



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Paul Sabatier – Toulouse III
Discipline ou spécialité : Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par *Noé Verner MURILLO GUTIERREZ*
Le 28 Janvier 2014

Titre :

Protection contre la corrosion d'alliages de magnésium par des revêtements issus de la voie sol-gel

JURY

<i>Armelle RINGUEDE</i>	<i>Chargée de Recherche CNRS, HDR Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Manuel GAUDON</i>	<i>Maître de Conférences, HDR Université de Bordeaux I</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Florence ANSART Jean-Pierre BONINO</i>	<i>Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse Ingénieur de Recherche CNRS, HDR – CIRIMAT</i>	<i>Directrice de thèse Directeur de thèse</i>
<i>Celia Malfatti Florence Pettinari Nadia Vialas Céline Gazeau</i>	<i>Professeur – Université Fédérale de Rio Grande do Sul Professeur – Université de Toulouse Docteur Ingénieur – Liebherr Aerospace Docteur Ingénieur – Mecaprotec Industries</i>	<i>Examineur Examineur Invitée Invitée</i>

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT*
Directeur(s) de Thèse : *Florence ANSART et Jean-Pierre BONINO*

Remerciements

Deo gratias

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Centre Inter-universitaire de Recherche et Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse, dans l'équipe Revêtements et Traitements de Surface (RTS). Cette thèse a été financée dans le cadre du projet Carters Aéronautiques Innovants à Bénéfice Environnemental (CARAIBE).

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude à Philippe Tailhades pour m'avoir accueilli dans le CIRIMAT durant ces années de thèse.

Je remercie Florence Pettinari, Professeur de l'Université de Toulouse, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Mes remerciements vont également à Armelle Ringuédé, Chargée de Recherche CNRS/HDR de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et Manuel Gaudon, Maître de Conférences/HDR de l'Université de Bordeaux I, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulés. Je tiens également à remercier Madame Nadia Vialas, Docteur/Ingénieur de Liebherr Aerospace, ainsi que Céline Gazeau, Docteur/Ingénieur de Mecaprotec Industries, pour avoir participé au jury de cette thèse.

Je souhaite remercier également Celia Malfatti, Professeur de l'Université Fédérale de Rio Grande do Sul, pour avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examineur mais aussi pour son accueil au sein du Laboratoire de Recherche en Corrosion, où j'ai pu, pendant deux mois, intégrer une équipe dynamique et accueillante. Je remercie aussi Sandra, Elen, Gustavo, Leonardo, Patricia, José, Israel, Rogério, Ahmad et Matias pour leur précieuse aide dans mes travaux ainsi que pour leur chaleureux accueil au sein du groupe.

Un grand merci à l'ensemble des partenaires du projet CARAIBE, en particulier Claude Rossignol, Pierre Barès, Magali Combrouze, Cédric Stéphan, Marie-Joelle Menu, Marie Gressier, Pierre-Louis Taberna, Laurent Arurault et Benjamin Mouls, pour les échanges scientifiques et humains qui m'ont permis d'avancer dans mon travail.

Je tiens aussi à remercier l'équipe technique (Marie-Claire, Pierre, Abdé, Vincent B, Jean-Jacques, Geoffroy) et administrative (Nicole, Christiane, Nabila, Sandrine, Murielle, Isabelle et Maryse) du CIRIMAT, pour avoir facilité le déroulement de cette thèse.

Merci aux doctorants, ingénieurs d'étude et stagiaires avec qui j'ai eu la chance de faire un bout de chemin au CIRIMAT : Justine, Elodie, Julien E, Jean, Jérémy, Lisa, Lucie, Elisa, Leïla, Olivier, Julien « Pablo », Etsuro, « Totof », Eric, Daniel S, Wan-Yu, Lorie, Alexis, Guillaume, Kévin, Jessica, Claire, Dalya, Yohan, Florent, Fabien, Romain, Sébastien, Benjamin F, Léo, Aude, Pauline, Laurent H, Christophe C. En particulier, je remercie Hélène, Jean-Baptiste « JB », Souphiane

« Souf-souf », Frédéric « Fred », Papy « Salek », Dexter « Nicolas R » pour leur aide précieuse pendant ces années de thèse.

Je remercie également les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer et qui m'ont soutenu pendant cette période à Toulouse et au Brésil : Egleh, Zhoure, Paty, Cesar, Simone C, « Meca », « Gil », Thais, Tio João, José, Jaime A. et Enrico. Un merci en particulier à Adriana, Luiza, Lucianna, Léo, Fabio, André « Galo-cinza » et Alex, et surtout à Rafael et Tiago « Coti ».

J'adresse mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Florence Ansart et Jean-Pierre Bonino. Je vous exprime toute ma reconnaissance et gratitude pour m'avoir permis de profiter de vos connaissances scientifiques, toujours dans un cadre très pédagogique. J'ai énormément apprécié votre confiance et patience, mais surtout vos qualités humaines grâce auxquelles j'ai pu m'épanouir scientifiquement et personnellement.

Enfin, je remercie toute ma famille, particulièrement mes parents et mes frères, María Concepción et Braulio Humberto, Braulio Isaac et Isao David, pour leur soutien et motivation durant cette période.

Noé Verner Murillo Gutiérrez

Sommaire

Introduction générale..... 2

Chapitre 1 - Etude bibliographique..... 5

1.1.	Métallurgie du magnésium.....	7
1.1.1.	Courte histoire du magnésium.....	7
1.1.2.	Caractéristiques physico-chimiques du magnésium pur	7
1.1.3.	Alliages de magnésium	8
1.1.3.1.	<i>Alliages de corroyage</i>	8
1.1.3.2.	<i>Alliages de moulage</i>	9
1.1.3.2.1.	Alliages Mg-Al-Zn-Mn.....	9
1.1.3.2.2.	Alliages à bonne moulabilité.....	9
1.1.3.3.	<i>Désignation ASTM</i>	10
1.1.3.4.	<i>Applications en aéronautique</i>	11
1.1.3.5.	<i>L'alliage Elektron 21</i>	11
1.2.	La corrosion	13
1.2.1.	Principes généraux de la corrosion des métaux.....	13
1.2.2.	Corrosion du magnésium et de ses alliages	14
1.2.2.1.	<i>Corrosion du magnésium pur</i>	14
1.2.2.2.	<i>Influence des éléments d'alliage</i>	17
1.2.2.2.1.	Aluminium	17
1.2.2.2.2.	Zinc	18
1.2.2.2.3.	Manganèse	18
1.2.2.2.4.	Yttrium.....	18
1.2.2.2.5.	Zirconium.....	18
1.2.2.2.6.	Terres rares	18
1.2.2.3.	<i>Formes de corrosion principales des alliages de magnésium</i>	19
1.2.2.3.1.	Corrosion par piqûration	19
1.2.2.3.2.	Corrosion filiforme	19
1.2.3.	Corrosion de l'alliage Elektron21	21
1.3.	Traitements de surface contre la corrosion des alliages de magnésium	23
1.3.1.	Prétraitements de surface : dégraissage et décapage chimique	23
1.3.2.	La conversion électrochimique ou anodisation	24
1.3.3.	La conversion chimique	26
1.3.3.1.	<i>Couches de conversion aux chromates</i>	27
1.3.3.2.	<i>Traitements de conversion chimique alternatifs aux chromates</i>	28
1.3.4.	Les revêtements organiques	30
1.3.5.	Les revêtements issus de la voie sol-gel.....	33
1.3.5.1.	<i>Principe du dépôt par voie sol-gel</i>	33
1.3.5.2.	<i>Dépôt de sols par trempage-retrait (dip-coating)</i>	36
1.3.5.3.	<i>Traitement thermique des dépôts</i>	37
1.3.5.4.	<i>Dépôts hybrides inorganiques/organiques issus de la voie sol-gel</i>	37
1.3.5.4.1.	Les dépôts hybrides « base méthacrylate » et « base époxyde ».....	39
1.3.5.4.2.	Incorporation d'inhibiteurs de corrosion aux dépôts hybrides sol-gel	42
1.3.5.4.3.	Incorporation de groupes phosphonates aux dépôts sol-gel pour alliages de magnésium.....	45
1.3.5.4.4.	Systèmes duplex comportant un revêtement du type sol-gel	46

1.3.5.4.5	Dépôts du type sol-gel comme primaires pour dépôts organiques	48
1.4.	Vers mes travaux de thèse.....	49

Chapitre 2 - Techniques expérimentales..... 51

2.1.	Substrat d'étude.....	53
2.2.	Formulation des sols	54
2.2.1.	Sol « base méthacrylate »	54
2.2.2.	Sol « base époxyde »	55
2.2.3.	Dopage des sols avec un inhibiteur de corrosion : le nitrate de cérium	57
2.2.4.	Modification des sols par un précurseur phosphonaté.....	57
2.3.	Analyse rhéologique des sols	61
2.4.	Dépôt de revêtements hybrides par trempage-retrait (dip-coating)	61
2.5.	Microscopie optique.....	62
2.5.1.	Décalage de la lumière (light-shift).....	62
2.5.2.	Dépôt métallique par PVD pour observation optique de revêtements hybrides.....	63
2.6.	Microscopie électronique à balayage	64
2.7.	Mesures topographiques	65
2.8.	Mesure de l'épaisseur.....	65
2.9.	Techniques de caractérisation électrochimique	66
2.9.1.	Chrono-potentiométrie	66
2.9.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	66

