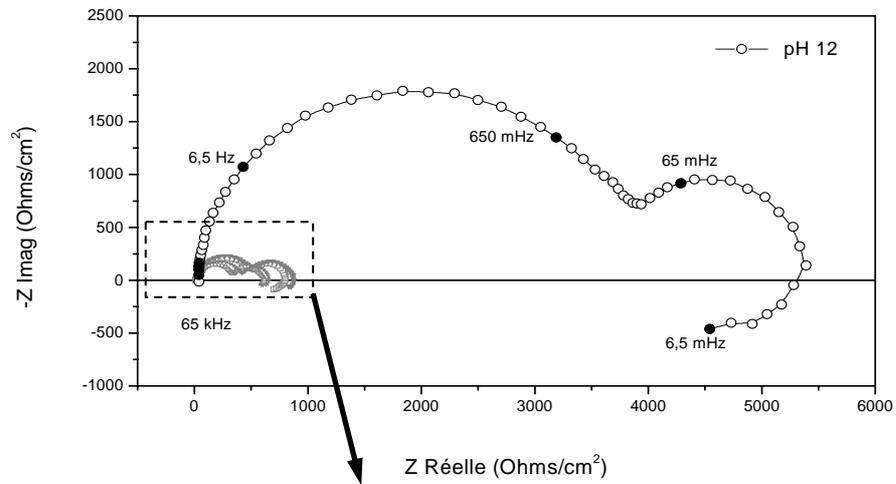


Figure III-5 : Diagrammes d'impédance de l'AZ91 (élaboré par diecasting) à  $E_{corr}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à différentes valeurs de pH.

Quoiqu'il en soit le pH de la solution, les diagrammes d'impédance présentés sur les figures III-5 et III-6 sont caractérisés par deux boucles capacitives et une boucle inductive qui apparaissent systématiquement sur tous les diagrammes mettant en évidence le même mécanisme réactionnel. La non variation de la forme des diagrammes en fonction du pH doit être expliquée en prenant en compte que durant le temps de stabilisation, le pH de la solution se déplace inévitablement vers une valeur autour de 11 à cause de la réaction d'évolution d'hydrogène. Pourtant, deux échelles peuvent être clairement distinguées : de pH 4 à pH 10 les diagrammes varient peu avec le pH tandis qu'à pH 12 l'impédance du système augmente notablement, aussi bien pour le diecasting que pour le thixocasting. Pour l'alliage diecasting, le diagramme d'impédance à pH 12 est environ 3 fois plus grand que les diagrammes compris entre pH 4 et pH 10. Les diagrammes correspondant à l'alliage thixocasting sont présentés sur la figure III-6. Il est à noter que le diagramme d'impédance à pH 12 est encore plus grand, c'est-à-dire, 10 fois plus grand que la moyenne des autres (de pH 4 à pH 10). Il faut remarquer que la taille de grain de thixocasting est 10 fois plus grande que celle de diecasting (100  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  respectivement).

La littérature montre que la forme des diagrammes d'impédance à  $E_{corr}$  des alliages de magnésium n'est affectée ni par la composition chimique de l'alliage ni par la concentration de l'électrolyte ou le type d'anions présents en solution. Ainsi, les diagrammes d'impédance de l'AZ91, l'AM50, (Baril, 2001), l'AZ61 (Kruger *et al.*, 1993), l'AZ21, l'AZ501 (Song *et al.*, 1998) et le WE43 (Zucchi *et al.*, 2006) présentent tous la même forme. Pébère *et al.*, 1990, reportent que les diagrammes d'impédance de magnésium pur (au potentiel de corrosion et sous polarisation anodique) dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M sont caractérisés par deux boucles capacitives et une inductive. Baril *et al.*, 2001 ont complété cette étude en signalant que ni la concentration ni le temps d'immersion affectent la forme des diagrammes de magnésium pur. Ceci suggère que la réponse principale des diagrammes d'impédance des alliages de magnésium est fortement influencée par la présence du magnésium.

a)



b)

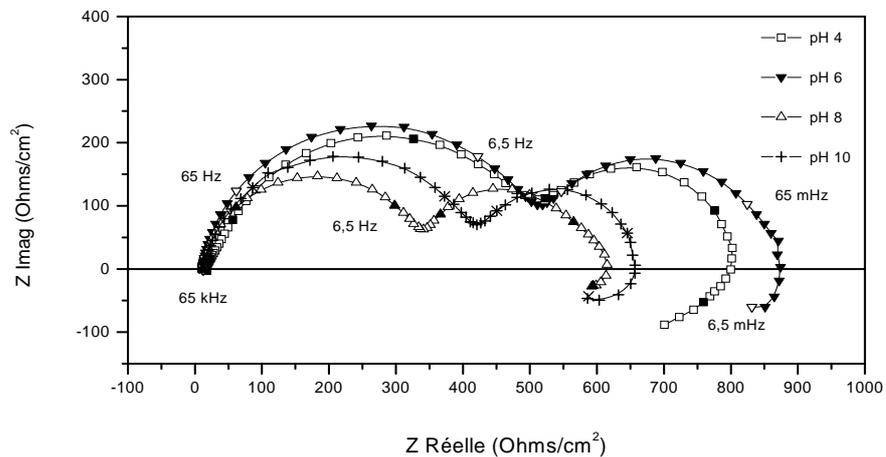


Figure III-6 : Diagrammes d'impédance de l'AZ91 (élaboré par thixocasting) à  $E_{corr}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M à différentes valeurs de pH.

*III-1.2.3.1. Analyse HF des diagrammes d'impédance en présence des ions sulfate.*

La partie haute fréquence des figures III-5 et III-6 a été analysée en traçant le log de la partie imaginaire en fonction du log de la fréquence (figure III-7). Puis nous avons déterminé la valeur de la capacité à l'aide de la formule de Brug *et al.*, 1984 (équation II-22 du chapitre II).

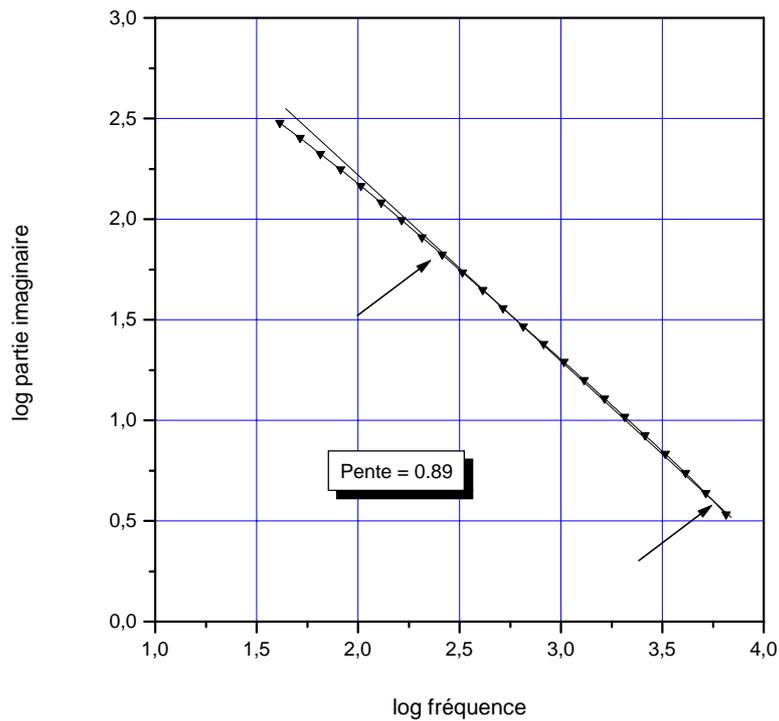


Figure III-7 : Calcul de la pente  $\alpha$  pour caractériser la capacité de la partie hautes fréquences.

La figure III-7 montre une droite de pente inférieure à un (0,89) pour le thixocasting à pH 6, le reste des valeurs de  $\alpha$  en fonction du pH sont présentées sur le Tableau 3.4 pour les deux alliages. Cette analyse met en évidence un comportement de type CPE pour le diecasting et le thixocasting dans le domaine des hautes fréquences allant d'environ 6 kHz à 300 Hz et pour toute la gamme de pH étudiée. L'origine du CPE sera discutée ultérieurement dans le chapitre IV consacré aux mesures locales.

Tableau 3.4 : Valeurs de  $\alpha$  pour le diecasting et le thixocasting en fonction du pH de la solution.

	pH de la solution				
	4	6	8	10	12
$\alpha$ Diecasting	0.790	0.792	0.842	0.842	0.896
$\alpha$ Thixocasting	0.692	0.890	0.886	0.913	0.907

La variation des valeurs de la capacité en fonction du pH est présentée sur la figure III-8a et la variation de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) est illustrée sur la figure III-8b. Il est à noter que la résistance  $R_{tc}$  a été déterminée en extrapolant un demi cercle de la première boucle capacitive.

La figure III-8a montre d'une part, une diminution de la capacité en fonction du pH et d'autre part, que les valeurs de capacité sont plus élevées pour le diecasting. Les valeurs de capacité en fonction du pH pour le thixocasting sont de l'ordre de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  et pourraient correspondre à une capacité de double couche. Pébère *et al.*, 1990 reportent des valeurs similaires de la capacité haute fréquence ( $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) pour le magnésium pur.

Compte tenu de nos résultats et des hypothèses de la littérature décrites dans le chapitre I, la capacité haute fréquence peut être attribuée soit à une capacité de double couche, soit à une capacité de film, soit encore à une combinaison des deux.

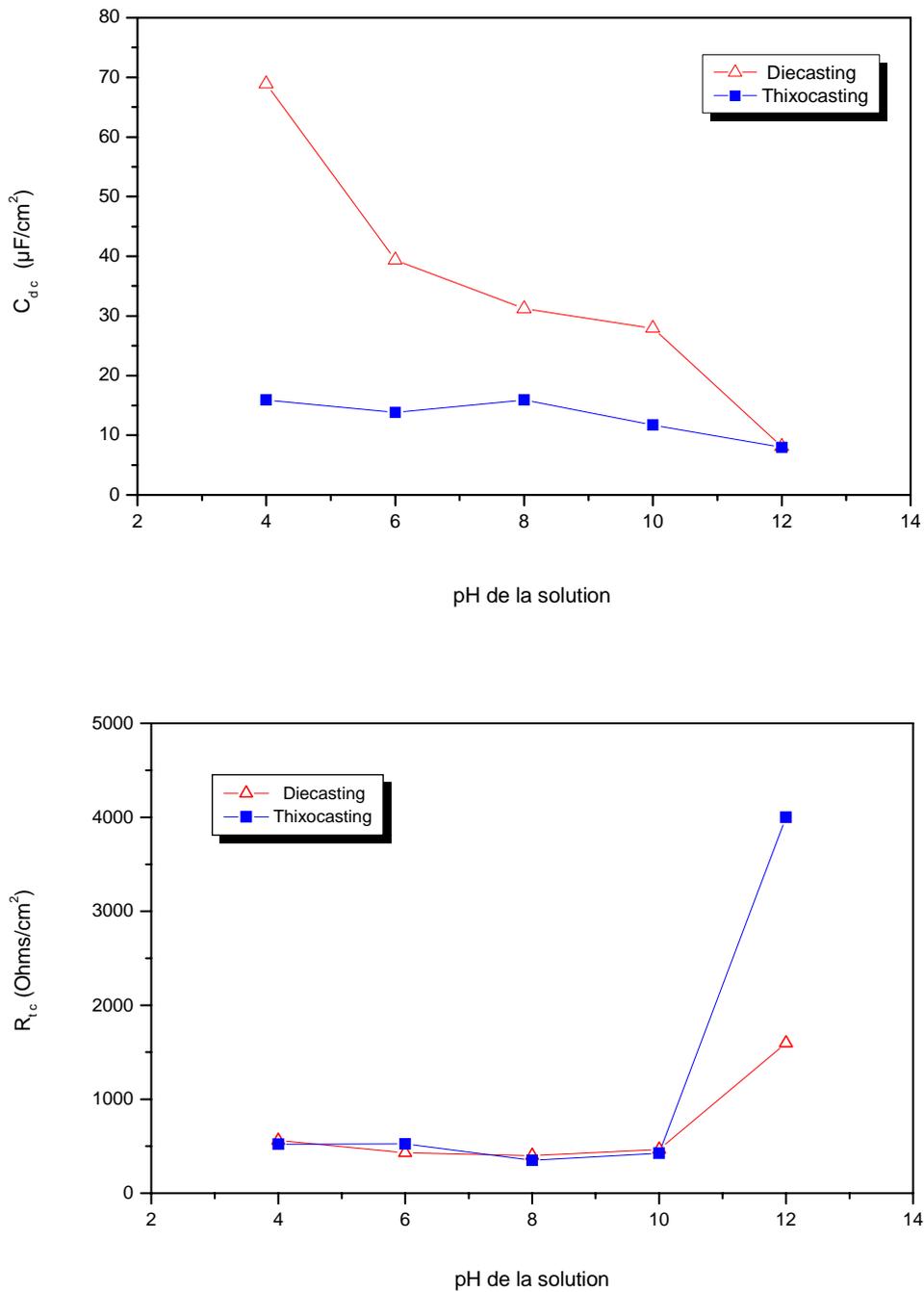


Figure III-8 : a) Variation de la capacité et b) variation de la résistance à hautes fréquences en fonction du pH de la solution.

La littérature reporte que la deuxième boucle qui apparaît sur les diagrammes d'impédance du magnésium et de ses alliages est due au transport de matière en phase solide. Pébère *et al.*, 1990, montrent que la vitesse de l'électrode tournante n'a pas d'influence sur les fréquences caractéristiques de la deuxième boucle capacitive et signalent qu'en fonction du temps

d'immersion cette boucle va augmenter en amplitude. En faisant l'hypothèse de l'existence d'un film d'hydroxyde  $Mg(OH)_2$  comme cela a été reporté par Nordlien *et al.*, 1996 et 1997, nous attribuons la deuxième boucle au transport de matière des espèces  $Mg^{2+}$  à travers de ce film et la boucle inductive à la relaxation des espèces intermédiaires  $(Mg^+)_{ads}$  sur la surface de l'électrode.

#### III-1.2.3.2. Normalisation des diagrammes d'impédance en présence des ions sulfate.

La figure III-9a montre les diagrammes d'impédance normés de l'alliage diecasting et la figure III-9b les diagrammes d'impédance correspondants au thixocasting. La normalisation des diagrammes a consisté à soustraire la résistance d'électrolyte des valeurs de l'impédance réelle, puis à diviser les données expérimentales (partie réelle et partie imaginaire de l'impédance) par la valeur maximale de l'impédance réelle.

La normalisation des diagrammes montre qu'en fonction du pH, ces diagrammes sont réduits à un seul. Il est également à noter qu'en fonction du pH, les fréquences caractéristiques de la boucle capacitive moyenne fréquence et de la boucle inductive ne sont pas affectées, alors qu'un glissement en fréquence apparaît pour la boucle haute fréquence, en particulier à  $pH = 12$ . Une telle superposition révèle que les processus réactionnels mis en jeu sont indépendants du pH de la solution. Bien qu'elle ne soit pas présentée ici, la normalisation des diagrammes en fonction du temps d'immersion obtenus par Baril, 2001, au cours de sa thèse montrent le même résultat ; c'est-à-dire, la normalisation conduit à la réduction des diagrammes à un seul. Pour expliquer cette réduction des diagrammes à un seul, nous faisons l'hypothèse de l'existence d'une couche d'oxyde  $MgO$  au dessus de la surface métallique. De plus, nous supposons qu'elle recouvre partiellement la surface, c'est-à-dire, qu'il existe des zones nues en contact direct avec l'électrolyte. Dans ces conditions, on peut considérer négligeables, les réactions anodiques qui se déroulent sur la surface recouverte et que, les réactions qui correspondent aux diagrammes d'impédance sont celles qui se déroulent à la surface nue du métal. Au potentiel de corrosion, la surface de l'oxyde  $MgO$  est fonction du pH de la solution ; plus le pH est alcalin plus la surface est couverte par ce film. Ceci peut être constaté sur la figure III-8 a) et b).

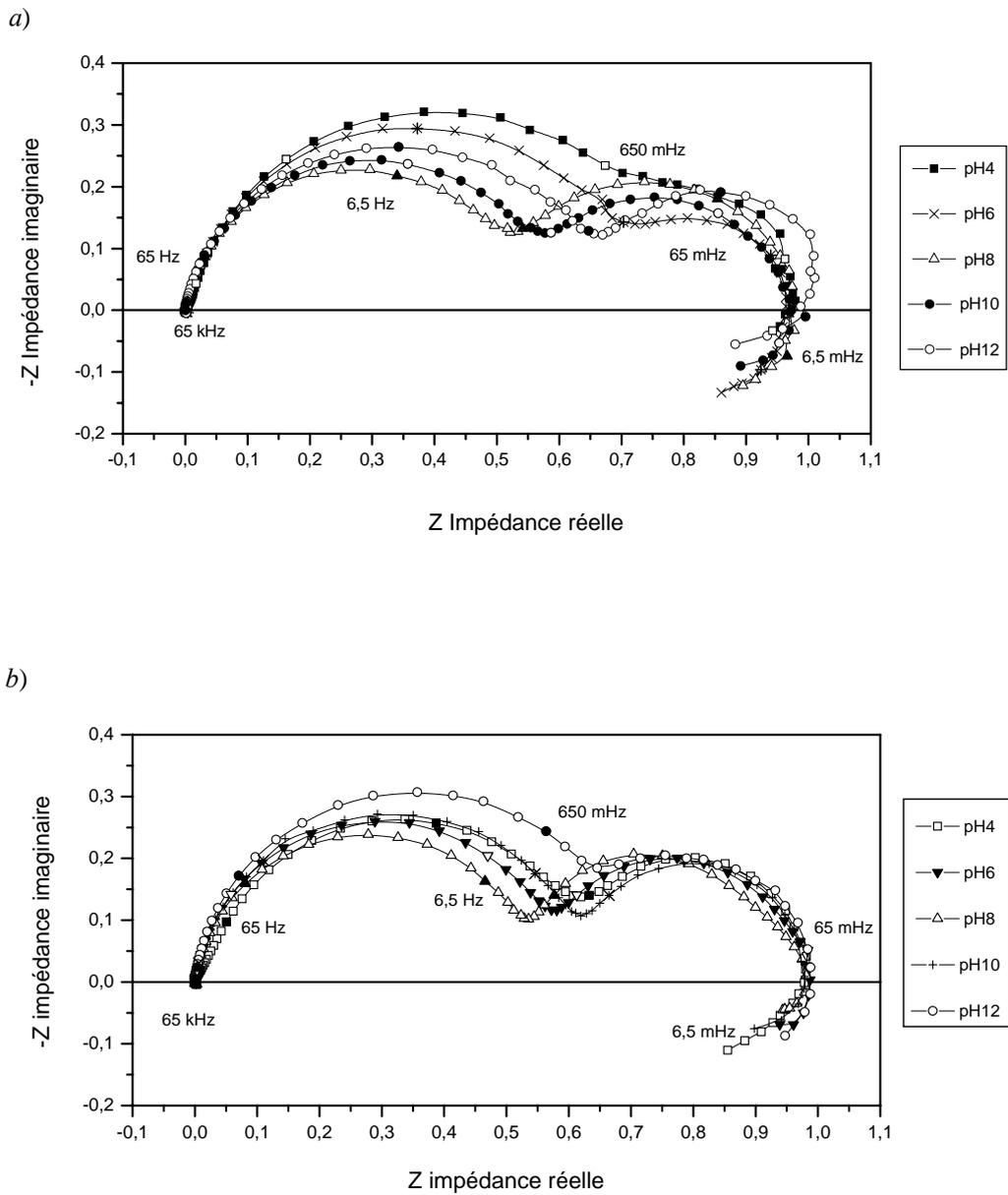


Figure III-9 : Normalisation des diagrammes d'impédance de l'alliage AZ91  
a) diecasting b) thixocasting.