Chapitre 3 - Caractérisation et préparation de surface de l'alliage Elektron21 coulé-T6..... 71

3.1.	Microstructure et composition du substrat.....	73
3.2.	Préparation de surface.....	75
3.2.1.	Voie mécanique : polissage des échantillons bruts	75
3.2.2.	Voie chimique : décapage	77
3.2.2.1.	<i>Procédé de décapage chimique</i>	77
3.2.2.2.	<i>Caractérisation morphologique du substrat décapé chimiquement</i>	78
3.2.2.3.	<i>Discussion.....</i>	84
3.3.	Caractérisation électrochimique du substrat	85
3.4.	Formation des couches de conversion sur l'alliage de magnésium E121 coulé-T6	89
3.4.1.	Conversion chimique à base de nitrate de cérium	89
3.4.1.1.	<i>Elaboration des couches de conversion à base de cérium</i>	90
3.4.1.2.	<i>Chrono-potentiométrie durant la formation des couches de conversion à base de cérium</i>	90
3.4.1.3.	<i>Morphologie et composition des couches de conversion.....</i>	91
3.4.1.4.	<i>Discussion sur l'action du nitrate de cérium.....</i>	94
3.4.2.	Conversion chimique à base d'acide phosphorique	94
3.4.2.1.	<i>Elaboration des couches de conversion phosphatées.....</i>	95
3.4.2.2.	<i>Chrono-potentiométrie durant la formation des couches de conversion phosphatées.....</i>	95
3.4.2.3.	<i>Morphologie et composition des couches de conversion phosphatées.....</i>	96
3.4.2.4.	<i>Etude électrochimique en milieu corrosif de la couche de conversion phosphatée</i>	101
3.4.2.5.	<i>Discussion sur la conversion chimique à base d'acide phosphorique</i>	103
3.5.	Bilan.....	105

Chapitre 4 - Protection contre la corrosion de l'alliage Elektron21 coulé-T6 par des revêtements issus de la voie sol-gel 107

4.1.	Revêtement « base méthacrylate »	109
4.1.1.	Préparation des dépôts	109
4.1.2.	Caractérisations morphologiques	109
4.1.3.	Comportement en corrosion	110
4.1.4.	Discussion	112
4.1.5.	Influence de l'ajout de nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion dans le sol précurseur	113
4.1.5.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	113
4.1.5.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	114
4.1.5.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	117
4.1.5.4.	<i>Discussion</i>	118
4.1.6.	Influence de l'ajout d'un alcoxyde phosphonaté dans le sol précurseur	119
4.1.6.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	120
4.1.6.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	120
4.1.6.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	121
4.1.6.4.	<i>Discussion</i>	123
4.1.7.	Bilan	124
4.2.	Revêtement « base époxyde »	125
4.2.1.	Préparation des dépôts	125
4.2.2.	Caractérisations morphologiques	126
4.2.3.	Comportement en corrosion	129
4.2.4.	Discussion	133
4.2.5.	Influence de l'ajout de nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion dans le sol précurseur	134
4.2.5.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	134
4.2.5.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	135
4.2.5.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	137
4.2.5.4.	<i>Discussion</i>	140
4.2.6.	Influence de l'ajout d'un alcoxyde phosphonaté dans le sol précurseur	141
4.2.6.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	141
4.2.6.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	142
4.2.6.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	143
4.2.6.4.	<i>Discussion</i>	145
4.2.7.	Bilan	145
4.3.	Systèmes hybrides à architecture « bicouche »	147
4.3.1.	Revêtement base époxyde « bicouche »	147
4.3.1.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	147
4.3.1.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	148
4.3.1.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	155
4.3.1.4.	<i>Discussion</i>	160
4.3.2.	Influence des épaisseurs de couche d'« inertage » et de « nivellement »	161
4.3.2.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	161
4.3.2.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	162
4.3.2.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	165
4.3.2.4.	<i>Discussion</i>	169

4.3.3.	Influence du traitement thermique du dépôt hybride « bicouche »	171
4.3.3.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	171
4.3.3.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	172
4.3.3.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	173
4.3.3.4.	<i>Discussion</i>	176
4.3.4.	Bilan	177
4.4.	Systèmes duplex.....	179
4.4.1.	Système duplex : couche de conversion phosphatée + revêtement base époxyde « monocouche ».....	179
4.4.1.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	179
4.4.1.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	180
4.4.1.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	182
4.4.1.4.	<i>Discussion</i>	185
4.4.2.	Système duplex : couche de conversion phosphatée + revêtement base époxyde « bicouche ».....	187
4.4.2.1.	<i>Préparation des dépôts</i>	187
4.4.2.2.	<i>Caractérisations morphologiques</i>	188
4.4.2.3.	<i>Comportement en corrosion</i>	190
4.4.2.4.	<i>Discussion</i>	193
4.4.3.	Bilan	194

Conclusion générale 195

Références bibliographiques 203

Abréviations

SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
MEB	Microscope/Microscopie Electronique à Balayage
OCP	Potentiel d'abandon (Open Circuit Potential)
BSE	Back Scattered Electrons
SEI	Secondary Electron Image
DRX	Diffraction de Rayons X
GPTMS	3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane
ASB	Aluminium tri-sec-butoxyde
TIP	Isopropoxyde de Titanium
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
TR	Terres Rares
SEO	Spectrométrie d'Emission Optique
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
ATR FT-IR	Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infra-Red Spectroscopy

Introduction générale

Impulsé par trois grands industriels : Liebherr Aerospace, Eurocopter et Turbomeca, accompagnés de sous-traitants PMI, ETI et PME et de 4 laboratoires de recherche, le Projet CARAIBE (CARTers Aéronautiques Innovants à Bénéfice Environnemental) a pour objectif la fabrication de carters de turbine hélicoptère en alliages de magnésium. L'application de ces alliages légers correspond à la nouvelle génération de moteurs et turbines à basse consommation de carburant, permettant aussi de réduire les émissions de gaz toxiques.

L'alliage de magnésium qui fait l'objet de l'étude est l'Elektron21 (E121), un alliage de magnésium nouveau, commercialisé en 2005, qui combine une bonne coulabilité à des caractéristiques mécaniques intéressantes, et à une résistance à la corrosion supérieure à d'autres familles d'alliages de magnésium. Cependant, la technologie de mise en forme du magnésium est encore en développement et l'on rencontre des contraintes qui l'empêchent d'être utilisée communément dans l'aviation civile : l'usinage du magnésium est mal connu et la corrosion reste un verrou majeur. Trois types de mise en forme de l'alliage sont envisagés dans le projet CARAIBE : forgé, extrudé et coulé. Les présents travaux ont été réalisés sur la matière coulée.

Dans le cadre de cette problématique, notre étude se focalise sur la protection des alliages de magnésium contre la corrosion par des revêtements non toxiques exempts de Cr^{6+} , en substitution aux traitements antérieurement utilisés comme le **mordançage**, la chromatisation ou l'anodisation chromique. Ces revêtements doivent également être compatibles avec les étapes ultérieures telles que l'application de vernis ou de peintures.

En partenariat avec l'entreprise Mecaprotec, l'équipe RTS (Revêtements et Traitements de Surface) de l'Institut Carnot CIRIMAT, intervient au niveau du développement de revêtements anticorrosion produits par la voie sol-gel, respectueux des nouvelles réglementations internationales, notamment REACH (de l'anglais *Regulation on Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals*).

Ce mémoire de thèse est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre fait une synthèse bibliographique des principaux sujets abordés dans ces travaux. D'abord, des généralités sur le magnésium métallique et ses alliages, suivies des méthodes conventionnelles de protection contre la corrosion pour cette famille de métaux structuraux, sont énoncées. Enfin, l'état de l'art des revêtements produits par la méthode sol-gel développés pour la protection spécifique d'alliages de magnésium, ainsi que les voies d'orientation de ce travail de recherche, sont présentés.

Le second chapitre liste les conditions de préparation des matériaux et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de ceux-ci.

Dans le troisième chapitre, une caractérisation microstructurale de l'alliage Elektron21 est présentée, accompagnée d'une étude électrochimique de celui-ci exposé à un milieu corrosif, dans le but d'établir un référentiel pour la suite de l'étude. Ce chapitre inclut également l'étude du prétraitement de l'alliage par décapage mécanique et chimique et, enfin, la formation de couches de conversion à base de cérium et de phosphates.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel, pour la protection de l'alliage de magnésium Elektron21. Cette investigation inclut l'étude de deux revêtements hybrides, « base méthacrylate » et « base époxyde », ainsi que la modification physico-chimique de leur formulation initiale par l'incorporation soit d'un inhibiteur de corrosion, le $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, soit d'un organosilane phosphonaté.

Finalement, les résultats discutés dans ce mémoire sont synthétisés dans les conclusions générales, avant de proposer quelques perspectives de recherche.

Chapitre 1 - Etude bibliographique

1.1. Métallurgie du magnésium

1.1.1. Courte histoire du magnésium

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

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

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

1.1.2. Caractéristiques physico-chimiques du magnésium pur

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

On l'obtient principalement à partir de la magnésie blanche ($MgCO_3$), minéral d'une teneur en Mg de 29% en poids, extrait par deux voies différentes : 1) l'électrolyse en milieu sel fondu d'un chlorure anhydre (obtenu par chloruration de la magnésie calcinée (oxyde de magnésium)) et 2) par silicothermie, où la magnésie est réduite à haute température sous vide par de puissants réducteurs.

Tableau I. Propriétés du magnésium pur [2].

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

1.1.3. Alliages de magnésium

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

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

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

- alliages de corroyage
- alliages de moulage

1.1.3.1. Alliages de corroyage

On distingue six catégories d'alliages corroyés.

- alliages d'aluminium et zinc
- alliages au manganèse
- alliages au zirconium
- alliages au thorium
- alliages aux terres rares
- alliages au lithium

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

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

1.1.3.2. Alliages de moulage

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

- alliages Mg-Al-Zn
- alliages à bonne moulabilité

1.1.3.2.1 *Alliages Mg-Al-Zn-Mn*

Le premier sous-groupe correspond aux alliages du système Mg-Al-Zn-Mn qui sont les plus utilisés et qui se caractérisent par leur faible coût. L'ajout d'aluminium améliore le durcissement structural et la ductilité. Il permet d'augmenter la coulabilité et les caractéristiques mécaniques. De plus, l'addition de manganèse en faible proportion dans ce système joue un rôle anticorrosion, puisqu'il élimine l'effet néfaste des impuretés comme le Fe et le Ni, formateurs de composés intermétalliques qui constituent des microcathodes [3].

1.1.3.2.2 *Alliages à bonne moulabilité*

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

Tableau II. Alliages de magnésium à bonne moulabilité ; propriétés apportées par les éléments d'addition [2].

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

1.1.3.3. Désignation ASTM

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

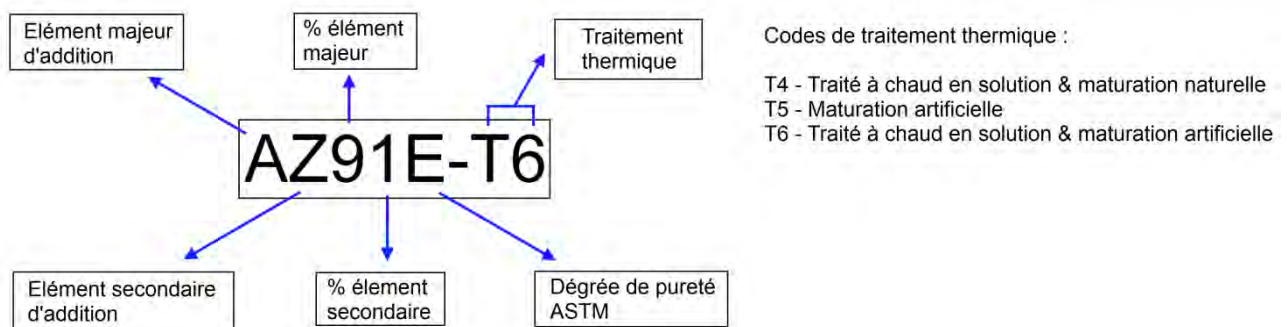


Figure 1. Schéma représentant la désignation ASTM d'alliages de magnésium.

Tableau III. Codification ASTM des éléments d'addition pour alliages de magnésium.

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

1.1.3.4. Applications en aéronautique

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

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

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

1.1.3.5. L'alliage Elektron 21

Cet alliage a été développé et commercialisé dans la dernière décennie (2005) par la compagnie Magnesium Elektron Limited (MEL). Il fait partie du groupe d'alliages de magnésium contenant des éléments de la famille des terres rares, avec l'ajout de zirconium et de zinc (Mg-Nd-Gd-Zr-Zn). Les terres rares augmentent la tenue à la corrosion du magnésium [4]; le zinc, améliore la coulabilité de l'alliage et diminue sa porosité [2]; quant au zirconium, il permet d'accroître les

caractéristiques mécaniques du magnésium par l'affinement de grain [5,6]. Suivant la norme ASTM, la désignation de l'alliage Elektron21 est EV31A [7].

Le Tableau IV contient la composition de cet alliage et, dans un but comparatif, le Tableau V contient ses caractéristiques physiques et celles d'autres alliages structuraux [1,8–11].

Tableau IV. Composition chimique de l'alliage Elektron21 commercialisé par Magnésium Elektron Ltd. [8].

	Néodyme	Gadolinium	Zirconium	Zinc	Magnésium
% massique	2,6 – 3,1	1,0 – 1,7	0,6 (saturé)	0,2 - 0,5	Balance

Tableau V. Caractéristiques physiques du magnésium Elektron21 commercialisé par MEL, et celles d'autres métaux structuraux [1,8–11].

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

1.2. La corrosion

La corrosion peut être définie comme le résultat de l'action chimique ou électrochimique exercée sur un matériau par son milieu environnant, aboutissant à la transformation physico-chimique et la dégradation des propriétés mécaniques de celui-ci [12]. C'est un phénomène d'une grande importance économique, car il représente des pertes et des dépenses qui dépassent plusieurs milliards d'euros par an pour l'Europe [13]. Pour mieux comprendre les phénomènes qui impliquent la dégradation des matériaux, en particulier les matériaux métalliques, nous verrons par la suite quelques principes généraux sur la corrosion des métaux.

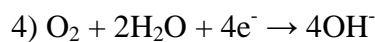
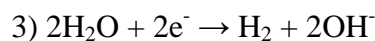
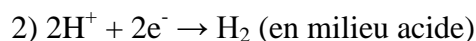
1.2.1. Principes généraux de la corrosion des métaux

En milieu liquide, la corrosion des matériaux métalliques implique des réactions entre le métal (électrode) et une solution (électrolyte), qui en service, sont habituellement en contact avec d'autres pièces métalliques dans leur environnement de travail. Une pile galvanique se met alors en place, manifestée par l'apparition d'un courant électrique, en dehors de toute source extérieure, induit par le déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. Les électrodes constituant cette pile sont appelées « anode » et « cathode », et sont alors le siège des réactions électrochimiques qui impliquent la dissolution du métal dans l'électrolyte à l'anode [14]. Il existe deux types de réaction :

L'oxydation, produite à l'anode, représente la dissolution du métal suivant la réaction :



La réduction, produite à la cathode, représente la transformation d'espèces telles que O_2 , H_2O ou H_2 :



La force électromotrice des réactions d'oxydo-réduction (redox), est la différence de potentiel existant entre l'anode et la cathode, caractéristique des éléments entrant en jeu dans les réactions. Ce potentiel est appelé **potentiel standard d'électrode**, E° , et il est déterminé par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. Dans le cas des phénomènes de corrosion, ces réactions précédentes se produisent simultanément à un potentiel alors appelé potentiel de corrosion, E_{cor} . Nous pouvons aussi rappeler que lorsqu'une électrode est plongée dans un électrolyte, le potentiel pris par celle-ci est appelé potentiel en circuit ouvert, E_{ocp} .

1.2.2. Corrosion du magnésium et de ses alliages

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

1.2.2.1. Corrosion du magnésium pur

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

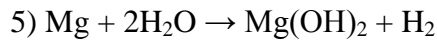
$$E_{Mg^{2+}/Mg}^\circ = -2,37 V$$

Cette propriété permet d'utiliser le magnésium et ses alliages comme anodes sacrificielles pour la protection cathodique d'autres métaux à usage industriel [2]. Exposé à l'air, le magnésium se recouvre d'une couche d'oxyde qui le protège contre l'oxydation. En solution aqueuse, le magnésium se dissout par réaction électrochimique avec l'eau et produit un film d'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, et du gaz hydrogène, qui est un mécanisme indépendant de la concentration en oxygène [15,16].

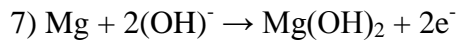
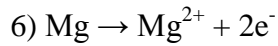
Tableau VI. Potentiel standard d'électrode de quelques métaux à usage industriel [17].

Demi-réaction de réduction	Potentiel standard d'électrode, E (V)
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1,50
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0,80
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0,34
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,23
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,70
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,93
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,05

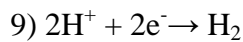
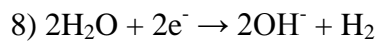
La réaction primaire principale pour la corrosion du magnésium en solution aqueuse est :



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

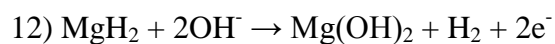
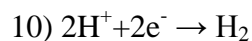


Et cathodiques :



Ces réactions sont représentatives des phénomènes galvaniques ayant lieu lorsque le magnésium est exposé à un milieu aqueux, et sont liées à la distribution d'ions Mg^{2+} et OH^- à la surface de celui-ci. Les sites cathodiques correspondent à la réaction (8), et montrent une prédominance d'ions OH^- et de valeurs de pH alcalins, tandis que les sites anodiques ont une valeur de pH acide, et une forte activité d'ions Mg^{2+} , en raison de la dissolution anodique du métal [18].

Le diagramme de Pourbaix [19] (Figure 2) montre la possibilité de protection du magnésium à des valeurs de pH élevées, grâce à la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pendant la réaction de corrosion. Les réactions suivantes sont considérées dans le diagramme potentiel-pH :



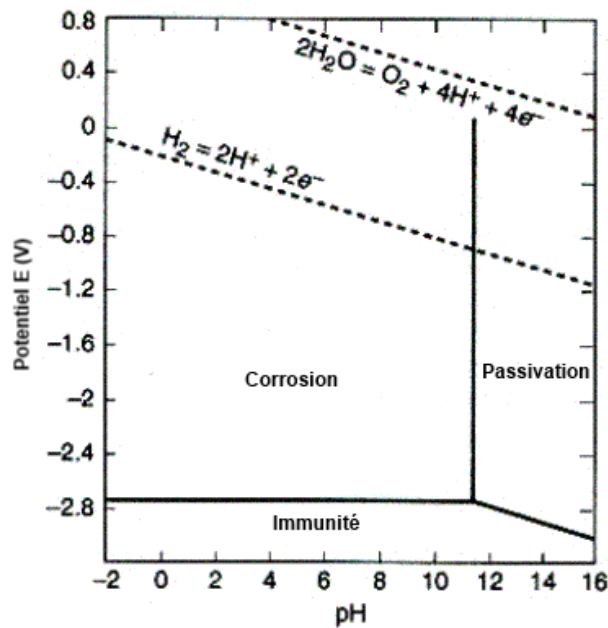


Figure 2. Diagramme de Pourbaix du magnésium [19].