### III-1.3. Caractérisation électrochimique avec une solution NaCl.

#### III-1.3.1. Chronopotentiométrie en présence des ions chlorure.

Nous avons étudié également le comportement électrochimique du thixocasting dans une solution de NaCl 0,5 M pour le même intervalle de pH (de 4 à 12). Les résultats expérimentaux du suivi du potentiel en fonction du pH sont présentés sur la figure III-10. Cette figure montre que  $E_{corr}$  est compris entre -1,2 et -1,4 mV/ECS c'est-à-dire, environ 200

mV moins négatif que le potentiel déterminé lors des expériences avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ces valeurs de  $E_{corr}$  sont en accord avec celles reportées par Song *et al.*, 1997. Nous avons trouvé également le même phénomène de déplacement du pH vers une valeur autour de 11. En revanche, les courbes de chronopotentiométrie montrent que l'interface métal/électrolyte arrive à un état stationnaire plus vite dans une solution contenant des ions chlorure que dans une solution contenant des ions sulfate (environ 4 et 11 heures respectivement). D'après la littérature (Nordlien *et al.*, 1996, 1997 et Ambat *et al.*, 2000), on constate que la nature du film protecteur ne varie pas en fonction de l'électrolyte, c'est-à-dire, qu'un film de  $\text{MgO}$  et/ou de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a été observé lors des expériences avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ . En revanche, les propriétés de ce film ne sont pas forcément les mêmes comme on peut le constater sur la figure III-10. En milieu sulfates, le film d'oxyde  $\text{MgO}$  prend plus de temps pour stabiliser le magnésium (ou un de ses alliages) que dans un milieu chlorure. Par contre, on peut constater sur la figure III-10 qu'en fonction du temps d'immersion le film d'oxyde  $\text{MgO}$  ne peut pas rester stable comme il le fait dans un milieu en sulfate.

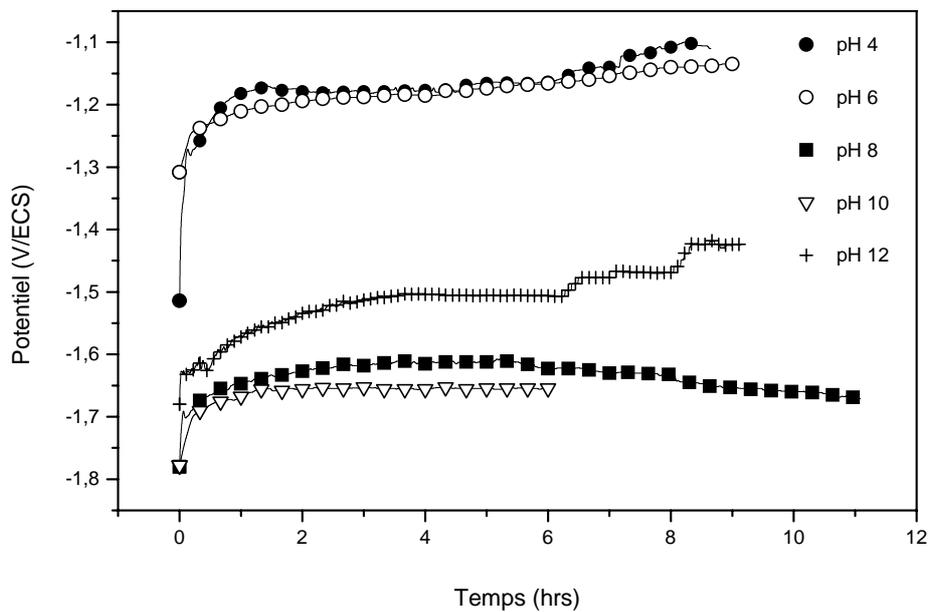


Figure III-10 : Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion pour le thixocasting dans  $\text{NaCl}$  0,5 M à valeurs de pH compris entre 4 et 12.

### III-1.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique en présence des ions chlorure.

La figure III-11 montre les diagrammes d'impédance du thixocasting obtenus à  $E_{corr}$  dans une solution NaCl en fonction du pH de la solution. On constate sur cette figure que la forme des diagrammes n'est pas modifiée par la présence des ions chlorure. Ceci révèle que le mécanisme réactionnel des alliages de magnésium n'est affecté ni par la concentration de l'électrolyte, ni par le type d'anion comme nous l'avons signalé auparavant. Ainsi, la signification physique des constantes de temps sera la même que celle présentée par le cas d'une solution contenant des ions sulfate.

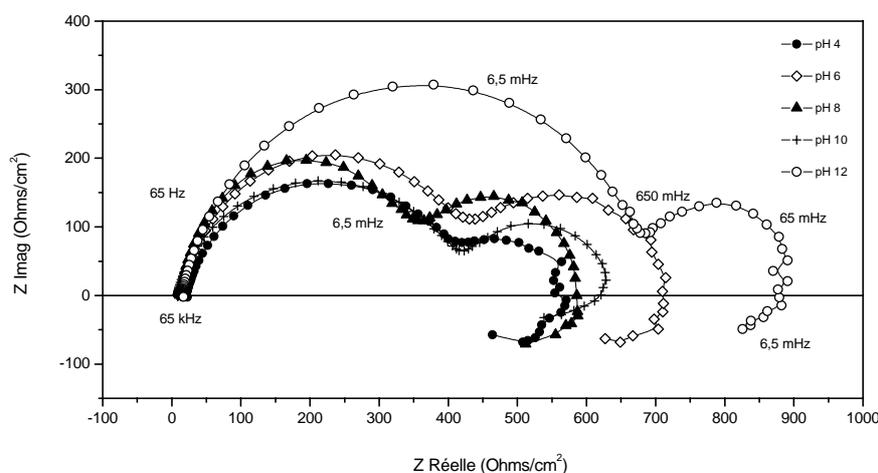


Figure III-11 : Diagrammes d'impédance à  $E_{corr}$  de l'AZ91 thixoformé dans NaCl 0,5 M à différents valeurs de pH.

#### III-1.3.2.1. Analyse HF des diagrammes d'impédance en présence des ions chlorure.

Nous avons analysé la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance de la même façon qu'auparavant, c'est-à-dire, en mettant en évidence la nature de la capacité (CPE ou capacité pure) et ensuite en déterminant la valeur de la capacité (à l'aide de la formule de Brug *et al.*, 1984, dans le cas d'un CPE). Cette analyse met en évidence une capacité type CPE dans toute la gamme de pH étudiée. Les valeurs de la capacité calculée sont d'environ  $50 \pm 5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

#### III-1.3.2.2. Normalisation des diagrammes d'impédance en présence des ions chlorure

La normalisation des diagrammes d'impédance du thixocasting dans NaCl est présentée sur la figure III-12. Ces résultats montrent que le pH de la solution n'a pas d'influence sur les mécanismes réactionnels du thixocasting.

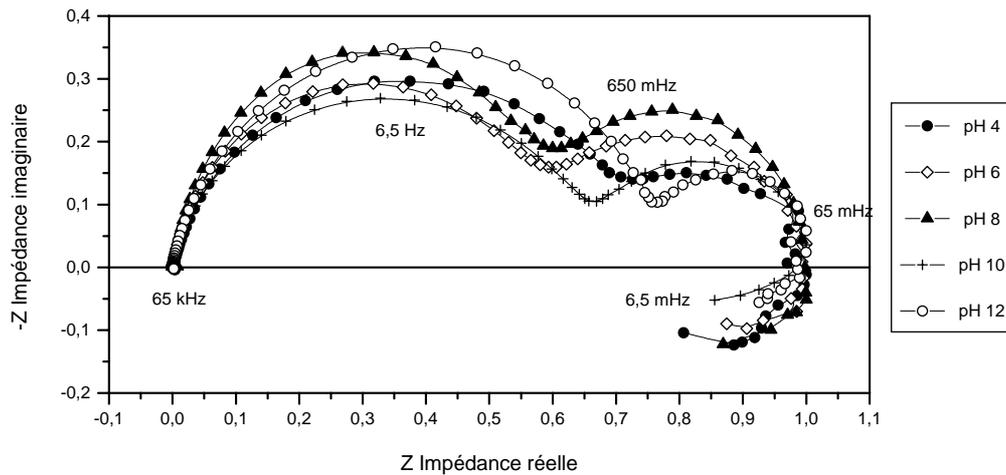


Figure III-12 : Normalisation des diagrammes d'impédance.

## III-2. Le Magnésium pur.

Bien que des nombreuses études soient reportées dans la littérature à propos du magnésium pur, nous avons décidé d'étudier cet élément à l'aide de la technique de l'impédance et dans une solution chlorurée pour différents pH d'une part, car ceci n'est pas reporté dans la littérature et d'autre part, pour confirmer que les mécanismes réactionnels ne sont pas modifiés en fonction du type d'anion.

### III-2.1. Courbes courant/tension.

#### III-2.1.1. Comportement cathodique du magnésium.

La figure III-13 présente les courbes courant/tension obtenues en fonction du pH pour le magnésium pur dans NaCl 0,5 M. Sur cette figure on constate que les courbes cathodiques montrent une allure voisine, caractérisée par des pentes de Tafel de l'ordre de 110 à 120 mV/décade. Pour des temps d'immersion courts, Hallopeau, 1996, explique que le mécanisme prépondérant de la réaction cathodique mise en jeu (la réduction de l'eau sur le magnésium), est un mécanisme d'activation pure. En revanche, dans ce travail on suggère que pour des temps d'immersion longs, le mécanisme prépondérant est dû à la formation d'une couche de type oxyde hydroxyde sur la surface du magnésium.

### III-2.1.2. Comportement anodique du magnésium.

A la différence des courbes cathodiques, les courbes anodiques sont notablement différentes entre elles en fonction du pH utilisé. Il apparaît donc que l'augmentation du pH de la solution affecte essentiellement le mécanisme anodique sur le magnésium pur et moins le mécanisme cathodique même si, le pH initial est déplacé vers une valeur autour de 11 comme nous l'avons expliqué auparavant.

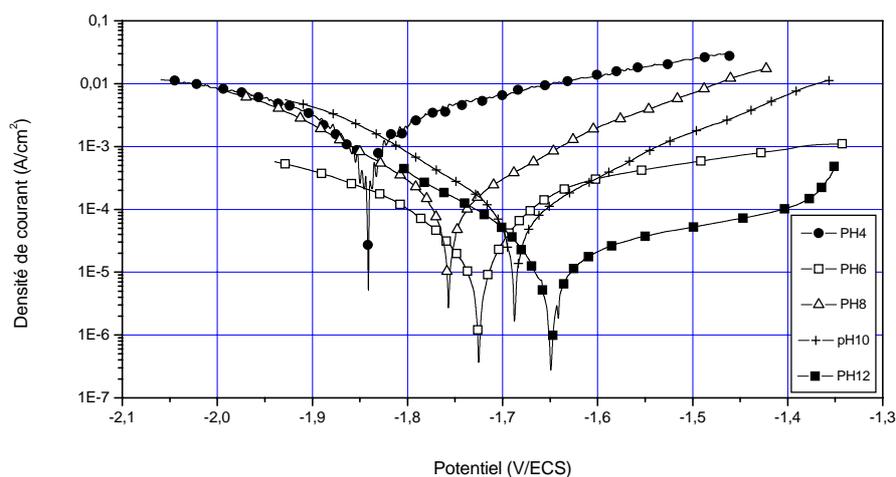


Figure III-13 : Courbes courant/tension pour le thixocasting obtenues en fonction du pH dans NaCl 0,5 M.

### III-2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique du Mg dans NaCl.

La figure III-14 montre les diagrammes d'impédance du thixocasting en présence des ions chlorure. On constate que la forme de diagrammes n'est pas modifiée en fonction du pH par rapport aux diagrammes d'impédance en présence des ions sulfate reportés par Baril *et al.*, 2001. Ce résultat permet d'expliquer que la réponse principale de diagramme d'impédance correspondante au thixocasting (présenté sur la figure III-11) est fortement influencée par le magnésium.

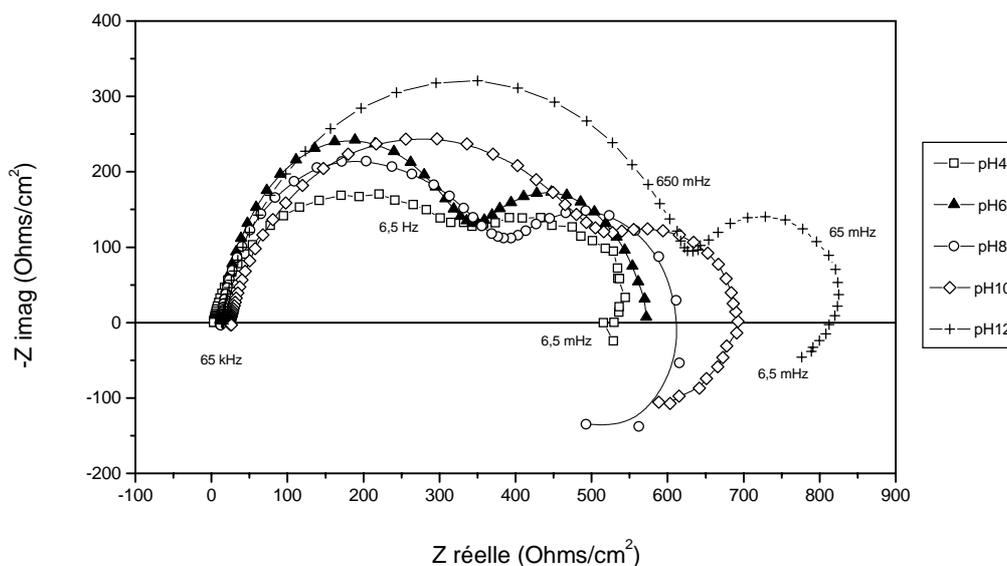


Figure III-14 : Diagrammes d'impédance du Mg pur dans NaCl 0,5 M à différents pH.

La normalisation des diagrammes montrée sur la figure III-15 montre que les diagrammes trouvés en fonction du pH peuvent être réduits comme auparavant à un seul diagramme. Prenant en compte les résultats des analyses de surface reportés par Ambat *et al.*, 2000, et le résultat de la normalisation, on suggère que le même modèle peut être appliqué au cas du magnésium dans une solution chlorurée, c'est-à-dire, la formation d'un film d'oxyde  $MgO$  qui recouvre la surface partiellement. En revanche, prenant en compte la taille des diagrammes de la figure III-14 on suggère que ce film, en présence des ions chlorure, est plus mince et moins résistant aux piqûres. Sur l'hypothèse que la dissolution du magnésium se déroule principalement sur les zones nues du métal, on suggère également une diminution de la surface recouverte par l'oxyde  $MgO$ .

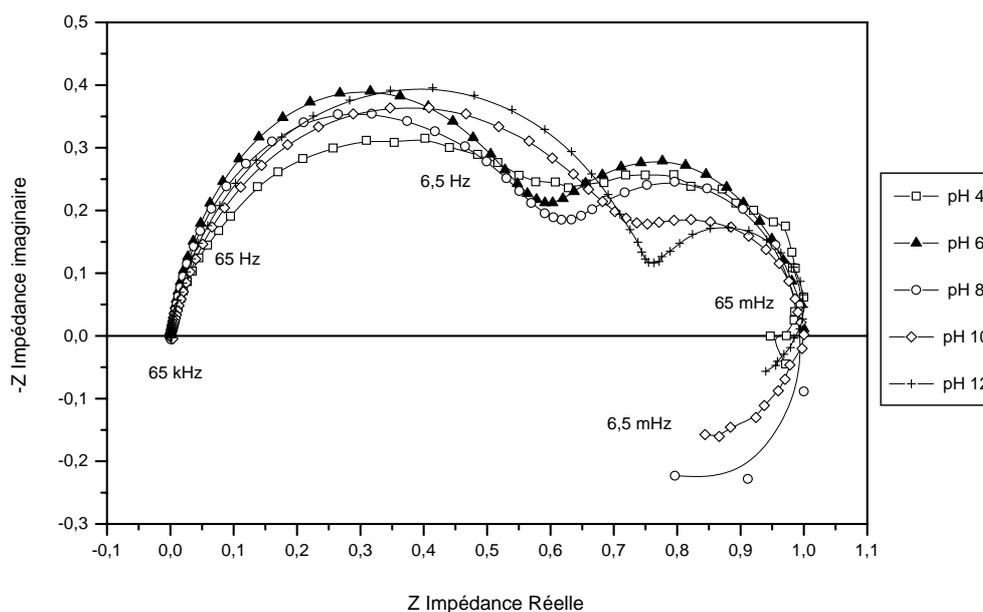


Figure III-15 : Normalisation des diagrammes d'impédance du Mg dans NaCl 0,5 M

### III-3. Conclusions.

Ce chapitre a été consacré à l'étude du comportement électrochimique du magnésium et de l'AZ91 élaboré par deux technologies différents : diecasting et thixocasting. Les conclusions sont les suivantes :

Le magnésium pur ainsi que ses alliages montrent une cinétique de stabilisation lente. Ceci a été corroboré lors des expériences du suivi du potentiel de corrosion en fonction de temps. Ce processus de stabilisation consiste en la formation d'un film protecteur de  $MgO$  qui recouvre partiellement la surface métallique laissant des zones nues en contact direct avec l'électrolyte. Au contact de l'eau, ce film sera hydraté sous la forme  $Mg(OH)_2$ . Ainsi la surface de l'électrode doit présenter un comportement hétérogène, ce qui nous a conduit à utiliser des méthodes électrochimiques locales.