La déshydratation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ entraîne la formation de MgO , et les deux composés coexistent et constituent la couche passive du magnésium métallique exposé à l'air [20–23]. Cette couche constitue une protection assez efficace du magnésium exposé à des environnements ruraux et industriels, de manière à ce que sa vitesse de corrosion se situe entre celle de l'aluminium et celle des aciers à bas carbone (Tableau VII). En atmosphère naturelle, la corrosion du magnésium peut être du type localisée mais la conductivité, le type d'espèces ioniques, la température de l'électrolyte, et son aération, ainsi que la composition et l'homogénéité de l'alliage, etc., jouent un rôle sur la morphologie de la corrosion.

La couche de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cristallise sous la forme de « brucite », un composé de structure hexagonale, qui protège le magnésium métallique en milieu alcalin. La passivité du magnésium est détruite par plusieurs anions, comme SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^- [24–27]. Ces derniers sont considérés particulièrement agressifs pour les alliages de magnésium, et leur vitesse d'attaque est fortement influencée par les conditions de pH de l'électrolyte [15,28–32].

Tableau VII. Résultats de corrosion après exposition de 2-5 ans de différents alliages [2].

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

¹ Atmosphère marine. Contient des particules de chlorures. Normalement, ces atmosphères sont hautement corrosives, et dépendent de la direction du vent, vitesse du vent et de la distance au bord de mer.

² Atmosphère industrielle. Contient des concentrations en dioxyde de soufre, chlorures, phosphates et nitrates.

³ Atmosphère rurale. Ne contient pas de contaminants chimiques. Les principaux éléments corrosifs sont l'humidité, l'oxygène et en moindre proportion du dioxyde de carbone

1.2.2.2. Influence des éléments d'alliage

La corrosion du magnésium et de ses alliages dépend fortement de la pureté de celui-ci et de la nature et des éventuelles impuretés, particulièrement les métaux lourds comme le fer, le cuivre ou le nickel, dont plusieurs ont des niveaux de tolérances bien définis au-dessus desquels la résistance à la corrosion diminue très fortement. Ces impuretés sont à l'origine de la formation de micro-piles galvaniques au sein du magnésium, qui accélèrent les réactions d'oxydo-réduction entre le métal et l'environnement [33,34].

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

1.2.2.2.1 *Aluminium*

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

passive du magnésium [35–37]. De l'autre côté, la teneur en Al est à l'origine d'une augmentation de la phase β -Mg₁₇Al₁₂, et ainsi du couplage galvanique existant entre celle-ci et la phase α -Mg [38].

1.2.2.2.2 Zinc

Bien que cet élément soit en général ajouté pour affiner les grains des alliages Mg-Al, l'addition de zinc peut améliorer légèrement la tenue contre la corrosion de ceux-ci [37].

1.2.2.2.3 Manganèse

Le manganèse est ajouté aux alliages de Mg-Al dans le but de former une phase Mn-Fe et de récupérer ainsi le fer présent dans le métal fondu. Ces composés intermétalliques Mn-Fe, n'ont pas d'effets négatifs sur la tenue à la corrosion de l'alliage [3,39].

1.2.2.2.4 Yttrium

L'addition d'yttrium jusqu'à 2,5% peut améliorer la résistance à la corrosion du magnésium, grâce à la dissolution de celui-ci dans la phase α de magnésium. Par contre, au-delà de cette valeur, des composés intermétalliques Mg₂₄Y₅ apparaissent dans la microstructure de l'alliage. Le couplage galvanique entre la matrice α de magnésium et les composés intermétalliques facilite la formation de piqûres de corrosion dans l'alliage [27,32].

1.2.2.2.5 Zirconium

Cet élément est incorporé pour augmenter les propriétés mécaniques du magnésium, car il permet d'affiner les grains [5,6]. Le zirconium contribue à la tenue contre la corrosion des alliages de magnésium grâce à la formation d'une couche de passivation plus protectrice [40]. D'autre part, lorsque l'alliage est saturé en Zr, la matrice α -Mg est enrichie de cet élément et présente une meilleure tenue à la corrosion. Chang et al. [41] ont étudié le comportement en corrosion d'un alliage Mg-Nd-Zn-Zr, en milieu chloruré (5% massique de NaCl), pour lequel les zones riches en zirconium de l'alliage présentent une meilleure tenue à la corrosion que la matrice α -Mg. Cela est attribué à la formation d'un film protecteur de composés plus stables que ceux formés par la matrice de magnésium.

1.2.2.2.6 Terres rares

Les éléments de la série des terres rares, « TR », comme Ce, La, Nd et Gd, permettent la formation de phases Al₁₁-TR, plus stables à des températures élevées que la phase β -Mg₁₇Al₁₂. L'affinement microstructural obtenu par effet d'alliage, induit un accroissement des propriétés mécaniques à haute température de ces alliages de magnésium [42]. La formation de composés intermétalliques permet de réduire le taux d'impureté dans la matrice α -Mg [35,43,44]. La formation de phases Al-TR permet de diminuer la quantité de phase β -Mg₁₇Al₁₂, et par conséquent le couplage galvanique entre cette dernière et la phase α -Mg [4,45].

La présence de terres rares permet aussi la formation d'une couche d'oxydes plus résistante aux environnements agressifs [4,23]. Le gadolinium forme une couche passive de $Gd(OH)_3$, un composé insoluble dans l'eau qui protège le substrat métallique des espèces corrosives et qui permet de réduire la corrosion localisée dans les alliages de magnésium [46,47]. En particulier, l'addition d'éléments tels que Nd, Ce ou Ho, diminue la vitesse de corrosion des alliages Mg-Al en milieu chloruré [35,48–52].

1.2.2.3. Formes de corrosion principales des alliages de magnésium

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

- Mauvaise qualité de l'alliage : par contenu excessif de métaux lourds (fer, cuivre, nickel, ...) [33,34].
- Défauts de design et assemblage : accumulation d'humidité, couplage avec matériaux incompatibles, etc. [53].

1.2.2.3.1 *Corrosion par piqûration*

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

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

Dans les alliages de type AE (aluminium, terres rares), la piqûration est limitée. Ce comportement est attribuée à la présence des zones riches en Al à l'origine de l'effet barrière anticorrosion, grâce à la formation d'une couche passive riche en alumine [35].

1.2.2.3.2 *Corrosion filiforme*

Ce type de corrosion est typiquement associé aux surfaces métalliques protégées par un revêtement barrière. Comme le montre la Figure 3, la corrosion filiforme se développe à l'interface entre le

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

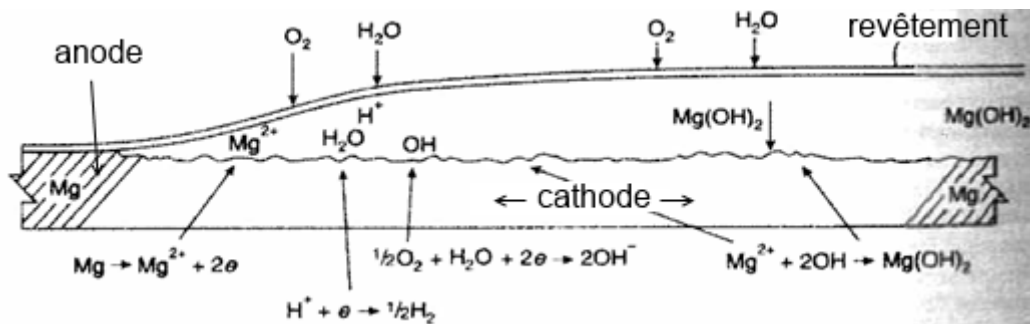


Figure 3. Représentation schématique d'une cellule de corrosion filiforme du magnésium [2].

1.2.3. Corrosion de l'alliage Elektron21

A ce jour, peu de publications nous renseignent sur le comportement en corrosion de l'alliage Elektron21. Parmi celles-ci, nous pouvons signaler l'étude réalisée par Kielbus et al. [54], qui montre l'influence des conditions de traitement thermique de l'alliage coulé sur la tenue à la corrosion de celui-ci. Il a été montré que l'équilibre entre les phases β et β' , $Mg_3(Nd-Gd)$, peut varier selon le traitement thermique appliqué, ce qui induit une modification de la vitesse de corrosion de l'alliage. La vitesse de corrosion a été évaluée en fonction de la perte de masse des échantillons exposés à une solution à 3,5 % massique de NaCl pour une période de 5 jours.

La résistance à la corrosion sous contrainte du magnésium El21 en milieu aqueux chloruré a été étudiée par Kannan et al. [55], et comparée à celle des alliages ZE41 (Mg-Zn-Zr), AZ80 (Mg-Al-Zn) et QE22 (Mg-Ag-Nd-Zr). Ici, l'alliage El21 présente la meilleure résistance à la corrosion sous contrainte, attribuée à la présence des terres rares, qui forment un mélange d'oxydes stables de néodyme et gadolinium qui protègent le substrat métallique. Padekar et al. [56] ont récemment publié une étude comparative du comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage AZ91D et de l'Elektron21 en milieu chloruré, qui rapporte des résultats supérieurs pour ce dernier.

Les résultats de la tenue à la corrosion de l'alliage El21 présentés dans ces références, sont basés sur l'évaluation des aspects morphologiques de l'alliage après exposition aux environnements corrosifs. Des informations complémentaires sur le comportement électrochimique de l'alliage en milieu aqueux n'ont pas été retrouvées lors de cette analyse bibliographique.

1.3. Traitements de surface contre la corrosion des alliages de magnésium

Une méthode efficace pour lutter contre la corrosion des métaux consiste à déposer des revêtements protecteurs à la surface de ceux-ci. Ces dépôts forment ainsi une barrière physique qui protège le substrat métallique du milieu environnant, et leurs performances dépendent de critères tels que la nature chimique, l'uniformité, l'adhérence et l'absence de porosités. Certains revêtements contenant un inhibiteur de corrosion peuvent présenter un pouvoir auto-cicatrisant.

De nos jours, il existe plusieurs types de traitements de surface appliqués par différentes techniques en vue de la protection contre la corrosion du magnésium et de ses alliages. Nous listons quelques techniques et procédés utilisés pour la protection des alliages de magnésium.

1.3.1. Prétraitements de surface : dégraissage et décapage chimique

Le traitement de surface des alliages de magnésium comporte souvent une étape de préparation préalable de la surface, afin d'obtenir les conditions optimales pour la formation de couches protectrices sur le substrat métallique. Tout d'abord, la surface doit être libre d'impuretés, notamment exempte de résidus d'huile, qui pourraient empêcher le dépôt et ainsi réduire l'adhésion de celui-ci sur le substrat. Pour cela, une première étape du prétraitement consiste en un dégraissage, généralement effectué en trois sous-étapes : nettoyage dans un solvant organique, comme l'acétone, suivi d'un dégraissage dans une solution alcaline (ex. $\text{NaOH} + \text{Na}_3\text{PO}_4$) [34,57] et un rinçage à l'eau puis à l'éthanol.

Cependant, les conditions de pH de ce prétraitement facilitent le développement d'une couche d'oxydes/hydroxydes de magnésium, comme nous l'avons vu au paragraphe §1.2.2.1. La présence de cette couche est aussi un facteur qui peut diminuer l'adhérence de dépôts protecteurs sur le substrat, et par conséquent leur degré de protection.

De ce fait, une deuxième étape du prétraitement est appliquée, et consiste au décapage de la surface par le biais d'acides organiques [58] ou inorganiques, qui permettent d'enlever la couche de passivation et une partie de l'extrémité du substrat métallique qui est dissoute dans la solution acide.

Le prétraitement des alliages de magnésium par l'acide fluorhydrique est couramment utilisé car il permet de produire une couche riche en fluorures de magnésium qui, comme nous le détaillerons dans les paragraphes à venir, apporte une protection contre la corrosion du substrat métallique. Néanmoins, du fait que l'exposition à ce composé représente un risque pour la santé, son utilisation a été contournée. L'action de l'acide chlorhydrique entraîne également la formation de composés à

la surface des alliages de magnésium [59], mais qui possèdent de très faibles propriétés anticorrosives comparés aux fluorures.

Nwaogu et al. [34] ont étudié l'influence du traitement de l'alliage AZ31 de magnésium par des solutions acides inorganiques de type : H_2SO_4 , HNO_3 et H_3PO_4 , à différentes concentrations et temps de traitement. Les acides sulfurique et phosphorique forment une couche de produits de réaction à la surface de l'alliage, alors que l'acide nitrique permet de mettre à nu la surface de l'alliage et d'en révéler la microstructure. Ce dernier permet en particulier d'enlever une quantité suffisante de matière du substrat et de réduire ainsi la quantité d'impuretés introduites au cours des opérations préalable d'usinage (Fe, Cu, Ni). Ainsi, le substrat d'AZ31 décapé à l' HNO_3 présente une meilleure résistance au brouillard salin, en raison de la diminution des couplages galvaniques entre les impuretés et la matrice de magnésium.

L'acide nitrique permet donc d'enlever suffisamment de matière au substrat métallique et de supprimer les impuretés de sa surface. Il n'entraîne pas le dépôt de produits de réaction à la surface des alliages de magnésium et permet d'obtenir une surface propre apte à recevoir un revêtement ultérieur.

1.3.2. La conversion électrochimique ou anodisation

L'anodisation est un procédé électrolytique qui implique également le passage d'un courant électrique à travers le métal à recouvrir. Dans ce cas la pièce est située à l'anode de la cellule électrochimique et la tension, ou le courant imposé, conduit à une oxydation de la surface de l'alliage. Différents types d'anodisation peuvent exister qui se différencient par la composition chimique du bain utilisé et le mode d'application du courant (potentiostatique, galvanostatique ou alternatif).

Ci-après, nous citons les procédés d'anodisation qui font l'objet d'études et de développements commerciaux, utilisés pour la protection des alliages de magnésium dans l'industrie automobile et aéronautique.

Anodisation en acide fluorhydrique modifié : Cette anodisation nécessite l'utilisation d'une solution de difluorure d'ammonium, dichromate de sodium et de l'acide phosphorique, avec l'application d'un courant alternatif [60]. Ici, le revêtement est constitué de composés de chrome (III) et (VI), en mélange avec des phosphates, hydroxydes, chromates et fluorures de magnésium [53]. Ce dépôt présente une bonne stabilité en milieu humide et à haute température.

Procédé Anomag : Ce procédé consiste en une solution d'ammoniac et phosphate de diammonium, exempt de l'utilisation de chrome. Le dépôt résultant est principalement constitué d'oxyde et

hydroxyde de magnésium, mélangé avec du phosphate de magnésium. Les revêtements formés par ce procédé sont denses et résistants, souvent utilisés comme base d'adhésion pour des peintures [53,61].

Procédé Magoxid : La production d'un plasma à la surface de l'électrode de travail fait fondre partiellement celle-ci. Il se développe ainsi une couche céramique d'oxydes sur le substrat de magnésium. Le bain comporte des anions tels que des phosphates, borates, silicates, aluminates ou fluorures, ajusté à des valeurs de pH entre 8 et 9. Composé majoritairement de MgO, Mg(OH)₂, MgF₂ et MgAl₂O₄, ce revêtement comporte 3 couches d'épaisseur et de morphologie différentes, notamment au niveau de la porosité, et peut servir comme base d'accroche pour des peintures [53,61].

Procédé Dow17 : Développé par la compagnie Dow Chemical Company, c'était le premier traitement de conversion électrochimique du magnésium dans les années 1940. Le courant appliqué dans ce procédé peut être soit alternatif ou continu, avec un potentiel d'environ 100 V. L'électrolyte consiste en une solution de traitement contenant du dichromate de sodium, di-fluorure d'ammonium et de l'acide phosphorique. La composition de la couche anodique est principalement du MgF₂, NaMgF₃, Mg_{x+y/2}O_x(OH)_y et quelques traces de Cr₂O₃ [53,61].

Procédé HAE : Appelé ainsi par son inventeur, Harry A. Evangelides en 1952, le procédé consiste en l'application d'un courant alternatif à un potentiel d'environ 125 V, dans un électrolyte composé de Al(OH)₃, KF, K₂MnO₄, Na₃PO₄ et KOH, à des valeurs de pH autour de 14. Le revêtement résultant présente des bonnes caractéristiques anti-abrasion, et de résistance à la corrosion [53,61,62].

Revêtement anodique Tagnite : Ce traitement de surface a été développé en 1990 aux Etats Unis, comme un procédé d'anodisation alternatif aux composés de chrome. Le bain électrolytique comporte des hydroxydes, fluorures et des silicates, qui sont incorporés au revêtement. Ce dernier est composé majoritairement de MgO et des traces de silicates (SiO₂) à la surface [53]. Les concepteurs de ce traitement affirment que ce procédé présente des caractéristiques anticorrosion, anti-abrasion et d'adhérence supérieures à celles des procédés Dow17 et HAE [53,61].

Procédé Keronite : Initié en Russie et développé au Royaume Uni, ce procédé est basé sur l'oxydation micro-arcs (PEO, plasma electrolytic oxidation). La surface de magnésium est transformée en céramiques complexes, principalement composée de MgAl₂O₄, avec la présence de SiO₂ et SiP. Le revêtement résultant présente de bonnes propriétés de dureté, résistance à l'abrasion, barrière thermique et de résistance à la corrosion [61].

Autres revêtements anodiques : Dans la perspective de développer des procédés de traitement de surface exempts de composés à base de chrome, d'autres revêtements anodiques alternatifs aux procédés commerciaux présentés précédemment ont été étudiés par différents auteurs.

La production d'une couche anodique de MgO et Mg(OH)₂ sur un alliage Mg-Zn-Ca est rapportée par Lei et al [63], dans une solution de KOH à pH compris entre 6 et 10, avec un potentiel imposé de 1 V pendant 2 heures. Les couches obtenues dans le bain à 6 mol·L⁻¹ en KOH montrent une morphologie poreuse et lamellaire, alors que pour une concentration de 10 mol·L⁻¹ la couche est plus compacte et couvrante. Les revêtements ont été étudiés par polarisation potentiodynamique en milieu chloruré de NaCl à 3,5% massique. L'auteur montre que pour 10 mol·L⁻¹ de KOH, est obtenue la plus faible densité de courant de corrosion, ainsi qu'un potentiel de corrosion plus noble que ceux obtenus à 6 mol·L⁻¹ en KOH.