Pour des solutions dont le pH initial de la solution est acide ou neutre, les résultats expérimentaux avec le magnésium ou un alliage quelconque montrent un déplacement du pH vers une valeur autour de 11. Dans ces conditions de pH et d'après le diagramme de Pourbaix (Figure I-1 du chapitre I), l'existence d'une couche de  $Mg(OH)_2$  est justifiée.

## *Chapitre IV*

---

### *Application des mesures locales à l'étude de la corrosion du magnésium et de l'AZ91*

### **Introduction : Choix de l'alliage d'étude.**

Afin de mieux comprendre les processus de dégradation des alliages de magnésium AZ91 et d'obtenir des informations complémentaires aux mesures globales, nous avons réalisé des mesures locales avec la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale, (SIEL) et la technique du microscope électrochimique SECM, toutes deux décrites dans la section II-1.3 “*Mesures électrochimiques locales*” du chapitre II. Ainsi l'hypothèse d'une surface hétérogène avec une protection partielle par un film de  $MgO$  pourra être validée.

Pour ce faire, nous avons choisi de travailler sur l'alliage AZ91 thixoformé plutôt qu'avec l'alliage diecasting. En effet, l'alliage AZ91 thixoformé présente une microstructure constituée de deux phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) sous forme de globules comme l'illustre la figure III-2, ce qui est en bon accord avec la littérature (Mathieu, 2001), avec une taille moyenne de grain d'environ 100  $\mu m$ . De telles dimensions ont facilité la mise en œuvre de dispositifs de mesures locales, et de la bi-électrode en particulier, car il faut bien avoir à l'esprit que la dimension de la sonde doit être au plus égale à la dimension des domaines à analyser. Ainsi, l'application de la technique SIEL à l'alliage diecasting dont la microstructure est d'environ 10  $\mu m$  nécessiterait la mise en œuvre d'une bi-électrode dont la dimension totale (diamètre des deux fils de platine plus distance entre ces deux fils) serait inférieure à 10  $\mu m$ . Outre les difficultés de fabrication, ce type d'électrode est également fragile à manipuler.

De plus, la littérature montre la présence d'un couplage galvanique entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , ce qui est dû à la teneur en aluminium. Dans la section 3.1 du chapitre III, nous avons donné l'analyse de la microstructure et la composition des phases des alliages utilisés dans ce travail (Tableau 3.2). Nous avons effectivement constaté que la phase  $\beta$  est plus riche en aluminium dans les deux alliages. Néanmoins, cette différence étant plus importante pour l'alliage thixoformé, on peut s'attendre, d'un point de vue qualitatif, à avoir un couplage galvanique plus important entre les deux phases. Cela devrait également permettre de distinguer la phase  $\alpha$  de la phase  $\beta$  par la mesure de la densité de courant local.

De plus, Ambat *et al.*, 2000, ont reporté l'effet de la microstructure sur la corrosion d'un alliage AZ91 constitué de trois phases : une première phase  $\alpha$  riche en magnésium, une deuxième phase appelé eutectique qui est en fait un mélange entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ , et la troisième phase, la phase  $\beta$ . Ambat signale qu'en présence de la phase eutectique, la phase  $\alpha$  se corrode plus vite qu'un alliage AZ91 biphasé. Ceci est également attribué à la teneur en aluminium qui est plus importante dans la phase eutectique que dans la phase  $\alpha$ , mais qui est plus faible que dans la phase  $\beta$ . Sur l'alliage diecasting (Figure III-1a) utilisé

dans ce travail, nous avons trouvé que l'aluminium est distribué de manière similaire à celle de la phase eutectique. C'est un argument supplémentaire qui nous a fait choisir l'alliage thixocasting, qui lui, montre une microstructure biphasée bien délimitée (Figure III-1b).

## **IV-1. Mesures locales.**

### **IV-1.1. Mesures SIEL à l'aide d'un dispositif commercial.**

#### *a) Mode balayage en fréquences : Diagrammes locaux.*

Les premières expériences avec la technique d'impédance locale ont été faites en collaboration avec Nadine Pébère et son groupe de travail au CIRIMAT à Toulouse. Nous avons commencé avec une bi-électrode commerciale puis nous avons développé une bi-électrode adaptée nos besoins.

Prenant en compte le comportement du magnésium, et en particulier le NDE, nous avons choisi de polariser l'électrode de travail au potentiel de corrosion.

Les diagrammes d'impédance locale obtenus par la technique SIEL sont présentés sur la figure IV-1. Ces diagrammes ont été obtenus lors d'un balayage le long du rayon de l'échantillon comme indiqué sur la figure IV-2. Ils sont caractérisés par une seule boucle capacitive. Prenant en compte la distribution des fréquences, les diagrammes locaux sont en bon accord avec les diagrammes globaux présentés sur la figure III-11 du chapitre III. Cependant, les diagrammes d'impédance globale montrent trois constantes de temps (deux boucles capacitives et une boucle inductive) qui ont été mises en évidence lorsqu'on mesure l'impédance du système jusqu'à de très basses fréquences (3 mHz). L'utilisation du dispositif commercial (bi-électrode et appareils de mesure) n'a pas permis d'enregistrer des diagrammes d'impédance locale pour des fréquences aussi basses, en particulier parce que le signal de mesure est fortement bruité. Pour cela, on reporte sur la figure IV-1, des diagrammes locaux mesurés jusqu'à 1 Hz. L'existence d'un signal fortement bruité en basses fréquences a été également observée par Bayet *et al.*, 2003.

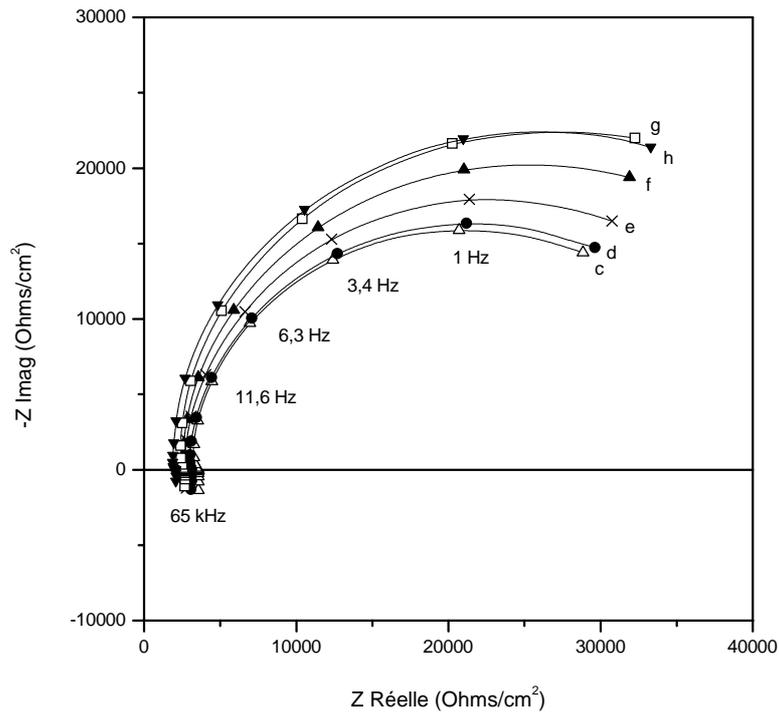


Figure IV-1 : Diagrammes locaux de l'AZ91 mesurés le long du rayon entre 65 kHz et 1 Hz (les lettres (c, d ..., g) correspondent aux différentes positions reportées sur la Figure IV-2).

En fonction de la position de la bi-électrode, on observe une augmentation systématique de la taille des diagrammes, du centre vers la périphérie. Il n'est donc pas possible d'attribuer cet effet à la microstructure de l'alliage. La figure IV-3 montre la variation de la résistance de transfert de charge (estimée à partir de l'analyse des diagrammes de la figure IV-1) en fonction de la position de la bi-électrode par rapport à la surface de l'alliage. Ces résultats sont en accord avec ceux de Jorcin *et al.*, 2006. Il est à noter que les diagrammes correspondants aux positions « a, b, i et j » n'apparaissent pas sur la figure IV-1 dû à leurs propriétés différentes. Ceci peut être expliqué en considérant que l'obtention des diagrammes d'impédance à la périphérie de l'échantillon est influencée par le caractère isolant de la résine autour de la pièce métallique, créant ainsi une discontinuité appelée "effet de bord".

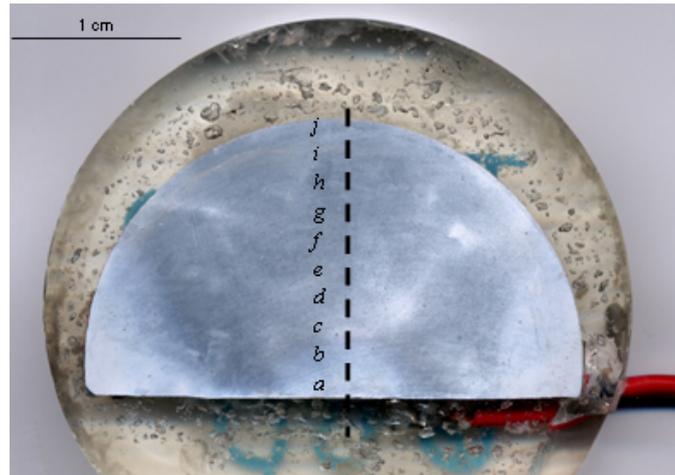


Figure IV-2 : Prise des diagrammes locaux (à l'aide d'une bi-électrode) sur l'AZ91 le long du rayon.

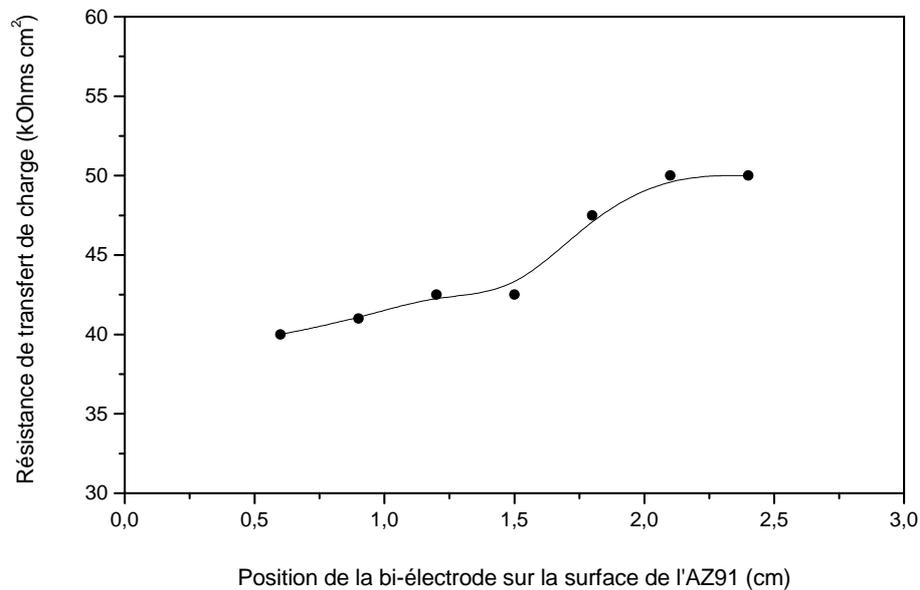


Figure IV-3 : Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la position de la bi-électrode sur la surface de l'AZ91.

On peut également remarquer sur la figure IV-1, que l'amplitude du diagramme est très élevée par rapport aux diagrammes d'impédance globale présentés sur la figure III-11 du chapitre III. D'un point de vue qualitatif, ceci est en accord avec la diminution de la taille de la zone mesurée qui provoque une augmentation de l'impédance.

Nous avons calculé la valeur de la capacité de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance locale de la figure IV-1, de façon analogue au traitement effectué sur les

diagrammes d'impédance globale, c'est-à-dire, en calculant la valeur de " $\alpha$ " à partir de la courbe donnant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Figure IV-4).

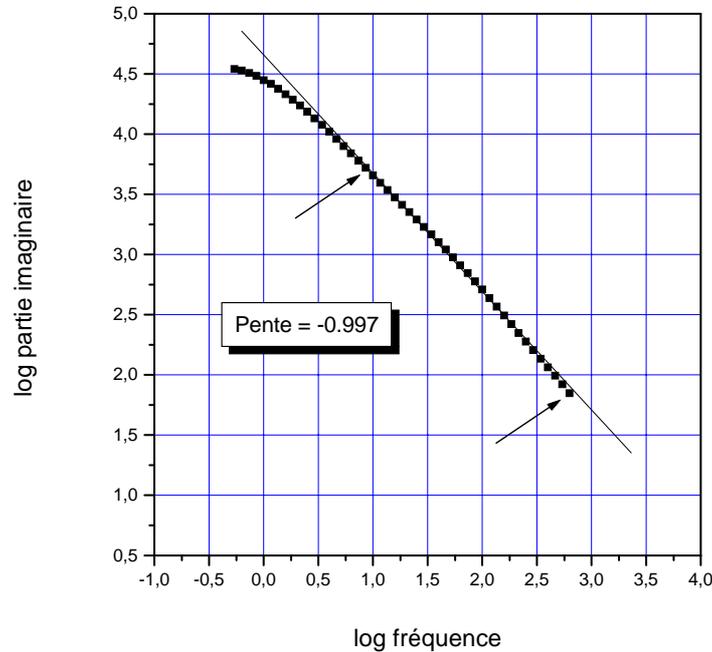


Figure IV-4 : Calcul de la valeur  $\alpha$  pour caractériser la capacité en hautes fréquences des diagrammes locaux.

La série de diagrammes locaux présentés sur la figure IV-1 montre systématiquement des valeurs positives de la partie imaginaire de l'impédance qui n'ont pas été prise en compte. Ainsi, l'analyse de la partie hautes fréquences n'a été réalisée que dans l'intervalle de fréquences allant d'environ 700 Hz jusqu'à 10 Hz.

Cette analyse met en évidence la présence d'une valeur de  $\alpha$  égale à 1 qui correspond à une capacité pure et une valeur  $\alpha$  inférieure à 1 qui représente un comportement de la capacité type CPE. Ceci en fonction de la position de la bi-électrode. Ainsi, les diagrammes « *c, d, e, f, g* et *h* » montrent une capacité pure tandis que le reste des diagrammes locaux montrent un comportement type CPE dû probablement à un effet de bord. Les valeurs de la capacité sont présentées sur le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Valeurs de la capacité déterminés à partir de l'exploitation des diagrammes locaux.

Position	c	d	e	f	g	h
Capacité pure ( $10^{-7}F/cm^2$ )	2,4	3,2	2,3	3,0	3,3	3,7

Jorcin *et al.*, 2006, reportent des valeurs de la capacité locale de l'ordre de  $10^{-7}$  F et pour la capacité globale de  $10^{-5}$  F  $cm^{-2}$ . Prenant en compte que la capacité est proportionnelle à la surface, ces auteurs estiment que la surface minimale que la bi-électrode est capable de détecter est égale à  $1\text{ mm}^2$ .

Dans ce travail, on estime que la surface minimale détectable par la bi-électrode commerciale est égale à  $0,03\text{ cm}^2$ , c'est-à-dire, une surface carrée de  $0,173\text{ cm}$  par  $0,173\text{ cm}$  ou un cercle de  $0,195\text{ cm}$  de diamètre. Ces valeurs sont déterminées à partir d'une capacité locale de  $0,3\text{ }\mu\text{F}$  et une capacité globale de  $10\text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ .

La présence d'une capacité pure est en bon accord avec les résultats de Jorcin *et al.*, 2006. En revanche, la même analyse sur la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance globale a mis en évidence des valeurs de  $\alpha$  inférieures à un (celles-ci sont reportées sur le Tableau 3.5 du chapitre III) qui correspondent à un comportement CPE dans le domaine de fréquences allant de  $10\text{ kHz}$  à  $100\text{ Hz}$ . D'après la littérature, l'origine du CPE est attribuée à la dispersion de la constante de temps en fonction de la fréquence. Ceci a été expliqué en fonction de l'inhomogénéité de l'électrode, la rugosité de la surface (Kerner et Pajkossy, 1998), la porosité (Lasia, 1995), ainsi qu'en fonction de la distribution de courant et de potentiel de l'électrode (Newman, 1966, 1970). Néanmoins, les études consacrées à la compréhension du CPE ont été réalisées sur des électrodes idéalement polarisables et pourtant, l'origine du CPE est attribuée à une dispersion de la capacité.

Jorcin *et al.*, 2006, suggèrent que l'origine du CPE peut être expliquée soit par une distribution 2D, soit par une distribution 3D de la constante de temps. Une distribution 2D résulte d'une distribution de courant ou de potentiel le long du rayon de l'électrode. Par contre, si la distribution de la constante de temps a une direction normale à la surface de l'électrode (par exemple dans le cas d'une surface rugueuse ou d'une électrode poreuse) l'origine du CPE est attribuée à une distribution 3D. Jorcin *et al.*, 2006, ont reporté la variation de la résistance et de la capacité en fonction du rayon de la surface d'un alliage AZ91 (Figure IV-5).

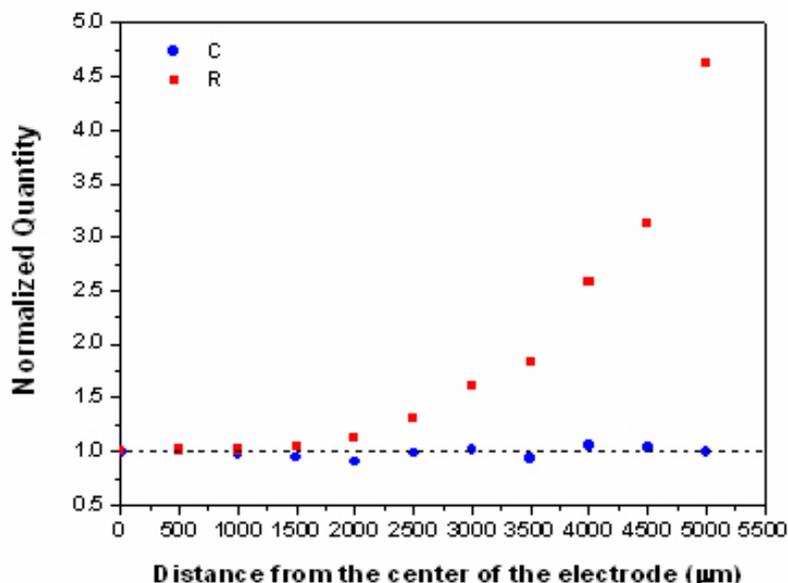


Figure IV-5 : Variation de la résistance et la capacité en fonction du rayon d'un alliage AZ91 (Jorcin *et al.*, 2006).

La figure IV-5 montre que la capacité est indépendante de la position de l'électrode. En revanche, la résistance augmente lorsqu'on s'approche vers le bord de l'électrode. Ceci a permis à Jorcin *et al.*, 2006, de conclure que le CPE mis en évidence lors de l'analyse des mesures d'impédance globale est dû à une distribution 2D de la résistance et non pas à un effet de la capacité.

*b) Mode fréquence fixe : Cartographie.*

Nous avons également utilisé le dispositif commercial en mode de fréquence fixe (10 kHz et 2 Hz) afin d'obtenir une cartographie qui puisse mettre en évidence l'hétérogénéité de la réactivité de la surface de l'AZ91. En hautes fréquences, la cartographie mettra en évidence les sites où le substrat réagit comme conducteur ou isolant, ceci par l'intermédiaire de la résistance de l'électrolyte. En basses fréquences, c'est la résistance de transfert de charge qui montrera l'hétérogénéité du substrat sur la cartographie.

La figure IV-6 présente une première cartographie à une fréquence fixe de 10 kHz de la surface de l'AZ91 immergé préalablement 24 heures dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM. La cartographie montre bien la forme de l'électrode (un demi cercle de rayon égal à 3 cm illustré sur la figure IV-2), ainsi qu'une impédance plus élevée au dessus de la surface non conductrice (la résine) qu'au milieu de l'électrode. Par contre, la figure IV-6 ne met pas en

évidence la réactivité de la surface de l'AZ91. Un résultat similaire avait déjà été obtenu par Baril, 2001.

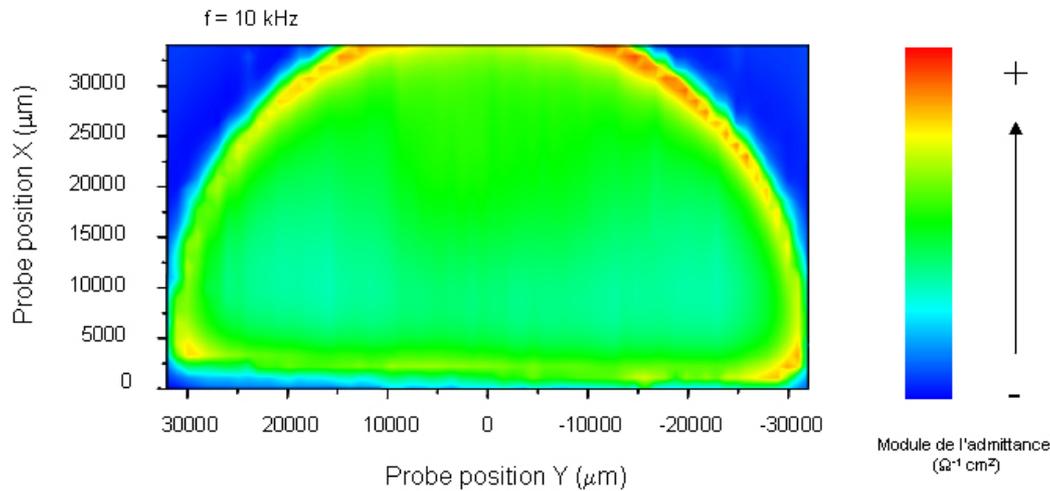


Figure IV-6 : Cartographie (à 10 kHz) de l'AZ91 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM.

Prenant en compte que la capacité est proportionnelle à la surface, nous avons, estimé auparavant que la surface minimale que l'on mesure avec la bi-électrode commerciale est égale à  $0,03 \text{ cm}^2$  ( $1 \text{ mm}^2$  d'après Jorcin *et al.*, 2006). Bien que cette valeur ne soit qu'une estimation, elle permet de comprendre que la cartographie présentée figure IV-6 représente en fait une moyenne des contributions de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  sur une surface de  $0,03 \text{ cm}^2$ .

Une deuxième cartographie a été réalisée à 2 Hz, cependant, on ne la présente pas car l'image obtenue est similaire à celle de la figure IV-6. Aucune réactivité n'a donc été mise en évidence à cette fréquence. Dans ce travail, on explique les cartographies réalisées en basses et en hautes fréquences (Figure IV-6) comme une réponse globale de la bi-électrode qui prend en compte la contribution de la densité de courant de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$ . Ceci est uniquement attribué à la dimension de la bi-électrode et non pas aux fréquences choisies pour obtenir les cartographies.

*c) Anomalies rencontrées lors de l'utilisation de la bi-électrode sur les mesures LEIS.*

- La figure II-3 montre une photographie de l'extrémité de la bi-électrode commerciale. Cette image montre que l'anneau en Pt est positionné sous forme inclinée par rapport à l'axe vertical de cette pointe (nous signalons que cet anneau devrait être bien

perpendiculaire à l'axe vertical de cette pointe). Ceci provoque une deuxième contribution de la densité de courant normal à l'électrode et qui n'est pas prise en compte par la mesure. Baril, 2001, a trouvé au cours de sa thèse cette anomalie et signale que le potentiel mesuré entre l'anneau et la pointe correspond à une composante oblique de la densité de courant.

- D'après Bayet, 1997, les dimensions même de la bi-électrode peuvent provoquer un effet d'écran responsable de la perturbation de la distribution de potentiel et de courant au dessus de la surface de l'électrode.
- Il peut également paraître étrange que la bi-électrode commerciale soit utilisée dans une solution aérée sachant que la pointe et l'anneau sont élaborés en Pt. Ainsi, les résultats seront influencés par la réaction d'oxygène.

Ces observations sont des critères qu'il faut prendre en compte lors de la réalisation de mesures d'impédance locale à partir d'une bi-électrode. Ainsi, nous avons conçue une nouvelle bi-électrode qui nous semble mieux adaptée pour faire ce type de mesures.

#### **IV-1.2. Mesures SIEL à l'aide d'un dispositif développé à l'UPR 15.**

*a) Mode balayage en fréquences : Diagrammes d'impédance globale de l'AZ91.*

Un des avantages d'avoir utilisé un dispositif développé au laboratoire est que l'on a pu enregistrer simultanément à tout diagramme d'impédance locale, le diagramme d'impédance globale correspondant. Ceci a été possible grâce au logiciel "FRACOM" développé par H. Takénouti.

L'intérêt de mesurer les diagrammes d'impédance globale en même temps que les diagrammes locaux est double. D'une part, il est possible de caractériser une évolution de l'interface métal/solution et d'autre part, on peut directement comparer les phénomènes locaux avec les résultats globaux puisqu'ils ont été obtenus pour un même temps.

Les expériences ont consisté à tracer des diagrammes d'impédance (globale et locale) sur la surface de l'AZ91 tout les 100  $\mu\text{m}$  le long de deux lignes droites comme le montre la figure IV-9.

Bien que des nombreux diagrammes d'impédance aient été obtenus, la figure IV-7 ne présente qu'un seul diagramme d'impédance globale car la forme et la taille de ces diagrammes n'ont pas évolué au cours des expériences. Le diagramme d'impédance globale présenté sur la figure IV-7 est caractérisé par une boucle capacitive dans la partie hautes et moyennes fréquences et une boucle inductive en basses fréquences (65 mHz).

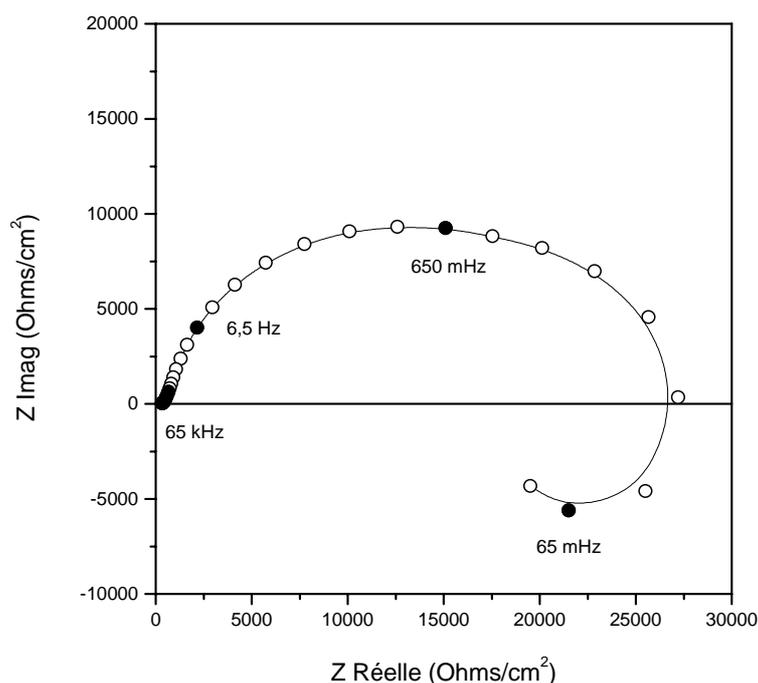


Figure IV-7 : Diagramme d'impédance globale de l'AZ91 dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mM (après quatre jours d'immersion).

On suppose que la boucle capacitive du diagramme d'impédance de la figure IV-7 est constituée de deux boucles capacitives montrant la même forme des diagrammes d'impédance globale de l'AZ91 présentés sur la figure III-11 du chapitre III. En raison de la faible concentration de la solution et l'état fixe de l'électrode, la deuxième boucle n'est pas bien résolue sur les diagrammes de la figure IV-7. En revanche, on peut remarquer sur la figure IV-7 une impédance très élevée par rapport aux impédances des mesures globales de l'AZ91. Nous avons analysé la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance globale présentés sur la figure IV-7. La figure IV-8 montre une valeur de  $\alpha$  d'environ  $0,68 \pm 0,02$  pour tous les diagrammes, donc un comportement type CPE de la capacité déterminée entre 3 kHz et 250 Hz.

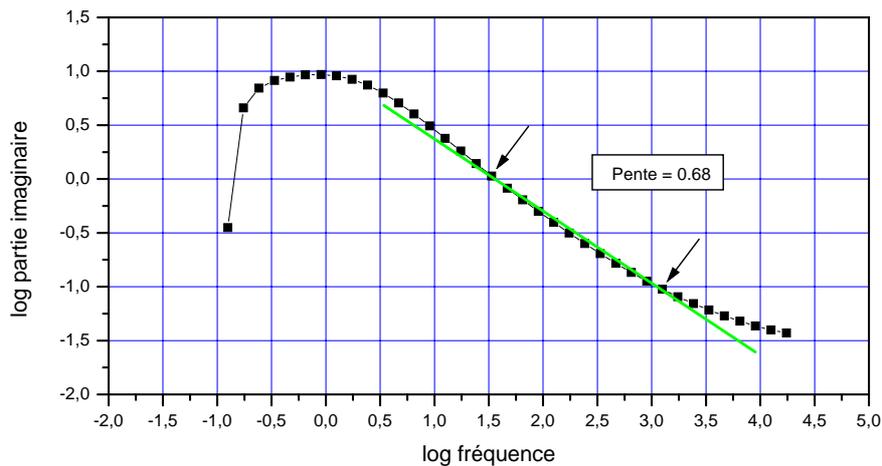


Figure IV-8 : Calcul de  $\alpha$  des diagrammes globaux.

L'application de la formule de Brug révèle que l'AZ91 dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM a une capacité d'environ  $2,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Cette valeur est environ dix fois plus petite que celle mesurée sur une électrode à disque tournant ce qui peut s'expliquer d'une part par la différence de concentration des solutions électrolytiques utilisées et d'autres par, par le fait que l'électrode est maintenant dans une position fixe horizontale.

*b) Mode balayage en fréquences : Diagrammes d'impédance locale à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15.*

L'obtention des diagrammes d'impédance locale a été faite à l'aide d'une bi-électrode conçue à l'UPR 15 (la description et la fabrication de cette bi-électrode est décrite dans le chapitre II). Avant de tracer les diagrammes d'impédance locale, nous avons observé au MEB la microstructure de l'AZ91 et plus précisément la zone que nous nous disposons à balayer. La figure IV-9 montre la microstructure de l'AZ91 ainsi que la zone où les diagrammes d'impédance locale ont été mesurés.

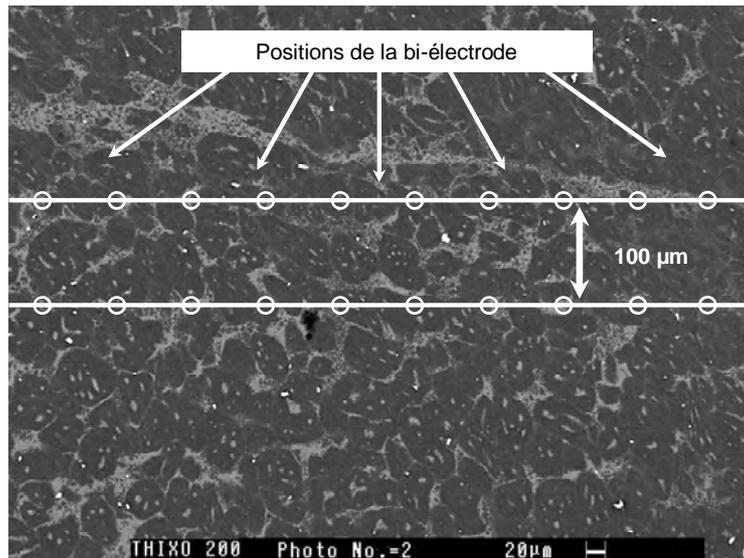


Figure IV-9 : Photo MEB de la microstructure de l'AZ91 précisant les sites où les diagrammes locaux ont été enregistrés.

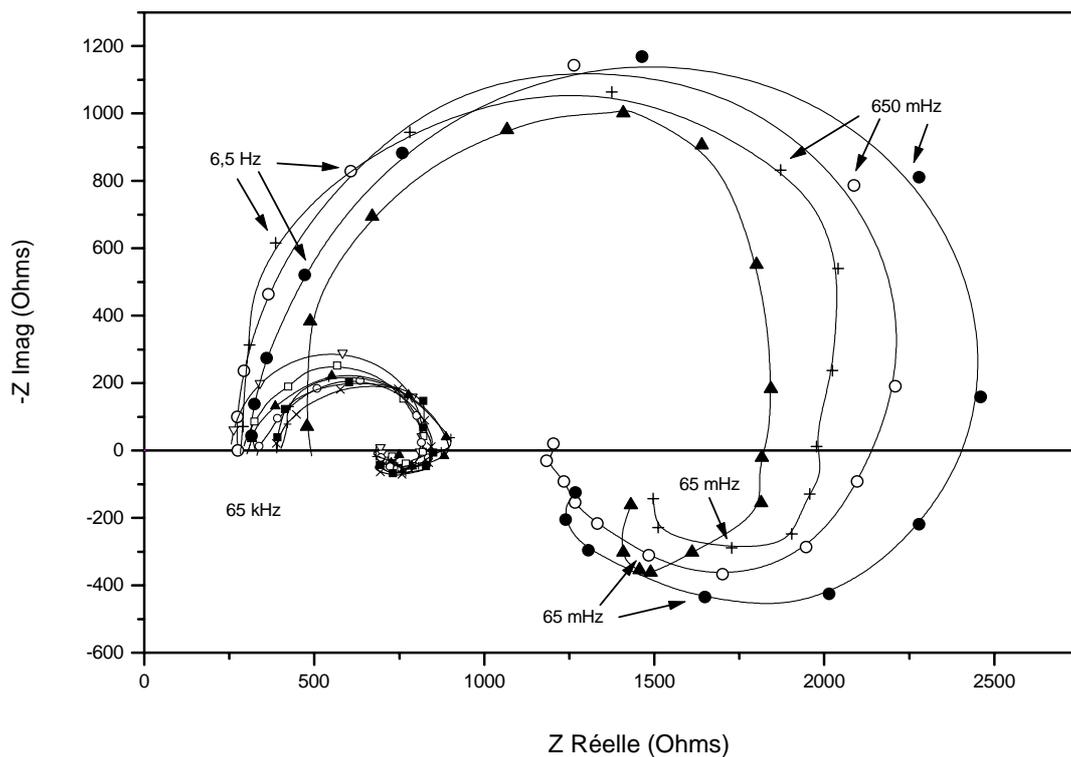


Figure IV-10 : Diagrammes locaux de l'AZ91 à l'aide d'une bi-électrode non commerciale en Pt (40 μm en diamètre) dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mM après quatre jours d'immersion.