L'alliage AM60 a été traité par Verdier et al. [64] dans une solution contenant du KOH, KF et Na₂HPO₄, avec l'ajout de NaAlO₂ à différentes concentrations, avec des courants anodiques de 2,5 à 100mA·cm². Les dépôts obtenus sont constitués de Mg₁₇Al₁₂, MgO et MgAl₂O₄, et recouvrent pratiquement la totalité de la surface du substrat. Cependant, le comportement en corrosion des revêtements n'est pas rapporté.

Des paramètres tels que la composition du substrat ont une influence sur la morphologie des couches anodiques, comme le montrent Shi et al. [65] sur des alliages Mg-Al de contenu variable en Al de 5, 10, 22 et 41% massique. Plus le contenu en aluminium est important, plus grande est la portion de la phase β dans l'alliage. La couche anodique développée sur la phase α montre qu'elle est plus homogène que celle formée sur la phase β de l'alliage, la dernière présentant des porosités et défauts qui diminuent la résistance à la corrosion du substrat en milieu chloruré (5% massique de NaCl). Les auteurs montrent dans une autre étude, la possibilité de contrôler la morphologie des couches anodiques par ajustement de la densité de courant anodique appliquée au bain électrolytique [66].

1.3.3. La conversion chimique

Le traitement par conversion chimique consiste à la production d'une couche superficielle de composés chimiquement liés au substrat métallique, par réaction entre celui-ci et un électrolyte. Ces composés sont constitués en général d'oxydes et des sels du métal en question. La couche de conversion apporte d'une part une protection contre la corrosion, et d'autre part une excellente base d'accroche pour des revêtements organiques, notamment les peintures [53,67].

Les composés formés en surface sont en général des oxydes, formés à partir de composés comme les chromates, vanadates, molybdates, terres rares ou phosphates, entre autres. Nous présentons une analyse bibliographique de l'état de l'art de la protection du magnésium par des couches de conversion obtenues dans des électrolytes contenant des chromates, terres rares, et phosphates.

1.3.3.1. Couches de conversion aux chromates

Le traitement à base de chromates, ou « chromatisation », est utilisé pour la protection anticorrosion de métaux notamment d'aciers [68] et d'alliages d'aluminium [69], en raison de leurs excellentes propriétés de protection anticorrosive, mais aussi parce qu'ils peuvent être utilisés comme base d'adhésion pour des peintures. La chromatisation du magnésium et de ses alliages est appelé aussi « mordantage », couramment utilisé dans l'industrie [12].

Le procédé Dow 1 est un traitement de chromatisation commercial développé par la société Dow-Corning, qui consiste en l'immersion de pièces dans une solution contenant 25% massique d' HNO_3 , et 15% massique de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce traitement peut inclure aussi des composés fluorés (20% massique HF + 0,25% massique MgF_2) pour activer la surface métallique et, dans ce cas, le procédé est plutôt appelé Dow 7 [70].

Le mécanisme de formation des couches consiste en la dissolution de la surface métallique et en la réduction de l'eau pour produire des ions OH^- , ce qui entraîne un incrément du pH à l'interface électrolyte/métal et ainsi la précipitation d'une couche complexe qui contient à la fois du chrome trivalent et hexavalent. La stabilité chimique de ces composés dans des environnements corrosifs leur permet de protéger les substrats métalliques, ainsi que d'apporter un effet auto-cicatrisant, grâce aux propriétés inhibitrices du Cr^{6+} [71,72].

Sur le magnésium, il a été montré que les couches de conversion à base de chrome sont denses et constituées de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, où les propriétés protectrices du revêtement sont dues à la présence de ce dernier composé [73]. La vitesse de formation du revêtement est associée à la diffusion du Cr^{6+} à travers le revêtement déjà déposé [74]. Les alliages AZ91C, AZ63A et AZ31C traités par des couches de chromates montrent des durées de vie supérieures dans les tests de brouillard salin, en comparaison à d'autres familles d'alliages (ZKxx ou WExx) [75].

Malgré les excellentes caractéristiques anticorrosives des couches de conversion à base de chromates, ces composés sont hautement toxiques. Les normes internationales, notamment REACH, interdisent l'utilisation de composés à base de Cr^{6+} , classé CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique). De ce fait, d'autres traitements de conversion ont été étudiés en vue du remplacement du chrome. Nous verrons pour la suite des exemples de traitements de conversion chimique à base de différents composés.

1.3.3.2. Traitements de conversion chimique alternatifs aux chromates

Les composés dérivés des éléments du groupe VI-B du tableau périodique et similaires (molybdates, vanadates, permanganates et tungstates) ont été les premières alternatives à l'utilisation du chrome étudiées pour le traitement de conversion des aciers [76] et les alliages d'aluminium [77–80]. Ces traitements de conversion ont été étudiés par la suite sur les alliages de magnésium [81–86]. Des composés organiques tels que l'acide oxalique [87] ou l'acide phytique [88] ont été également utilisés pour la formation de couches de conversion sur les alliages de magnésium AZ91D et AZ61. La présence de fissures et les faibles épaisseurs ($< 1 \mu\text{m}$) de ces familles de couches de conversion induisent cependant des performances anticorrosion médiocres en milieu chloruré (0,1% massique NaCl).

Le traitement du magnésium avec des composés fluorés a fait l'objet de plusieurs études qui portent sur la protection contre la corrosion d'alliages de magnésium [89–93]. Les couches de conversion formées sont couvrantes et montrent des performances anticorrosion élevées, grâce à la formation de composés chimiquement stables du type MgF_2 et $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ [94]. Dans le domaine médical, ce type de traitement de surface présente un intérêt particulier en vue de l'application d'implants à base d'alliages de magnésium, mais qui ont besoin d'être protégés contre la biodégradation du matériau [95,96].

Bien que les couches de fluorures présentent des caractéristiques intéressantes contre la corrosion du magnésium, l'exposition aux solutions de fluorures ou à l'acide fluorhydrique représente un risque important pour la santé [97,98]. De ce fait, l'utilisation de ces composés est à éviter.

Nous nous focalisons sur deux groupes de couches de conversion : les couches à base de « terres rares », et les « phosphates ». Ces types de composés présentent des caractéristiques anticorrosives intéressantes, ainsi que des avantages en termes de manipulation contrairement aux composés du chrome ou le fluor.

Couches de conversion à base de terres rares : Dans la dernière décennie, la recherche de procédés de conversion chimique plus respectueux de la santé et de l'environnement, notamment dans le cas des alliages d'aluminium, a conduit au développement de travaux de recherche sur l'effet inhibiteur de composés de la série des lanthanides, en particulier le cérium [99–103].

Différents travaux portent sur la protection anticorrosion des alliages de magnésium par des couches de conversion à base de lanthanides [104–107]. Rudd et al. [108] ont étudié l'action de sels de lanthanides : $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, sur la protection contre la corrosion de l'alliage WE43 (Mg-Y-Zr-TR). Des caractérisations électrochimiques de ces couches de conversion immergées dans une solution tampon de H_3BO_3 et $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ont été effectuées par polarisation

potentiodynamique et par SIE. Il est montré que les couches à base de lanthanides ont toutes un effet protecteur du magnésium, mais celles à base de cérium présentent les meilleures caractéristiques protectrices.

Constituées majoritairement d'oxyde et hydroxyde de cérium [105], les couches de conversion à base de cérium sont principalement développées sur les sites cathodiques du substrat de magnésium, en général représentés par la phase beta de l'alliage et les composés intermétalliques [59,108]. Ici, les espèces Ce(III) et Ce(IV) coexistent au sein de la couche [109]. La présence de Ce(IV) dans la couche de conversion aurait tendance à diminuer la résistance à la corrosion de celle-ci [110].

Bien que ces couches puissent retarder la corrosion du magnésium, le phénomène est observable uniquement pendant une courte durée d'exposition aux milieux agressifs [108]. La morphologie poreuse et pulvérulente de ces couches [59,109] est responsable de l'écaillage de celle-ci et de la perte rapide du caractère protecteur.

Couches de conversion à base de phosphates et permanganates : Des procédés de phosphatation ont été développés et utilisés pour la protection des aciers [111–114] et des alliages d'aluminium [115]. Le développement des alliages de magnésium dans les années précédentes, et la recherche de traitements de surface alternatifs aux composés à base de chrome ont conduit au transfert de ce type de revêtements protecteurs sur ce nouveau type d'alliages. De nos jours il existe plusieurs types de traitements qui comportent l'utilisation de phosphates [116–118], associés à des sels de permanganates [119–124].

Zhou et al. [125] décrivent les mécanismes de formation d'une couche de conversion à base de phosphates/permanganates, sur l'alliage AZ91D de magnésium. Les auteurs rapportent la formation préférentielle de la couche phosphatée sur la phase alpha, riche en Mg, attribuée à des phénomènes galvaniques entre celle-ci et la phase beta, riche en aluminium.