En raison du nombre important de mesures, la figure IV-10 ne présente que quelques diagrammes locaux obtenus sur les sites indiqués figure IV-9. Ces diagrammes sont caractérisés par une boucle capacitive en hautes et moyennes fréquences et une boucle inductive en basses fréquences indépendamment de la position de la bi-électrode. Il est à noter que la bi-électrode conçue à l'UPR 15 a permis la mesure des diagrammes d'impédance à plus basses fréquences que ceux obtenus avec la bi-électrode commerciale (65 mHz et 1 Hz respectivement) permettant ainsi, de mettre en évidence la même boucle inductive qui apparaît sur les diagrammes d'impédance globale de l'AZ91 et du magnésium pur.

Bien que les diagrammes locaux de la figure IV-10 montrent le même mécanisme réactionnel en fonction de la position de la bi-électrode, on peut identifier clairement deux amplitudes de réponse sur les diagrammes qui sont présentés, pour plus de clarté, sur la figure IV-11. L'augmentation et la diminution aléatoire de ces diagrammes locaux suggèrent un effet de la microstructure et non pas un effet de la distribution du courant radial comme dans le cas précédent avec la bi-électrode commerciale. La microstructure de l'AZ91 étant formée de deux phases et en s'appuyant sur la littérature, nous suggérons que le diagramme dont la résistance de transfert de charge est plus importante correspond à la phase  $\beta$  qui est plus riche en aluminium. A partir de la forme des diagrammes locaux et prenant en compte la composition de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\beta$  on suppose que la réponse principale des diagrammes d'impédance locale correspond au magnésium présent dans chacune des phases. A partir de la distribution des fréquences sur la partie hautes fréquences, on trouve que les diagrammes d'impédance locale reportés sur la figure IV-10 montrent la même forme que ceux obtenus avec la bi-électrode commerciale (Figure IV-1).

L'analyse des diagrammes d'impédance locale de la figure IV-10 montre que la partie hautes fréquences est caractérisée par la présence d'une capacité pure dont une valeur d'environ  $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . La figure IV-12 présente la variation du log de la fréquence en fonction de log de la partie imaginaire de l'impédance. Cette variation est caractérisée par une droite de pente égale à  $-1$  qui correspond à une capacité pure dans un intervalle de fréquences allant de 1 kHz à 3 Hz.

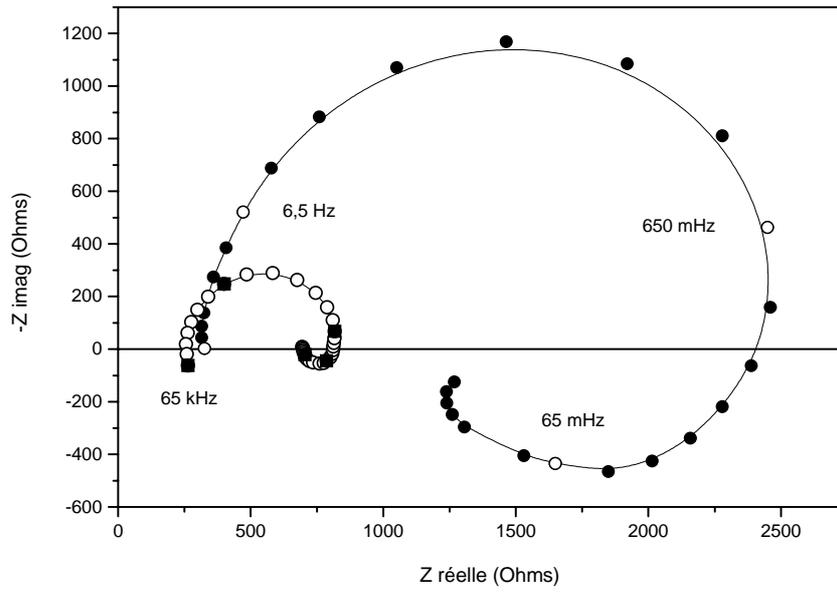


Figure IV-11 : Diagrammes d'impédance locale correspondants à la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  de la microstructure de l'AZ91.

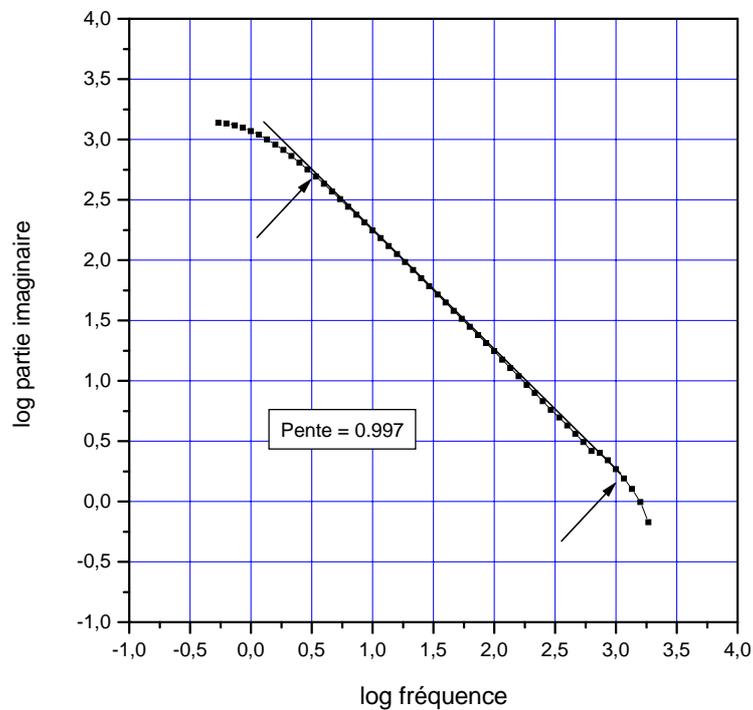


Figure IV-12 : Détermination de la valeur de  $\alpha$  à partir de la partie HF des diagrammes d'impédance locale de l'AZ91.

c) *Mode fréquence fixe : Cartographie de l'AZ91 à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15.*

Afin de mettre en évidence la réactivité de la surface de l'AZ91, nous avons obtenu à l'aide de la bi-électrode pour une fréquence fixe de 10 Hz une cartographie sur une surface de 1 mm par 0,5 mm.

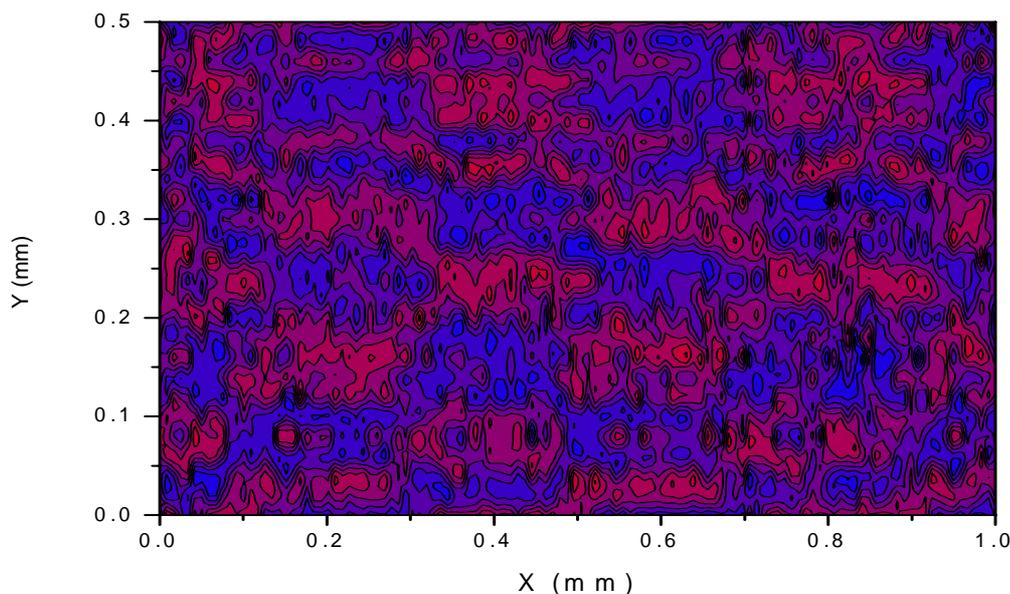


Figure IV-13 : Cartographie (à 10 Hz) de l'AZ91 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1mM.

Sur la figure IV-13 on observe des zones plus actives (en rouge) par rapport à la matrice en bleu ce qui met en évidence la réactivité de la surface de l'AZ91. Ceci a été possible grâce à la diminution de la taille de la bi-électrode qui permet de distinguer différentes grandeurs de densité de courant sur la cartographie de la figure IV-13. Il est à noter que l'estimation de la surface minimale mesurée par la bi-électrode commerciale est de  $0,03 \text{ cm}^2$ , c'est-à-dire qu'à cause de ses dimensions (le diamètre de l'anneau de Pt est d'environ 2 mm et le diamètre du fil en Pt de l'anneau et celui de la pointe est de  $200 \mu\text{m}$  et  $150 \mu\text{m}$  respectivement, voir figure II-3), la bi-électrode commerciale moyenne les contributions de courant (dus à la phase  $\alpha$  et  $\beta$ ) sur une surface six fois plus grande que celle illustrée sur la figure IV-13.

L'image MEB qui correspond à la surface balayée de la figure IV-13 est présentée sur la figure IV-14.

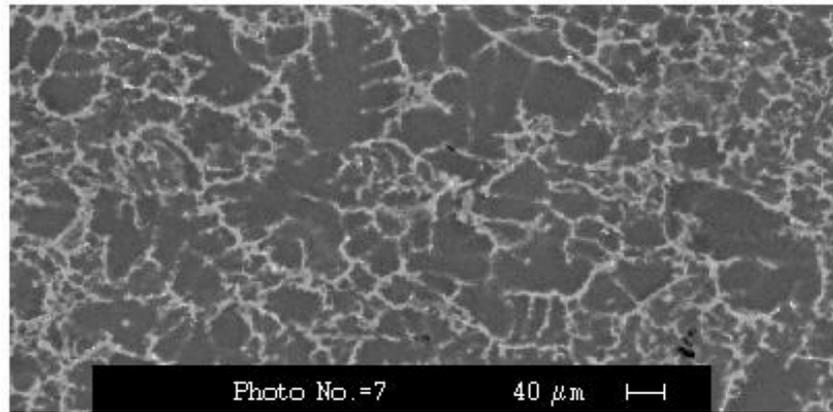


Figure IV-14 : Micrographie de la microstructure balayée de l'AZ91.

A partir de ces images, il est difficile de retrouver la microstructure sur la cartographie. Ceci est dû principalement à la bi-électrode (Ce point sera discuté ultérieurement).

La figure IV-15 présente une deuxième cartographie réalisée à 100 Hz à l'aide de la bi-électrode et la figure IV-16 montre la microstructure (mise en évidence par le MEB) de la surface balayée. La photographie MEB a été prise avant la réalisation de la cartographie.

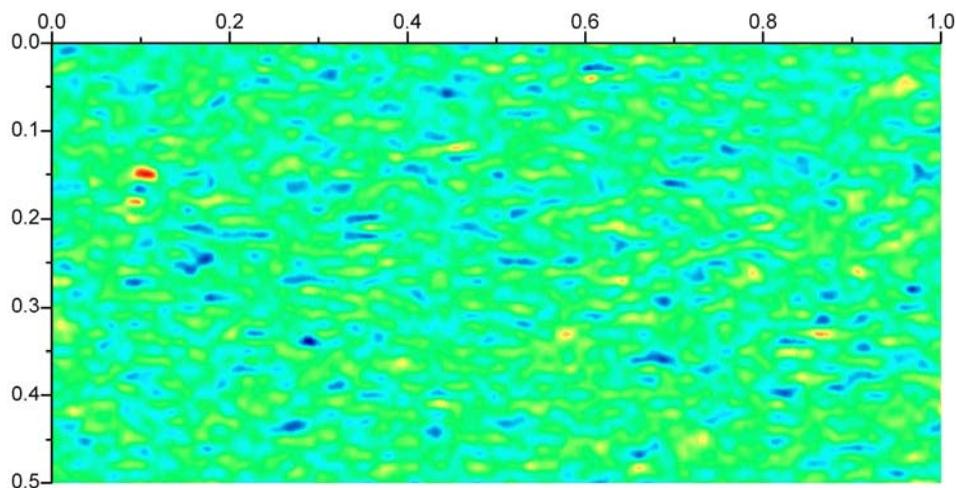


Figure IV-15 : Cartographie à 100 Hz de l'AZ91 dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1mM.

On constate sur la cartographie de la figure IV-15 qu'il est difficile de retrouver exactement la microstructure de la figure IV-16. En revanche, on suppose que les zones en vert correspondent à la phase  $\alpha$  et les zones en bleu à la phase  $\beta$ .

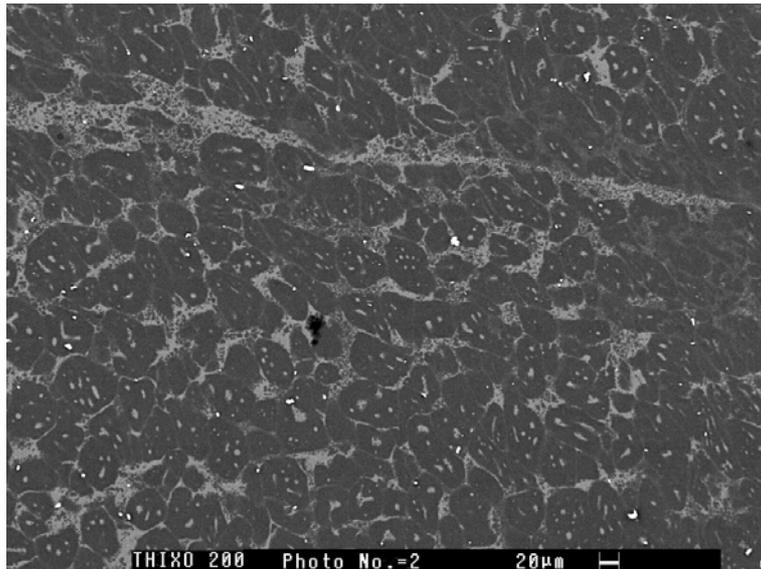


Figure IV-16 : Photographie MEB de la microstructure de l'AZ91 balayée à l'aide d'une bi-électrode.

*d) Anomalies rencontrées lors de l'utilisation de la bi-électrode conçue à l'UPR 15 sur les mesures LEIS.*

Bien que la bi-électrode ait permis l'obtention des diagrammes d'impédance locale ainsi que l'obtention de cartographies sur une surface définie préalablement, il reste quelques points à détailler sur la performance de ce dispositif.

- On peut remarquer sur la figure II-20 la présence de deux fils en Pt de 40 µm de diamètre qui permettent la mesure de la différence de potentiel au dessus de la surface métallique. En revanche, la position de ces fils ne permet pas la mesure d'une même ligne de courant car ils ne sont pas exactement sur la même ligne verticale, comme le montre le schéma de la figure II-15 du chapitre II.
- La performance de la bi-électrode dépend de la qualité du dépôt de noir de platine. Bayet, 1997, a montré au cours de sa thèse que la détérioration physique ainsi que l'empoisonnement du dépôt peuvent entraîner une mauvaise réponse de la bi-électrode. Ceci a rendu délicat l'utilisation de ce dispositif pour les mesures d'impédance locale.
- Nous avons trouvé plus de difficultés pendant l'obtention des diagrammes d'impédance locale à l'aide de la bi-électrode conçue à l'UPR 15 par rapport à la bi-électrode commerciale.

## IV-2. Mesures locales sur le Mg pur.

### IV-2.1. Diagrammes d'impédance globale à l'aide d'un dispositif développé à l'UPR 15.

Sur l'hypothèse que la principale réponse des diagrammes locaux de la figure IV-10, est due au magnésium, nous avons réalisé des mesures locales à l'aide de la bi-électrode et le microscope électrochimique sur le magnésium pur.

Bien que la littérature rapporte de nombreuses études sur la corrosion du magnésium, nous n'avons pas trouvé d'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique du magnésium pur (sans rotation) dans une solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM. Ainsi, nous présentons sur la figure IV-17 les diagrammes d'impédance globale du magnésium pur fixe à la cellule et immergée dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM depuis six jours. Les diagrammes sont caractérisés par deux boucles capacitives en hautes et moyennes fréquences et une boucle inductive en basses fréquences. Ces résultats confirment que les densités de courant faibles et les impédances élevées sont obtenues pour les concentrations les plus faibles (Baril *et al.*, 2001).

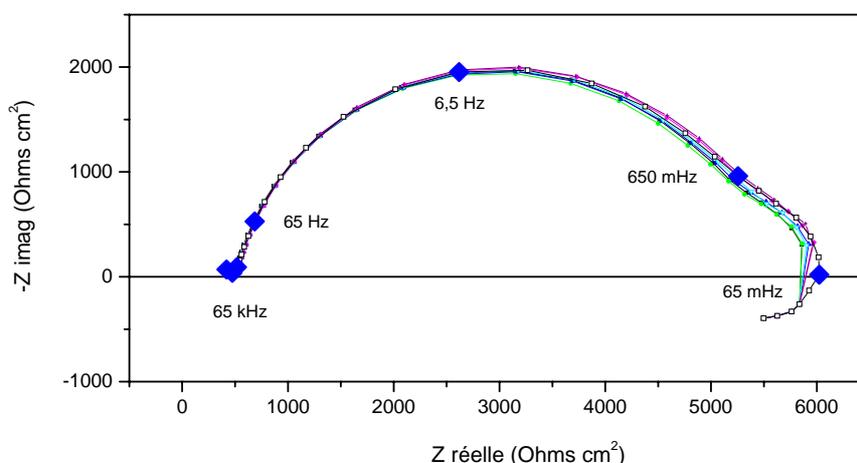


Figure IV-17 : Diagrammes d'impédance globale du Mg dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 mM après six jours d'immersion.

L'analyse de la partie hautes fréquences a révélé un comportement de type CPE de la capacité avec une valeur de  $\alpha$  égale à  $0,75 \pm 0,03$  pour la plus part des diagrammes d'impédance et une valeur de  $22 \pm 2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour la capacité.

### IV-2.2. Diagrammes d'impédance locale obtenus à l'aide d'un dispositif développé à l'UPR 15.

La figure IV-18 présente les diagrammes d'impédance locale du magnésium. On peut remarquer clairement la présence de deux boucles capacitives et une inductive qui mettent en évidence le même mécanisme réactionnel que celui des mesures globales mais à concentrations plus importantes (par exemple ; 0,01 M ; 0,1 M ; 0,5 M), sur une électrode tournante. La forme de diagrammes locaux de la figure IV-18 est en bon accord avec les résultats de Baril *et al.*, 2001. Dans ce travail, nous expliquons le caractère aléatoire de ces diagrammes comme un possible effet de défauts aléatoires existant dans la couche protectrice qui se forme sur la surface du magnésium. Cette hypothèse nous a motivé pour faire des mesures locales à l'aide de la technique SECM en profitant que cette technique peut mettre en évidence à l'aide de la résistance d'électrolyte les sites principaux de conductivité ou les sites où le substrat est recouvert d'une couche isolante.

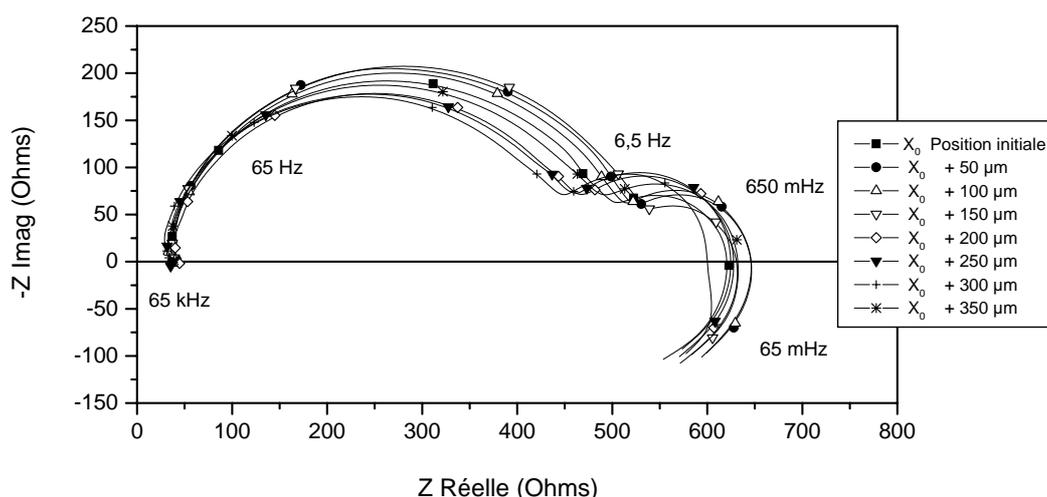


Figure IV-18 : Diagrammes d'impédance locale du Mg pur dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mM (après 4 jours d'immersion).

L'analyse hautes fréquences montre que ces diagrammes sont caractérisés par une capacité pure ( $\alpha = 1$ ) avec une valeur moyenne 18  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

### IV-2.3. Microscopie électrochimique à balayage sur le magnésium pur.

La figure IV-19 présente une cartographie obtenue par la mesure de la résistance de l'électrolyte pour le magnésium immergé depuis 4 heures dans une solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Prenant en compte nos résultats de la variation de potentiel en fonction du temps (présentés

dans le chapitre III) et le temps de stabilisation de cette expérience (4 heures) on explique la figure IV-19 comme étant image de l'homogénéité de la réactivité de surface du magnésium. En fonction du temps d'immersion, la surface métallique va se recouvrir d'une couche partiellement protectrice de l'oxyde  $MgO$ .

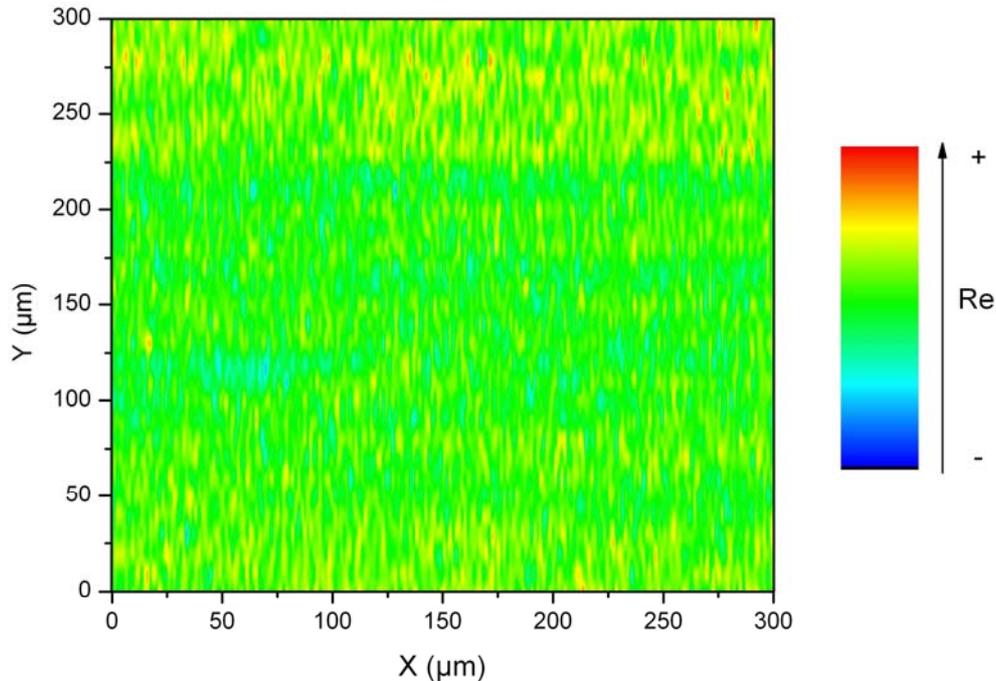


Figure IV-19 : Image SECM du magnésium pur après 4 heures d'immersion.

La figure IV-20 présente la même zone explorée que la figure IV-19 mais après 24 heures d'immersion. Cette image montre une surface partielle en orange qui correspond à la formation d'une couche de l'oxyde  $MgO$  qui protège le métal de la dissolution anodique. Sur ces zones, la résistance d'électrolyte est plus importante que les zones en bleu où la couche protectrice n'est pas encore formée. Ce résultat confirme d'une part, que le magnésium ainsi que ses alliages présentent une cinétique de stabilisation lente comme nous avons supposé lors des expériences précédentes et d'autre part, que le mécanisme de protection du magnésium consiste à la formation d'une couche partielle sur sa surface.

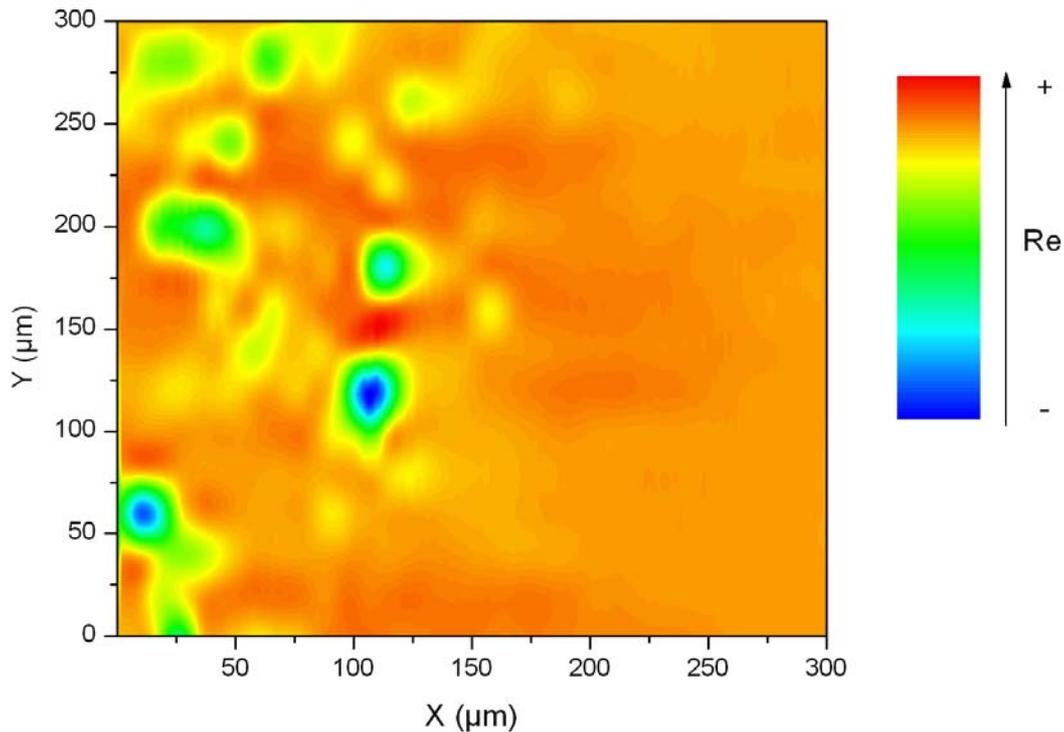


Figure IV-20 : Cartographie de la conductivité locale du magnésium pur après 24 heures d'immersion.

### IV-3. Conclusions.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'AZ91 et du magnésium pur à l'aide des techniques locales : la SIEL et le SECM (en mode mesure de la résistance d'électrolyte).

Les résultats nous ont permis de mettre en évidence les points suivants :

Bien que la bi-électrode commerciale n'ait pas permis l'obtention de diagrammes d'impédance en basses fréquences, nous supposons que les diagrammes d'impédance locale à l'aide de la bi-électrode présentent la même forme que ceux des mesures globales pour l'AZ91.

L'analyse sur la partie hautes fréquences a mis en évidence la présence d'une capacité pure indépendamment de la position de la bi-électrode sur la surface du substrat. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Jorcin *et al.*, 2006, montrant que l'origine du CPE présent sur les diagrammes globaux du chapitre III est due à la variation de la résistance de transfert

de charge et non pas à une distribution de la capacité. De plus, la forme des diagrammes d'impédance locale obtenus sur le magnésium pur et l'alliage AZ91 est identique, montrant que pour l'alliage, c'est bien le magnésium qui régit la cinétique de dissolution.

Les expériences avec la bi-électrode commerciale et celle conçue à l'UPR 15 montrent qu'il existe un compromis entre la taille et la résolution de la mesure. Ainsi, la diminution de la taille d'une bi-électrode permet de ne pas moyenniser les différentes contributions de la densité de courant de la surface d'un substrat. En revanche, cette diminution provoque une diminution de rapport signal / bruit.

Bien que la bi-électrode conçue au laboratoire ait permis l'obtention des diagrammes locaux ainsi que l'obtention des cartographies, il reste difficile de retrouver exactement la microstructure de l'alliage sur une cartographie. Ceci est dû d'une part, à une limitation de la bi-électrode et d'autre part parce que la surface de phases vus au MEB n'est pas forcément la même que celles des produits de corrosion sur la surface.

La technique SECM a permis de mettre en évidence la formation d'une couche protectrice partielle de  $MgO$  au dessus de la surface du magnésium au bout de 24 heures. Ceci justifie que le magnésium et ses alliages ont une cinétique de stabilisation très lente.

## *Chapitre V*

---

### *Modèle cinétique de la corrosion du magnésium et de l'alliage AZ91*

L'objectif de ce chapitre est de présenter un modèle pour expliquer la cinétique de dissolution du magnésium pur ainsi que ses alliages à partir des résultats expérimentaux présentés dans les chapitres précédents.

### **V-1. Représentation schématique de l'interface métal/électrolyte.**

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'AZ91 au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique globale sont en accord avec ceux reportés dans la littérature et confirment que la forme des diagrammes d'impédance (deux boucles capacitives et une boucle inductive) ne varie pas en fonction de la composition, du type d'anion, du temps d'immersion et du pH de la solution. La littérature montre le même spectre d'impédance que ce soit pour l'AZ91 ou un autre alliage avec une composition chimique différente (par exemple ; AM50, AZ501, AM60, AZ21). Les études menées par Pébère *et al.*, depuis 1990 montrent que le spectre d'impédance du magnésium pur est caractérisé par les mêmes constantes de temps. Sur l'hypothèse que la principale réponse des diagrammes d'impédance des alliages de magnésium est due au magnésium pur, nous suggérons un modèle cinétique basé sur la corrosion de cet élément pour expliquer les mécanismes de corrosion des alliages de magnésium.

Les expériences réalisées sur l'AZ91 en fonction du pH étudié montrent que le mécanisme réactionnel mis en jeu ne varie pas d'un milieu acide à un milieu basique. Par ailleurs, la normalisation des diagrammes d'impédance obtenus pour différents pH montre que ces diagrammes peuvent être réduits à un seul. Cette réduction suggère qu'un paramètre multiplicatif dans l'expression de l'impédance, et lui seul, varie lorsque l'on fait varier l'électrolyte ou le temps d'immersion. Le paramètre le plus simple que l'on peut considérer est la surface active de l'électrode.

Dans le modèle cinétique que nous proposons, on suppose la présence d'un film de  $MgO$  qui, d'après les résultats obtenus à l'aide du microscope électrochimique, recouvre partiellement la surface métallique, ce qui est en bon accord avec les études de Song *et al.*, 1997. En accord avec Vermilya *et al.*, 1969 et Nordlien *et al.*, 1996, on suppose l'existence d'une couche d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  qui recouvre le film de  $MgO$ . Cet hydroxyde est thermodynamiquement la forme la plus stable en présence d'eau.

D'après le diagramme de Pourbaix, 1963 (Figure I-1 du chapitre I), nous suggérons que le déplacement du pH observé pour des solutions acides, neutres et peu alcalines est dû à la réaction d'évolution d'hydrogène qui permet pendant la stabilisation du système

magnésium/eau la formation d'une couche de  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, dans un milieu acide par exemple pH 4 la réaction d'évolution d'hydrogène sera beaucoup plus importante que dans une solution de pH 10. Ceci explique sur les courbes de chronopotentiometrie (Figure III-3 du chapitre III) l'important déplacement du  $E_{corr}$  dès les premiers instants d'immersion de l'électrode jusqu'à sa stabilisation dans le milieu.

Prenant en compte la variation de la capacité et la résistance de transfert de charge en fonction du pH (Figure III-8 du chapitre III) on présent sur la figure V-1 un schéma pour expliquer la corrosion de magnésium en fonction du pH.

La figure V-1 montre que la surface de  $MgO$  (identifiée par la suite par  $\Theta$ ) varie en fonction du pH.

Entre pH 4 et pH 10 un film de  $MgO$  est formé à la surface du magnésium. Celui est recouvert d'une couche poreuse de  $Mg(OH)_2$  qui se forme à l'interface  $MgO$ /électrolyte. Dans cet intervalle de pH, la réaction d'évolution d'hydrogène basifie la solution dès que l'électrode est en contact avec l'électrolyte. A pH 12, le potentiel d'équilibre est atteint après un temps d'immersion plus long ce qui se traduit par la formation d'une couche protectrice de  $MgO$  plus résistante à la corrosion comme nous l'avons constaté lors des mesures d'impédance notamment sur l'AZ91 thixoformé (Figure III-6 du chapitre III) en fonction du pH.

A pH 12 la surface active est très faible ( $\Theta \approx 1$ ) et la capacité de double couche  $C_{dc}$  devient négligeable vis-à-vis de la capacité du film  $C_f$ . Ainsi, la capacité haute fréquence est la capacité  $C_f$  du film de  $MgO$ . D'après les valeurs de capacités déterminées pour l'électrode tournante (Figure III-8 du chapitre III), cette capacité vaut environ  $10 \mu F/cm^2$ , ce qui correspond à une épaisseur de film d'oxyde d'environ 1 nm.

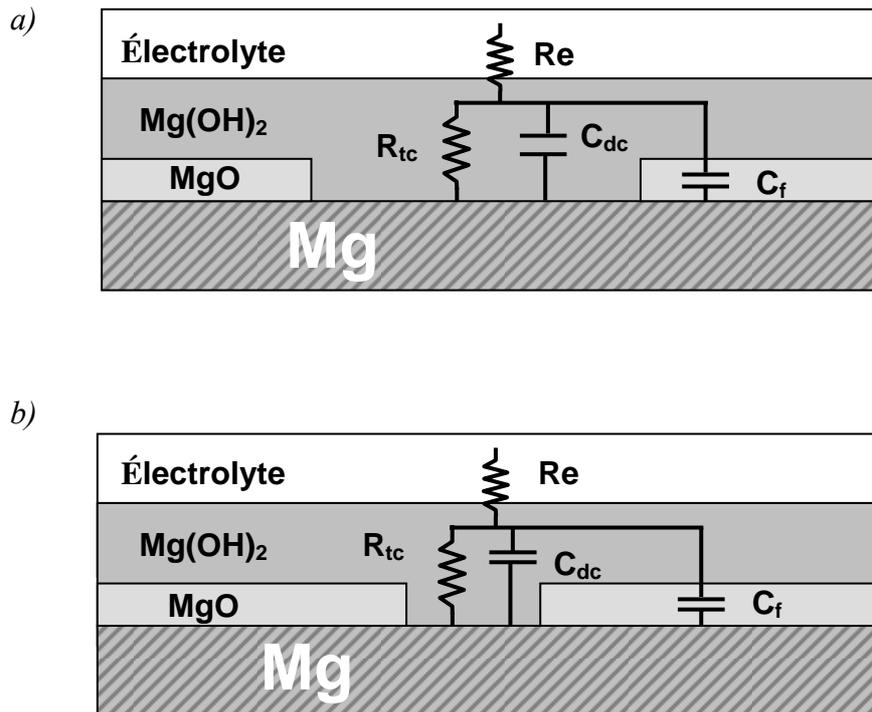


Figure V-1 : Schéma pour expliquer la dégradation du magnésium en fonction du pH :

a)  $4 < \text{pH} < 10 \quad \theta < 1$

b)  $\text{pH} = 12 \quad \theta \approx 1$

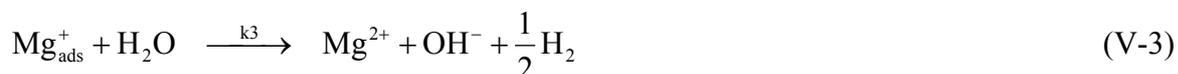
En supposant que la couche d'hydroxyde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est une couche poreuse et que l'oxyde  $\text{MgO}$  est un film isolant, le schéma de la figure V-1 montre que la dissolution du magnésium se déroule sur la surface nue non recouverte par l'oxyde  $\text{MgO}$  ( $1 - \Theta$ ).