De morphologie irrégulière due à la formation de fissures, les couches de phosphates contiennent des oxydes et hydroxydes amorphes [38,119,125–128]. La température du bain de conversion [121] et le temps de traitement [119] sont des paramètres ayant une forte influence sur l'épaisseur et la compacité du revêtement. Une étude récente réalisée par Zhao et al. [129] rapporte les effets d'un champ magnétique sur la formation de couches de conversion phosphatées. Les auteurs montrent que grâce à l'effet magnétohydrodynamique, le champ magnétique uniformise la distribution des cations Mg^{2+} , homogénéisant ainsi la formation d'un dépôt exempt de fissures.

Bien que les couches de conversion à base de phosphates et permanganates, présentent en général des propriétés anticorrosion inférieures à celles utilisant les chromates ou fluorures, celles-ci

peuvent apporter une protection appréciable aux alliages de magnésium, voire supérieure, dans le cas du procédé commercial Dow 1 [121,128].

Ils présentent également pour les alliages de magnésium, une meilleure protection que les couches de conversion à base de terres rares. Rappelons que ces dernières présentent une faible adhésion au substrat de magnésium. Rocca et al. [120] ont comparé la résistance à la corrosion d'une couche de conversion à base de phosphates/permanganates ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KMnO}_4$) à celle à base de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sur les alliages de magnésium AZ91D et AM50. Les caractéristiques anticorrosion de ces revêtements ont été étudiées par des moyens électrochimiques (SIE et polarisation potentiodynamique), ainsi que par des tests de corrosion accélérée (essai en brouillard salin). Les résultats montrent que les substrats revêtus par la couche à base de cérium présentent une résistance à la corrosion inférieure à celle de la couche de phosphates/permanganates. De plus, les auteurs rapportent un effet auto-cicatrisant plus marqué pour ces derniers composés, lors des essais de corrosion accélérée réalisés sur des pièces prototype de taille réelle.

Nwaogu et al. [34] rapportent le traitement de l'alliage AZ31 avec de l' H_3PO_4 à 40, 60 et 80 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 15, 30, 60 et 120 s. Une étude menée par SIE en milieu chloruré (5% massique de NaCl) montre que la couche de phosphates formée à la surface du substrat augmente considérablement la résistance à la polarisation de celui-ci, ce qui induit une résistance à la corrosion supérieure par rapport au substrat nu.

Les couches de conversion phosphates-permanganates représentent donc une alternative intéressante à l'utilisation de composés toxiques ou de manipulation dangereuse, comme les sels de Cr(VI) et l'acide fluorhydrique. De plus, ces couches présentent des caractéristiques qui leur permettent de servir de base d'accroche pour des dépôts des revêtements organiques ou hybrides [67].

1.3.4. Les revêtements organiques

Typiquement, les revêtements organiques sont appliqués lors des dernières étapes du procédé de protection de métaux [130], leur fonction principale étant d'agir comme une barrière physique entre le substrat métallique et son environnement, de façon à l'isoler des espèces agressives [53]. La Figure 4 présente un schéma des couches qui composent le traitement anticorrosion pour un alliage de magnésium (AM50) utilisé dans l'industrie automobile.

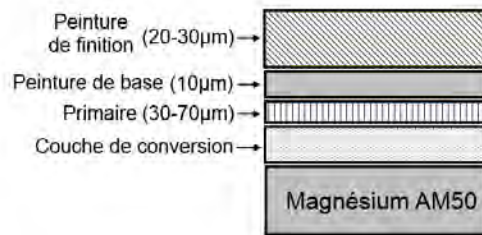


Figure 4. Représentation schématique d'un système de protection anticorrosion utilisé dans l'industrie automobile. Revêtement de qualité Classe A pour des jantes en alliage de magnésium AM50 [130].

Il existe de nos jours une grande variété de familles de dépôts organiques, notamment acryliques, acétates, époxydes, polyesters, polyéthylènes, vinyles, etc. Les principales difficultés retrouvées lors de la protection de métaux par des revêtements organiques sont, entre autres, l'obtention de couches uniformes, l'adhérence ainsi que le risque de dégradation du polymère exposé au rayonnement UV et à des agents corrosifs [53].

Les peintures solvantées : Les dépôts sont effectués par pulvérisation. Des systèmes polymériques à base d'acrylates, polypyrroles, polyanilines et polyesters, sont couramment utilisés pour la protection d'aciers et d'alliages d'aluminium. Toutefois, plusieurs d'entre eux n'ont pas connu les mêmes performances sur le magnésium et ses alliages, probablement dû à leurs faibles caractéristiques de stabilité en milieu alcalin, leur résistance au rayonnement UV moindre ainsi que l'adhésion elle-même de ces revêtements [33,53].

Les peintures en poudre électrostatiques : Ce procédé de dépôt par pulvérisation, consiste au transport de poudres fines par un flux d'air ou de gaz, qui sont dirigées vers le substrat par le biais de charges électrostatiques appliquées à la poudre et au substrat, chacune d'un signe opposé. Après dépôt, la pièce est traitée thermiquement afin de la fondre et consolider le revêtement [33]. Etant donné que ce procédé n'utilise pas de solvants organiques, il est intéressant d'un point de vue environnemental. Par contre, il présente quelques désavantages, notamment le contrôle de l'hygrométrie. Il s'agit dans tous les cas de dépôts épais avec une difficulté de recouvrement uniforme des zones confinées. Les températures élevées ($\sim 120^{\circ}\text{C}$) nécessaires pour la fusion de la poudre, peuvent ne pas être acceptables pour certains types de substrats, comme quelques polymères [53].

Dépôt électrophorétique (E-coating) : Cette technique en immersion, consiste à déposer des particules de charge positive et dispersées dans un électrolyte, sur une électrode de travail chargée négativement constituée de la surface à traiter. Celles-ci sont transportées par électrophorèse sous l'effet d'un champ électrique pour former un revêtement relativement dense, compact et homogène

[33]. Les avantages de ce procédé sont notamment le temps de dépôt, la simplicité de mise en œuvre et l'application sur des pièces de formes complexes.

Néanmoins, dans le cas des alliages de magnésium, ce procédé présente quelques difficultés : les alliages de magnésium peuvent être corrodés par des électrolytes aqueux ; le magnésium dans ce cas se recouvre rapidement d'une couche passive de $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$, qui empêche le dépôt du revêtement et diminue l'adhérence de celui-ci au substrat [33].

1.3.5. Les revêtements issus de la voie sol-gel

Le procédé sol-gel permet la production de revêtements céramiques, de verres et de composés hybrides organiques-inorganiques à partir de précurseurs en solution. Ce procédé permet leur mise en œuvre à la température ambiante, suivie le plus souvent d'un post-traitement thermique. Les revêtements hybrides obtenus par voie sol-gel ont fait l'objet de récents développements au CIRIMAT pour la protection du zinc et de ses alliages [131,132], des alliages d'aluminium [133,134] pour des applications anticorrosion et pour des applications tribologiques [135,136]. De plus, les revêtements issus de cette voie peuvent être utilisés en tant que bases d'accroche souvent nommés « primaires d'adhésion », pour des traitements de finition, comme les peintures [137,138]. Nous verrons dans les prochains paragraphes les principes de base de ce procédé d'élaboration de dépôts protecteurs.

1.3.5.1. Principe du dépôt par voie sol-gel

Le terme sol-gel signifie solution-gélification et le procédé d'élaboration qui en découle consiste en une polymérisation inorganique de précurseurs moléculaires en solution dans un solvant, eau et/ou alcool, transformés en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation analogues à celles des polymères organiques.

Les précurseurs sont en général des alcoxydes de structure moléculaire $M(OR)_n$, où R est un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}) et M est un métalloïde. Les alcoxydes les plus répandus sont à base de silicium (ex : le tétraéthylorthosilicate, TEOS, Figure 5), mais ceux-ci peuvent être associés à d'autres cations métalliques. Cette solution, liquide, contenant les précurseurs et le solvant, connue plutôt sous le nom de « sol », évolue par des réactions chimiques d'hydrolyse, et de condensation, pour aboutir à un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

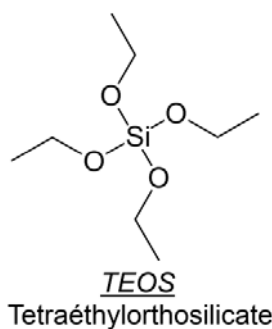
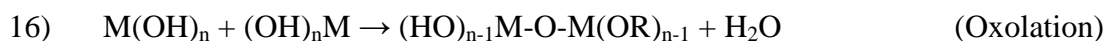


Figure 5. Formule chimique d'un alcoxyde silylé, le TEOS.

L'hydrolyse [139] consiste en la réaction entre un alcoxyde et l'eau, permettant la formation d'un alcool (Eq. 14). La condensation des alcoxydes à la température ambiante s'effectue par hydrolyse des groupes OR par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre, suivant la réaction :



La condensation [139] correspond à la réaction des groupes hydrolysés qui réagissent pour former des ponts « métalloxane », M-O-M. Deux mécanismes entrent en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation. L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (Eq. 15), alors que dans l'oxolation, deux alcoxydes partiellement hydrolysés participent à la réaction (Eq. 16).



La solution ainsi obtenue, appelée « sol », est constituée de colloïdes (oligomères) dispersés dans une phase liquide. Il se forme ainsi progressivement un réseau constitué de chaînes M-O-M et M-OH-M qui fait augmenter la viscosité du milieu et conduit à la gélification du système, c'est-à-dire, à la formation d'un réseau solide emprisonnant le solvant [140]. L'avantage majeur du procédé sol-gel est la distribution homogène des éléments présents dans le sol qui est conservée lors de la transition sol→gel.