La première boucle capacitive correspond à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité haute fréquence. Celle-ci correspond à la somme de la capacité haute fréquence du film  $\text{MgO}$  et de la capacité de double couche.

Les diagrammes d'impédance présentent une boucle inductive en très basse fréquence. Or d'après Epelboin *et al*, 1970, 1971, 1973 et 1975, une boucle inductive peut-être obtenue sous certaines conditions si la réaction globale est constituée de deux réactions électrochimiques faisant intervenir un intermédiaire adsorbé. Compte tenu de la littérature, nous proposons comme base le mécanisme suivant :



De plus, ce mécanisme est en accord avec Aoki *et al.*, 2001 qui montrent que la boucle inductive des diagrammes d'impédance est due à un processus d'adsorption. D'autre part, nous devons prendre en compte l'existence du NDE qui doit correspondre à une réaction chimique avec dégagement d'hydrogène. Pour rendre compte de ce processus, nous proposons la réaction V-3 :



Les diagrammes d'impédance du magnésium ainsi que de ses alliages montrent une deuxième boucle capacitive qui correspond au transport de matière (d'après Pébère *et al.*, 1990). Nous proposons donc que l'espèce  $\text{Mg}^{2+}$  diffuse à travers la couche de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Pour que cette diffusion influence l'impédance, nous proposons de modifier la réaction V-2 en l'écrivant sous la forme d'un équilibre :



Il est à noter que le film de  $\text{MgO}$  se forme lentement, ce qui explique les longs temps de stabilisation du potentiel de corrosion (supérieurs à 15 heures). Les films de  $\text{MgO}$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  correspondent aux équilibres suivants :



Dans ce modèle, le paramètre  $\Theta$  est considéré comme constant à l'échelle de temps correspondant aux mesures d'impédance, c'est-à-dire à une échelle de l'ordre de l'heure.

## V-2. Modèle cinétique.

Dans ce modèle cinétique, on suppose d'une part, que l'espèce  $\text{Mg}_{\text{ads}}^+$  suit un comportement d'absorption type Langmuir et d'autre part que les constantes de vitesse  $K_i$  varient avec le potentiel suivant la loi de Tafel. Ainsi, la constante de vitesse est représentée par l'équation V-6.

$$K_i = k_i \exp(b_i(E - E^0)) \quad (\text{V-6})$$

Où  $b_i$  est le coefficient d'activation avec le potentiel et  $E^0$  est le potentiel initial.

### V-3. Etablissement des équations.

L'expression du courant des réactions électrochimiques V-1 et V-2b est représenté par les équations V-7 et V-8 respectivement :

$$i_1 = (1 - \theta)k_i \exp(b_i(E - E^0)) \text{ et} \quad (\text{V-7})$$

$$i_2 = \beta\theta k_2 \exp(b_2(E - E^0)) - k_{22}C_{Mg^{2+}}^{(0)} \exp(b_{22}(E - E^0)) \quad (\text{V-8})$$

Où  $\beta$  représente le nombre maximum de sites par unité de surface qui peut être occupé par l'espèce  $Mg_{ads}^+$ . Prenant en compte les équations V-7 et V-8 on peut établir l'équation V-9 qui donne le bilan de charge et masse en fonction de la surface recouverte par  $Mg_{ads}^+$  :  $\theta$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta) - K_2\beta\theta + K_{22}C_{Mg^{2+}}^{(0)} - k_3\beta\theta \quad (\text{5.9})$$

$$\text{Où simplement : } \beta \frac{d\theta}{dt} = i_1 - i_2 \quad (\text{5.10})$$

Les impédances mesurées au potentiel de corrosion étant indépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode, on en déduit que la diffusion des ions  $Mg^{2+}$  ne se déroule que dans la couche  $Mg(OH)_2$ .

On établit ainsi l'expression pour le gradient de concentration :

$$\frac{DC_{Mg^{2+}}^{(0)}}{\delta} = K_2\beta\theta - K_{22}C_{Mg^{2+}}^{(0)} + k_3\beta\theta \quad (\text{5.11})$$

Où  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche d'hydroxyde  $Mg(OH)_2$ . Le courant total  $I$  des réactions électrochimiques V-1 et V-2b est représenté sur l'équation V-12.

$$\frac{I}{FA} = K_1(1 - \theta) + K_2\beta\theta - K_{22}C_{Mg^{2+}}^{(0)} \quad (\text{V-12})$$

où  $F$  est la constante de Faraday et  $A$  est la surface non recouverte de l'électrode.

A l'état stationnaire ( $i_1 = i_2$ ),  $\theta$  et  $C_{Mg^{2+}}^{(0)}$  sont respectivement représentées par les expressions

V-13 et V-14 :

$$\theta = \frac{K_1 \left( \frac{D}{\delta} + K_{22} \right)}{K_1 \left( \frac{D}{\delta} + K_{22} \right) + (K_2 + k_3) \frac{D}{\delta} \beta} \quad (\text{V-13})$$

$$C_{Mg^{2+}}^{(0)} = \frac{\beta\theta(K_2 + k_3)}{\frac{D}{\delta} + K_{22}} \quad (\text{V-14})$$

#### V-4. Calcul de l'impédance faradique.

La dérivation des équations V-9 et V-12 en fonction du  $E$ ,  $C_{Mg^{2+}}^{(0)}$  et  $\theta$  (linéarisation des équations) est représentée par les équations V-15 et V-16.

$$(\beta j\omega + K_1 + \beta(K_2 + k_3))\Delta\theta = ((1-\theta)K_1b_1 - \beta\theta K_2b_2 - C_{Mg^{2+}}^{(0)}K_{22}b_{22})\Delta V + K_{22}\Delta C_{Mg^{2+}}^{(0)} \quad (V-15)$$

$$\frac{\Delta I}{AF} = (K_2\beta - K_1)\Delta\theta + ((1-\theta)K_1b_1 + \beta\theta K_2b_2 + C_{Mg^{2+}}^{(0)}K_{22}b_{22})\Delta V - K_{22}\Delta C_{Mg^{2+}}^{(0)} \quad (V-16)$$

Prenant en compte que l'espèce  $Mg^{2+}$  diffuse à partir de la surface de l'électrode,  $\Delta C_{Mg^{2+}}^{(0)}$  est obtenue à partir de l'impédance de diffusion,  $N(\omega)$ , dans une couche de diffusion d'épaisseur finie.

$$Z_F = R_i \left( 1 + K_{22} N(\omega) - \frac{(2r_1 K_{22} N(\omega) + (r_1 - r_2))(K_2\beta - K_1)}{(r_1 + r_2)\beta j\omega + K_1 + \beta(K_2 + k_3) + (r_1 - r_2)(K_2\beta - K_1)} \right) \quad (V-17)$$

avec  $r_1 = (1-\theta)K_1b_1$  et  $r_2 = K_2b_2\beta\theta + K_{22}b_{22}C_{Mg^{2+}}^{(0)}$ .

L'expression V-17 apparaît bien comme étant la somme des trois processus décrits précédemment :

- une résistance de transfert de charge,
- une boucle de diffusion
- une boucle inductive (adsorption)

Il est à noter que pour que la boucle soit inductive, il faut que le numérateur  $(2r_1 K_{22} N(\omega) + (r_1 - r_2))(K_2\beta - K_1)$  soit positif.

Prenant en compte la résistance d'électrolyte, la capacité haute fréquence et l'impédance faradique, on représente l'expression de l'impédance totale par l'équation V-18.

$$Z = R_e + \frac{Z_F}{1 + j\omega Z_F C_F} \quad (V-18)$$

### V-5. Simulation des diagrammes d'impédance.

A partir des équations d'impédance déterminées auparavant et à l'aide de logiciel MATHCAD nous avons simulé les diagrammes d'impédance du magnésium. La figure V-2 montre un diagramme d'impédance simulé par ce logiciel. Ce diagramme d'impédance est caractérisé par deux boucles capacitatives et une boucle inductive comme ceux du magnésium pur et ses alliages (présentés dans le chapitre III et IV). Chaque boucle de la figure V-2 est caractérisée par deux paramètres. A partir, d'un diagramme d'impédance, 6 paramètres peuvent être obtenus, alors que notre modèle fait intervenir 11 variables indépendantes. Un ajustement numérique ne peut donc pas permettre d'obtenir les constantes cinétiques du modèle. Pour cette raison, nous nous sommes limités à donner une simulation rendant compte de la forme globale et de la répartition en fréquence des courbes obtenues expérimentalement.

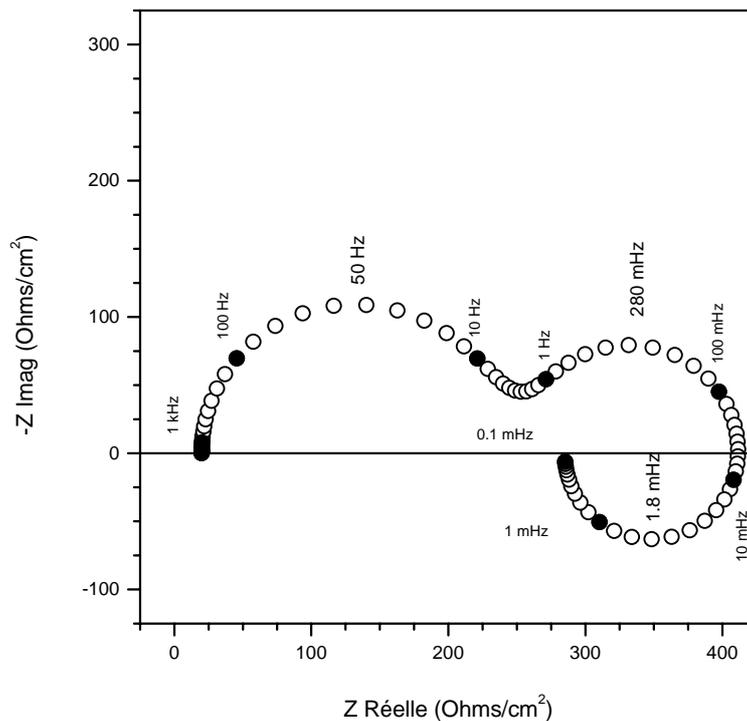


Figure V-2 : Simulation d'un diagramme d'impédance du magnésium avec les paramètres suivants :  $b_1 = 20 \text{ V}^{-1}$ ;  $b_2 = 10 \text{ V}^{-1}$ ;  $b_{22} = 10 \text{ V}^{-1}$ ;  $k_1 = 10^{-9} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;  $k_2 = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;  $k_{22} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;  $k_3 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;  $\delta = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $D = 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ;  $C_{dc} = 20 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$ ;  $\beta = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-2}$ .

## V-6. Application du modèle proposé pour l'AZ91.

Prenant en compte que la forme des diagrammes d'impédance du magnésium pur et de l'AZ91 ne varie pas en fonction du type d'anion, de la concentration, du pH de la solution et du temps d'immersion comme ceci a été montré sur les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III et IV, nous signalons que ce modèle devra permettre également la simulation des diagrammes d'impédance d'autres alliages dont le magnésium soit le principal élément par exemple ; de l'AM50, l'AZ61, l'AZ21, l'AZ501 et le WE43.

## V-7. Conclusions.

Ce chapitre a été consacré à la présentation d'un modèle cinétique pour expliquer à partir des données expérimentales la dissolution du magnésium ainsi que ses alliages. On peut conclure les points suivants :

- Prenant en compte les résultats expérimentaux pour les alliages de magnésium, le modèle cinétique qu'on propose pour le magnésium pur peut être appliqué au cas de l'AZ91.
- Le NDE caractéristique du magnésium et ses alliages est représenté par une réaction chimique à partir de la production des ions  $Mg_{ads}^+$ .
- La présence d'un film de  $MgO$  et d'une couche d'hydroxyde  $Mg(OH)_2$  est prise en compte. On a montré suite aux mesures locales que le film d'oxyde recouvre la surface métallique partiellement en laissant des sites nus au contact direct avec l'électrolyte.
- Ce modèle permet de retrouver la forme des diagrammes d'impédance et est cohérent avec la distribution des fréquences.

## *Conclusion Générale*

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de la corrosion de l'alliage AZ91 et du magnésium pur à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires et transitoires. Dans un premier temps, nous avons analysé l'influence de la microstructure sur les processus de corrosion de l'AZ91 élaboré à partir de deux technologies différentes, le diecasting et le thixocasting aboutissant à la formation de deux matériaux avec des microstructures différentes. Ces expériences ont été réalisées en présence des ions sulfate et puis en présence des ions chlorure en faisant varier le pH de la solution dans un intervalle allant de pH 4 à pH 12. Les résultats expérimentaux ont montré une meilleure résistance à la corrosion pour une microstructure dont la taille de grain et la quantité d'aluminium sont plus importantes (soit l'alliage élaboré par thixocasting). La meilleure résistance à la corrosion a été trouvée notamment dans des milieux alcalins (pH 12).

Les diagrammes d'impédance de l'AZ91 présentent la même forme que ceux correspondants au magnésium pur, ce qui nous a permis de supposer que la réponse principale est due à cet élément. Dans la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance, la capacité montre un comportement type CPE.

En fonction du pH, la normalisation a conduit à la réduction des diagrammes d'impédance à un seul, en mettant en évidence que le mécanisme réactionnel n'est pas affecté par la nature de la solution électrolytique.

Le magnésium pur ainsi que ses alliages montrent une cinétique de stabilisation lente. Ceci a été corroboré lors des expériences du suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps. Ce processus de stabilisation consiste à la formation d'un film protecteur de  $MgO$  qui recouvre partiellement la surface métallique laissant des zones nues en contact direct avec l'électrolyte. En contact avec de l'eau, ce film sera hydraté sous la forme  $Mg(OH)_2$ . En fonction du type d'électrolyte utilisée, la cinétique de stabilisation peut être lente (pour une solution contenant des ions sulfate) ou moins lente dans le cas des ions chlorure.

Pour des solutions dont le pH initial est acide ou neutre, les résultats expérimentaux avec le magnésium ou l'AZ91 montrent un déplacement du pH vers une valeur autour de 11. Dans ces conditions de pH et d'après le diagramme de Pourbaix, l'existence d'une couche de  $Mg(OH)_2$  est justifiée.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à l'étude du comportement électrochimique de l'AZ91 et du magnésium pur à l'aide de la technique SIEL et SECM.

La technique SIEL à l'aide d'une bi-électrode a permis l'obtention d'un diagramme d'impédance dit locale correspondant à chacune des phases présentes sur la microstructure de cet alliage. Ceci est un résultat tout à fait original qui n'a, à notre connaissance, jamais été reporté nulle part ailleurs. Ces diagrammes correspondent à la cinétique de dissolution du magnésium indépendamment de la phase. L'analyse de la partie hautes fréquences des diagrammes locaux a mis en évidence la présence d'une capacité pure. La non variation de la capacité en fonction de la position de la bi-électrode a permis de conclure que l'origine du CPE lors des mesures globales est une distribution 2D de la résistance.

Les expériences avec la bi-électrode commerciale et celle conçue à l'UPR 15 montrent qu'il existe un compromis entre la taille et la résolution de la mesure. Ainsi, la diminution de la taille d'une bi-électrode permet de ne pas moyenner les différentes contributions de la densité de courant de la surface d'un substrat.

Bien que la bi-électrode conçue au laboratoire ait permis l'obtention des diagrammes locaux ainsi que l'obtention des cartographies, il reste difficile de retrouver exactement la microstructure de l'alliage sur une cartographie. Ceci est dû d'une part, à une limitation de la bi-électrode (en particulier la dimension de celle-ci) et d'autre part parce que la surface de phases vus au MEB n'est pas forcément la même que celles des produits de corrosion sur la surface.

La technique SECM a permis de mettre en évidence la formation d'une couche protectrice partielle de  $MgO$  au dessus de la surface du magnésium au bout de 24 heures, ce qui est en accord avec le fait que le magnésium et ses alliages ont une cinétique de stabilisation très lente.

La dernière partie de cette étude a été consacrée à l'établissement d'un modèle cinétique pour expliquer la cinétique de dissolution de magnésium pur ainsi que celle de l'AZ91, ceci prenant en compte les résultats expérimentaux. Dans ce modèle, le NDE caractéristique du magnésium et ses alliages est représenté par une réaction chimique à partir de la production des ions  $Mg^+$  adsorbés. La présence d'un film de  $MgO$  et d'une couche d'hydroxyde  $Mg(OH)_2$  a été prise en compte. On a montré, suite aux mesures locales, que le film d'oxyde recouvre la surface métallique partiellement en laissant des sites nus au contact direct avec l'électrolyte. Ce modèle permet de retrouver la forme des diagrammes d'impédance et est cohérent avec la distribution des fréquences.

## *Références Bibliographiques*

- Ambat R., Aung N. N., Zhou W. "Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy" *Corrosion Science*, Vol. 42, No. 8 (2000) 1433-1455.
- Anik M., Avci P., Tanverdi A., Celikyurek I., Baksan B., Gurler R. "Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behaviour of alloy AZ91". *Materials and Design*, Vol. 27 (2006) 347-355.
- Aoki I. V., Bernard M.-C., Cordoba de Torresi S. I., Deslouis C., de Melo H. G., Joiret S., Tribollet B. "Ac impedance and raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media". *Electrochimica Acta*, Vol. 46, No. 12 (2001) 1871-1878.
- Ballerini G., Bardi U., Bignucolo R., Ceraolo G. "About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy". *Corrosion Science*, Vol. 47, No 9 (2005) 2173-2184.
- Bard A. J., Fan F. R., Mirkin M. *Physical Electrochemistry: Principles, methods and applications*. "Scanning Electrochemical Microscopy". Ed., Marcel Dekker (1995) 209-242.
- Baril G. "Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique des mécanismes de corrosion des alliages de magnésium AZ50, AZ91 et du magnésium pur en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ". Thèse INPT, N° d'ordre 1824 (2001).
- Baril G., Blanc C., Keddou M., Pébère N. "Local electrochemical impedance spectroscopy applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, No. 10 (2003) B488-B493.
- Baril G., Pébère N. "The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions". *Corrosion Science* Vol. 43, No. 3 (2001) 471-484.
- Basane S. B., White H. S. "Scanning Electrochemical Microscopy: Measurement of the Current Density at Microscopic Redox-Active Sites on Titanium". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, No. 49 (1998) 9812-9819.
- Basame S. B., White H. S. "Chemically-Selective and Spatially-Localized Redox Activity at Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrodes". *Langmuir*, Vol. 15, No. 3 (1999) 819-825.
- Basame S. B., White H. S. "Scanning Electrochemical Microscopy of Metal/Metal Oxide Electrodes. Analysis of Spatially Localized Electron-Transfer Reactions during Oxide Growth". *Anal. Chem.*, Vol. 71, No. 15 (1999) 3166-3170.
- Bayet E. "Contribution à la mesure de l'impédance électrochimique locale, conception et mise au point d'une nouvelle technique basée sur l'électrode vibrante, et

applications à des systèmes modèles et à des cas de corrosion". Thèse Université Paris VI (1997).

- Bayet E., Huet F., Keddami M., Ogle K., Takenouti H. "A novel way of measuring local electrochemical impedance using a single vibrating probe". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 4 (1997) L87-L90.
- Bayet E., Huet F., Keddami M., Ogle K., Takenouti H. "Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode" *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 24, (1999) 4117-4127.
- Beldjoudi T., Fiaud C., Robbiola L. "Influence of homogenisation and artificial ageing treatments on corrosion behaviour of Mg-Al alloys". *Corrosion*, Vol. 49, No. 9 (1993) 738-745.
- Bohni H., Suter T., Peter T. "Microelectrochemical investigations of MnS inclusions". *Materials Science Forums*, Vol. 25, No. 40 (1995) 192-194.
- Brug G. J., Van Den Eeden A. L. G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H. J. *Electroanal. Chem.* Vol. 176, No. 1-2 (1984) 275-295.
- Cowan K. G., Harrison J. A. "The dissolution of magnesium in  $\text{Cl}^-$  and  $\text{F}^-$  containing aqueous solutions". *Electrochimica Acta*, Vol. 24, No. 3 (1979) 301-308.
- Epelboin I., Gabrielli C., Keddami M., Takenouti H. "A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium". *Electrochimica Acta*, Vol 20, No. 11 (1975) 913-916.
- Epelboin I., Keddami M. "Faradaic impedances, diffusion impedance and reaction impedance". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117, No. 8 (1970) 1052-1056.
- Epelboin I., Keddami M., Lestrade J. C. "Faradaic impedances and intermediates in electrochemical reactions". *Faradaic Discuss. of the Chem. Soc.*, No. 56 (1973) 264-273.
- Epelboin I., Wiart R. "Mechanism of the electrocrystallization of nickel and cobalt in acidic solution". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 118, No. 10 (1971) 1577-1582.
- Fushimi K., Azumi K., Seo M. "Use of a Liquid-Phase Ion Gun for Local Breakdown of the Passive Film on Iron". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, No. 2 (2000) 552-557.
- Fushimi K., Seo M. "Initiation of a Local Breakdown of Passive Film on Iron due to Chloride Ions Generated by a Liquid-Phase Ion Gun". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 11 (2001) B450-B456.

- Gabrielli C. “Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles Instrumentation, and Applications” Edited by: Rubinstein I., Rubinstein R. in: Physical Electrochemistry: Science and Technology. Chapter 6 (1995) 243-292
- Gabrielli C., Huet F., Keddam M., Rousseau P., Vivier V. “Scanning Electrochemical Microscopy Imaging by Means of High-Frequency Impedance Measurements in Feedback Mode”. J. Phys. Chem. B; Vol. 108, No. 31, (2004), 11620-11626.
- Gabrielli C., Huet F., Keddam M. “Real time measurement of electrolyte resistance fluctuations”. J. Electrochem. Soc., Vol. 138, (1991) L82-
- Gabrielli C., Joiret S., Keddam M., Perrot H., Portail N., Rousseau P., Vivier V. “Development of a Coupled SECM-EQCM Technique for the Study of Pitting Corrosion on Iron”. J. Electrochem. Soc., Vol. 153, No. 3 (2006) B68-B74.
- Gabrielli C., Ostermann E., Perrot H., Vivier V., Beitone L., Mace C. “Concentration mapping around copper microelectrodes studied by scanning electrochemical microscopy”. Electrochem. Com., Vol. 7, No. 9 (2005) 962-968.
- Goldstein J., Staniforth M., Newbury D. E., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L C, Michael J R, Joy D. C. “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”. (2002) 586.
- Greenblatt J. H. “Corrosion rate of magnesium in buffered chloride solutions”. J. Electrochem. Soc., Vol. 103, No. 1 (1956) 539-545.
- Gulbransen E. “Anodic behaviour of Mg in  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  buffer solutions. Quasi-steady measurements”. Electrochimica Acta, Vol. 37, No. 8 (1992) 1403-1412.
- Gulbransen E. Taftø J., Olsen A. “The passive behaviour of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations”. Corrosion Science, Vol. 34, No. 9 (1993) 1423-1440.
- Hallopeau X. “Etude de l’efficacité inhibitrice d’oxoanions de type  $\text{XO}_y^{n-}$  sur la corrosion du magnésium pur et d’alliages magnésium-aluminium en milieux aqueux de pH neutre ou basique”. Thèse de l’Université Paris XI Orsay N° d’ordre 4615 (1996).
- Hanawalt J. D., Nelson C. E., Peloubet J. A. Translations American Institution of Mining and Metallurgical Engineers, Vol. 147, (1942) 273-299.
- Hull M. N. “Concerning the production of unipositive magnesium in aqueous electrolytes”. J. Electroanal. Chem., Vol. 38, No. 1 (1972) *APP1-APP4*.

- Isaacs H. S. "The use of the scanning vibrating electrode technique for detecting defects in ion vapor-deposited aluminum on steel". *Corrosion*, Vol. 43, No. 10, (1987) 594-599.
- Isaacs H. S. "Initiation of stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in dilute thiosulfate solution". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, No. 9, (1988) 2180-2183.
- Isaacs H. S. "The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique". *Corrosion Science*, Vol. 28, No. 6, (1988) 547-558.
- James W. J., Straumanis M. E., Bhatia B. K., Johnson J. W. "The difference effect on magnesium dissolving in acids". *J. Electrochem. Soc.* November (1963) 1117-1120.
- Johnson H., Makato I. Masao I., Kasuo M. "Effect of impurities on corrosion behaviour of pure magnesium in salt water environment". *Corrosion*, Vol. 34, No. 7, (1967) 452-458.
- Jönsson M., Thierry D., Persson D. "Formation of corrosion products during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D". *Memories EUROCORR 2005*, Lisbon, Portugal.
- Jönsson, M. Thierry D., LeBozec N. "The influence of microstructure on the corrosion behaviour of AZ91D studied by scanning Kelvin probe force microscopy and scanning Kelvin probe". *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 5 (2006) 1193-1208.
- Jorcin J. B., Orazem M. E., Pébère N., Tribollet B. "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 8-9 (2006) 1473-1479.
- Kerner Z., Pajkossy T. "Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 448, No. 1, 5 (1998) 139-142.
- Krawiec H., Vignal V., Oltra R. "Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions". *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, No. 7 (2004) 655-660.
- Lasia A. "Impedance of porous electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 397, No. 1-2 (1995) 27-33.
- Levich V. G. "Physicochemical hydrodynamics". Prentice Hall Inc., New Jersey (1962).

- Lillard R. S., Moran P. J., Isaacs H. S. "A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 4 (1992) 1007-1012.
- Lister T. E., Pinhero P. J. "Scanning Electrochemical Microscopy Study of Corrosion Dynamics on Type 304 Stainless Steel". *Electrochem. Solid. State. Lett.*, Vol. 5, No. 11 (2002) B33-B36.
- Lister T. E., Pinhero P. J. "The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel using scanning electrochemical microscopy". *Electrochim. Acta*, Vol. 48, No. 17 (2003) 2371-2378.
- Lopez-Buisan M. G. "Evidence of two anodic processes in the polarization curves of magnesium in aqueous media". *Corrosion*, Vol. 57, No.8 (2001) 712-720.
- Lunder O., Aune T. Kr., Nisancioglu K. "Effect of Mn additions on the corrosion behaviour of mould-cast magnesium ASTM AZ91". *Corrosion*, Vol. 43, No. 5 (1987) 291-295.
- Lunder O., Lein J. E., Aune T. Kr., Nisancioglu K. "The role of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in the corrosion of Mg alloy AZ91" *Corrosion*, Vol. 45 No. 9 (1989) 741-748.
- Makar G. L., Kruger J. "Corrosion of magnesium". *International Materials Reviews*, Vol. 38, No. 3 (1993) 138-153.
- Makar G. L., Kruger J. "Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 2 (1990) 414-421.
- Makar G. L., Kruger J., Sieradzki K. "Repassivation of rapidly solidified magnesium-aluminum alloys". *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139 No. 1 (1992) 47-53.
- Makar G. L., Kruger J., Sieradzki K. "Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium aluminum alloys". *Corrosion Science*, Vol. 34 No. 8 (1993) 1311-1323.
- Mathieu S. "Corrosion et protection de l'alliage de magnésium AZ91 élaboré selon différentes voies, et caractérisation électrochimique des différentes phases constitutives". Thèse Université Henri Poincaré, Nancy (2001).
- Mathieu S., Rapin C., Hazan J., Steinmetz P. "Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys". *Corrosion Science*, Vol. 44. No. 12 (2002) 2737-2756.
- *Metals Handbook Vol. 2. Properties and Selection : Non ferrous alloys and special purpose materials.* ASM International, 10<sup>th</sup> Edition (1990).

- Nazarov A. P., Yurasova T. A., “Anodic dissolution of magnesium under positive and negative difference effects”. *Zashchita Metallov.*, Vol. 32, No. 1 (1996) 28-31.
- Newman J. “Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 117. No. 2 (1970) 198-203.
- Newman J. “Current distribution on a rotation disk below the limiting current”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 113. No. 12 (1966) 1235-1241.
- Nguyen T. D., Nguyen T. A., Pham M. C., Piro B., Normand B., Takenouti H. “Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer”. *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 572, No. 2 (2004) 225-234.
- Nordlien J. H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N. “Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 8 (1996) 2564-2572.
- Nordlien J. H., Nisancioglu K., Ono S., Masuko N. “Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 2 (1997) 461-466.
- Nordlien J. H., Ono S., Masuko N., Nisancioglu K. “A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium” *Corrosion Science*; Vol. 39 No. 8 (1997) 1397-1414.
- Paik C. H., White H. S., Alkire R. C. “Scanning Electrochemical Microscopy Detection of Dissolved Sulfur Species from Inclusions in Stainless Steel”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147 No. 11 (2000) 4120-4124.
- Pébère N., Riera C., Dabosi F. “Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochimica Acta* Vol. 35, No. 2 (1990) 555-561.
- Perrault G. G. “The potential-pH diagram of the magnesium-water system”. *J. electroanal. Chem.*, Vol. 51 No. 1 (1974) 107-119.
- Perrault G. G. “Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements”. Vol. VIII Ed. A. J. Bard. New York (1978) 262.
- Perrault G. G. “Potentiostatic study of the magnesium electrode in aqueous solution”. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 27 No. 1 (1970) 47-58.
- Petty R. L., Davidson A. W., Kleinberg J. “The anodic oxidation of magnesium metal: Evidence for the existence of unipositive magnesium”. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 76, No. 2 (1954) 363-366.

- Pluchon C., Loue W., Menet P. Y., Garat M. "Development of semi-solid metal forming feedstock and finished parts". J. Evans Editors. Lights metals, (1995) 1233-1242.
- Polmear I. J. "Magnesium and magnesium alloys". ASM Speciality Handbook, 3-6 (1999).
- Pourbaix M. "Atlas d'équilibres électrochimiques" (1963) 139-145.
- Rausch M. D., McEwen W. E., Kleinberg J. "Anodic Reduction. I. Conversion of benzophenone to benzopinacol by unipositive magnesium". Journal of Am. Chem. Soc., Vol. 76, (1954) 3622-3625.
- Robinson J. L., King P. F. "Electrochemical behaviour of the magnesium anode". J. Electrochem. Soc. January (1961) 36-41.
- Sequeira W. P., Murray M. T., Dunlop G. L., John D. H. St. "Effect of section thickness and gate velocity on the microstructure and mechanical properties of high pressure die cast magnesium alloy AZ91D. Automotive alloys. TMS Annual Meeting and Exhibition. Orlando, Florida (1997) 251-264.
- Simaranov A. Y., Sokolova T. I., Marshakov A. I., Mikhailovskii Y. N. "Corrosion-Electrochemical behaviour of magnesium in acidic media, containing oxidants". Zashchita Metallov, Vol. 27, No. 3 (1991) 403-409.
- Song G., Atrens A., Dargusch M. "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D". Corrosion Science Vol. 41 No. 2, (1999) 249-273.
- Song G., Atrens A., John D. St, Nairn J., Li Y. "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl". Corrosion Science, Vol. 39 No. 5, (1997) 855-875.
- Song G., Atrens A., John D. St, Wu X., Nairn J. "The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions". Corrosion Science Vol. 39 No. 10-11, (1997) 1981-2004.
- Song G., Atrens A., Wu X., Zhang B. "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride". Corrosion Science, Vol. 40 No. 10, (1998) 1769-1791.
- Still J. W., Wipf D. O. "Breakdown of the Iron Passive Layer by Use of the Scanning Electrochemical Microscope". J. Electrochem. Soc., Vol. 144 No. 8 (1997) 2657-2665.
- Tada E., Satoh S., Kaneko H. "The spatial distribution of  $Zn^{2+}$  during galvanic corrosion of a Zn/steel couple". Electrochim. Acta, Vol. 49 No. 14 (2004) 2279-2285.

- Tada E., Sugawara K., Kaneko H.. “Distribution of pH during galvanic corrosion of a Zn/steel couple”. *Electrochim. Acta*, Vol. 49 No. 7 (2004) 1019-1026.
- Tunold R., Holtan H., Berge M.-B. H., Lasson A., Steen-Hansen R. “The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions”. *Corrosion Science*, Vol. 17, No. 4 (1977) 353-365
- Turrentine J. W. “Reversed electrolysis”. *J. of Phys. Chem.* Vol. 12 (1908) 448-467.
- Upton B., Allsop D. F., Kennedy D. “Pressure diecasting” Part. 1; Ed. Pergamon, Press, Oxford, England (1983) 847-872.
- Vermilyea D. A., Decker R. F. “Electrochemical corrosion behavior of films on magnesium and magnesium alloys”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 116, No. 6 (1969) 1487-1495.
- Webb E. G., Alkire R. C. “Pit Initiation at Single Sulfide Inclusions in Stainless Steel”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149 No. 6 (2002) B280-B285.
- Whitby T. R. "Corrosion resistance of metals and alloys", 2 edn, Editorial F. L. LaQue and H. R. Copson, New York, Reinhold (1963) 169.
- Zou F., Thierry D. “Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings”. *Electrochimica Acta*, Vol. 42 (1997) 3293-3301.
- Zou F., Thierry D., Isaacs H. S. “A high-resolution probe for localized electrochemical impedance spectroscopy measurements”. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 6 (1997) 1957-1965.
- Zucchi F., Grassi V., Frignani A., Monticelli C. Trabanelli G. “Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 12-13 (2006). 4136-4143.

## RESUME

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la microstructure sur le processus de corrosion d'un alliage de magnésium AZ91 élaboré par deux technologies différentes. Nous expliquons la similitude des résultats en prenant en compte que les techniques électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion correspondent à une valeur moyenne des phénomènes qui se déroulent à la surface métallique.

Ensuite, nous avons étudié la corrosion des alliages à l'aide des mesures électrochimiques locales. Pour ce faire, nous avons développé un dispositif pour faire des mesures locales, notamment de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale.

Les mesures d'impédance locale montrent que la principale réponse lors des expériences électrochimiques correspond au magnésium, ce qui explique pourquoi la forme des diagrammes d'impédance globale ne varie pas en fonction de la nature de l'électrolyte, de la concentration, du pH et du temps d'immersion. La technique du microscope électrochimique a mis en évidence la présence d'un film qui recouvre partiellement la surface métallique du magnésium.

Ainsi, à partir des résultats expérimentaux globaux et locaux nous proposons un modèle cinétique permettant d'expliquer la corrosion du magnésium et de ses alliages.

## ABSTRACT

We have studied the microstructure influence on the corrosion behavior of two kinds of AZ91 magnesium alloy. The same qualitative electrochemical response has been explained taking into account that electrochemical techniques used (chronopotentiometry, voltametry and electrochemical impedance spectroscopy) involve a global answer of the whole surface metal.

To overcome this problem, local electrochemical techniques have been used particularly local electrochemical impedance spectroscopy. In order to carry out local electrochemical measurements, a home-made probe has been developed in our laboratory.

The local electrochemical impedance diagrams and global impedance diagrams obtained for pure magnesium and for AZ91 alloy presented the same shape as a function of electrolyte type, concentration, pH and immersion time. Thus, it was assumed that the magnesium matrix of the magnesium alloys corrodes first. The experimental results obtained with the SECM technique shown that the metallic surface is cover by a partially protector film.

From global and local electrochemical results a kinetic model was proposed to explain the corrosion process of magnesium pure and its alloys.