Dans le cas du dépôt sur des substrats métalliques, des réactions identiques se produisent à l'interface entre le sol et la surface du métal dont la surface est partiellement hydrolysée, entraînant la formation de liaisons chimiques covalentes [137] qui assurent l'ancrage chimique au substrat (Figure 6).

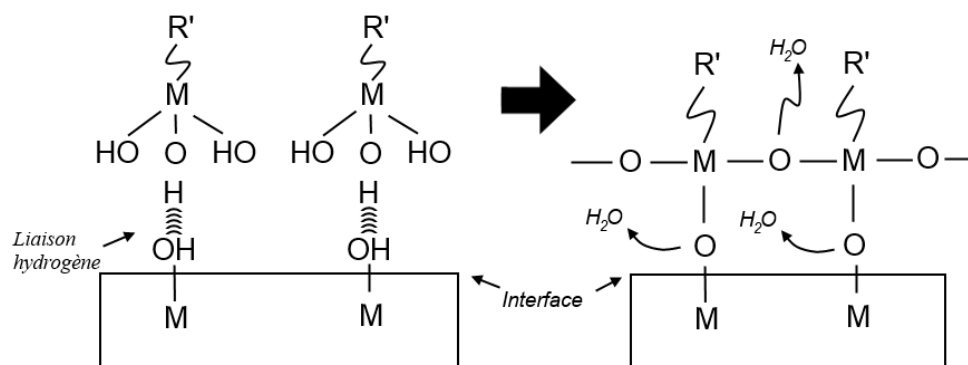


Figure 6. Schématisation des réactions interfaciales entre un dépôt issu de la voie sol-gel et un substrat métallique [137,141].

Différents facteurs peuvent influencer la cinétique des réactions d'hydrolyse et condensation [139]:

La température : intervenant dans toute réaction chimique, a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et condensation, puis pendant le vieillissement et le stockage de celui-ci. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

La nature et la concentration en alcoxyde : En fonction du type d'hybride que l'on veut élaborer, on choisit la nature du ou des précurseurs, et la concentration de ceux-ci qui jouent un rôle sur la vitesse des processus réactionnels.

Le solvant : les alcoxydes précurseurs étant en général peu ou pas miscibles dans l'eau, il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. La réaction d'hydrolyse nécessitant la présence d'eau, une certaine quantité est ajoutée au milieu réactionnel. Le sol de départ est donc généralement une solution d'alcool et d'eau dans des proportions à définir en fonction des précurseurs et des vitesses de réaction recherchées. Le choix de celui-ci peut-être dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils). Les caractéristiques physico-chimiques du matériau obtenu après évacuation du solvant, dépendra également du post-traitement thermique appliqué en particulier des conditions de pression-température.

Le pH du sol : ce paramètre est d'importance particulière dans les sols majoritairement aqueux, puisqu'il joue un rôle important dans l'évolution des réactions : un pH acide facilite la substitution de groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis qu'un pH alcalin privilégie la formation de liaisons M-O-M par condensation.

Lors de la transition sol-gel, le gel contient encore des groupes MOH voisins qui peuvent se condenser. La formation de nouveaux ponts métalloxanes augmente le degré de réticulation du gel, ainsi que son module d'élasticité [139]. Les modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification se manifestent par différents processus :

- **La polymérisation**, ou renforcement du réseau par de nouvelles liaisons,
- **Le mûrissement**, qui est un processus de dissolution et de reprecipitation,
- **La synérèse**, qui accompagne le phénomène de réticulation par un rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant.

1.3.5.2. Dépôt de sols par trempage-retrait (dip-coating)

La polyvalence du procédé sol-gel permet, à partir du sol encore liquide, d'envisager diverses mises en forme pour le matériau final, parmi lesquelles des films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Il existe trois principaux types de procédés utilisés pour former des films minces, à savoir le dépôt par centrifugation (spin-coating), pulvérisation (spray-coating) et le trempage-retrait (dip-coating).

Nous nous intéresserons essentiellement au trempage-retrait, car il permet, comme nous le verrons par la suite, de contrôler avec précision l'épaisseur des films. Cette technique est la plus fréquemment citée dans les articles scientifiques alors que la pulvérisation porte elle, sur des travaux à caractère plus technologique.

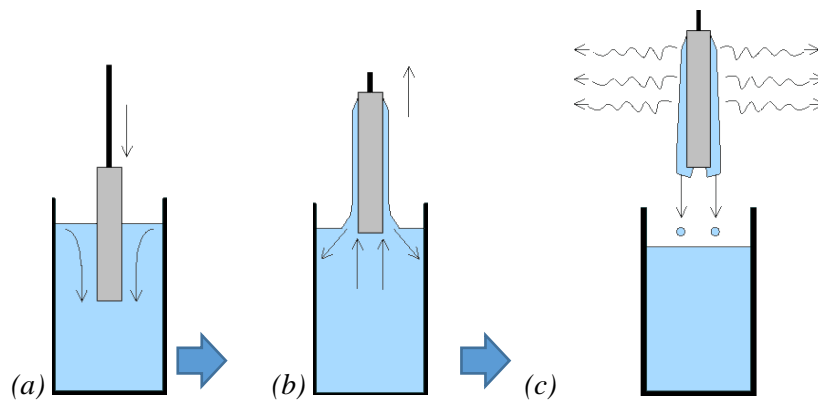


Figure 7. Schématisation du dépôt de couches minces par trempage-retrait (dip-coating). Le substrat est immergé dans la solution (a) et retiré à une vitesse constante (b), afin de permettre l'évaporation de solvants contenus dans le sol (c).

Le dip-coating consiste en immerger le substrat dans le sol puis à le retirer à une vitesse contrôlée (Figure 7). Conformément à la loi de Landau et Levich [142], applicable aux fluides newtoniens, cette technique permet de contrôler l'épaisseur du film formé en fixant la viscosité du sol et la vitesse de retrait, suivant l'équation :

$$17) \quad e = k(\eta v)^{2/3} \gamma_{LV}^{-1/6} \rho g^{-1/2}$$

Où : e = épaisseur du dépôt ; η = viscosité du milieu ; v = vitesse de retrait ; ρ = masse volumique du sol ; γ_{LV} = tension de surface liquide/vapeur ; g = gravité ; k = constante.

D'après cette relation, pour un sol d'une viscosité donnée (η), la quantité de sol entraînée est d'autant plus élevée que la vitesse de retrait (v) est grande. Pour de faibles vitesses de retrait, l'effort gravitationnel a pour effet d'entraîner un écoulement du sol et de limiter ainsi son épaisseur à la surface du substrat. Cette étape doit être contrôlée afin de limiter les contraintes internes dans le

film et d'obtenir un revêtement cohérent, adhérent et sans fissure [143]. Les propriétés de cohésion et d'adhérence sont, dans tous les cas, étroitement liées à la nature des précurseurs et « additifs » constituant le sol et à leurs conditions de mise en œuvre sous forme de film.

1.3.5.3. Traitement thermique des dépôts

Après dépôt, la transformation du sol liquide en une phase solide se poursuit (cf. Eq. 15, 16). Comme nous l'avons évoqué précédemment, la température a une influence importante sur la cinétique des réactions, ainsi que sur le degré de développement du réseau polymérique. Il est possible d'appliquer un traitement thermique aux dépôts sol-gel dans le but de favoriser la formation de liaisons, et d'accélérer la consolidation du matériau final. Les températures de traitement des matériaux issus de la voie sol-gel sont comprises entre la température ambiante [144], et des températures supérieures à 1000°C [145]. Le choix de la température de traitement des dépôts issus du procédé sol-gel dépend de la nature chimique du matériau élaboré (oxyde ou hybride), mais également des caractéristiques finales souhaitées pour celui-ci [146,147]. Il est également possible d'effectuer plusieurs dépôts sur un même substrat afin d'augmenter l'épaisseur finale, avec entre chaque dépôt, la nécessité d'un traitement thermique [148].

1.3.5.4. Dépôts hybrides inorganiques/organiques issus de la voie sol-gel

Le procédé sol-gel associé à la méthode de dépôt par dip-coating, a été dans un premier temps utilisé pour le dépôt de matériaux inorganiques, notamment des céramiques et des verres, les applications concernant la protection contre la corrosion de substrats tels que les aciers [149] et les alliages d'aluminium [150]. Toutefois, ce type de dépôts présentent quelques désavantages comme par exemple leur fragilité et la difficulté de produire des dépôts d'épaisseur élevée (>1 µm) sans fissuration [151].

La préparation des matériaux hybrides peut être réalisée par le biais de différentes techniques de synthèse. Par exemple, à partir de l'hydrolyse et condensation d'un ou plusieurs précurseurs alcoxydes, associés à des groupes fonctionnels organiques qui s'incorporent au réseau inorganique. Après un traitement thermique à basse température, il est possible de produire des matériaux hybrides inorganiques/organiques [152].

Un autre moyen de synthèse est la formation simultanée des réseaux organique et inorganique. Selon la nature de l'interface entre ces deux fractions, celles-ci peuvent être divisées en deux classes différentes (Figure 8). Dans la **Classe I**, les phases organiques et inorganiques du système hybride sont entrelacées l'une à l'autre, et la cohésion entre celles-ci est assurée par des ponts d'hydrogène,

forces de Van der Waals ou des liaisons ioniques. La **Classe II** correspond à un hybride où les deux phases sont liées partiellement par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes [137,153].

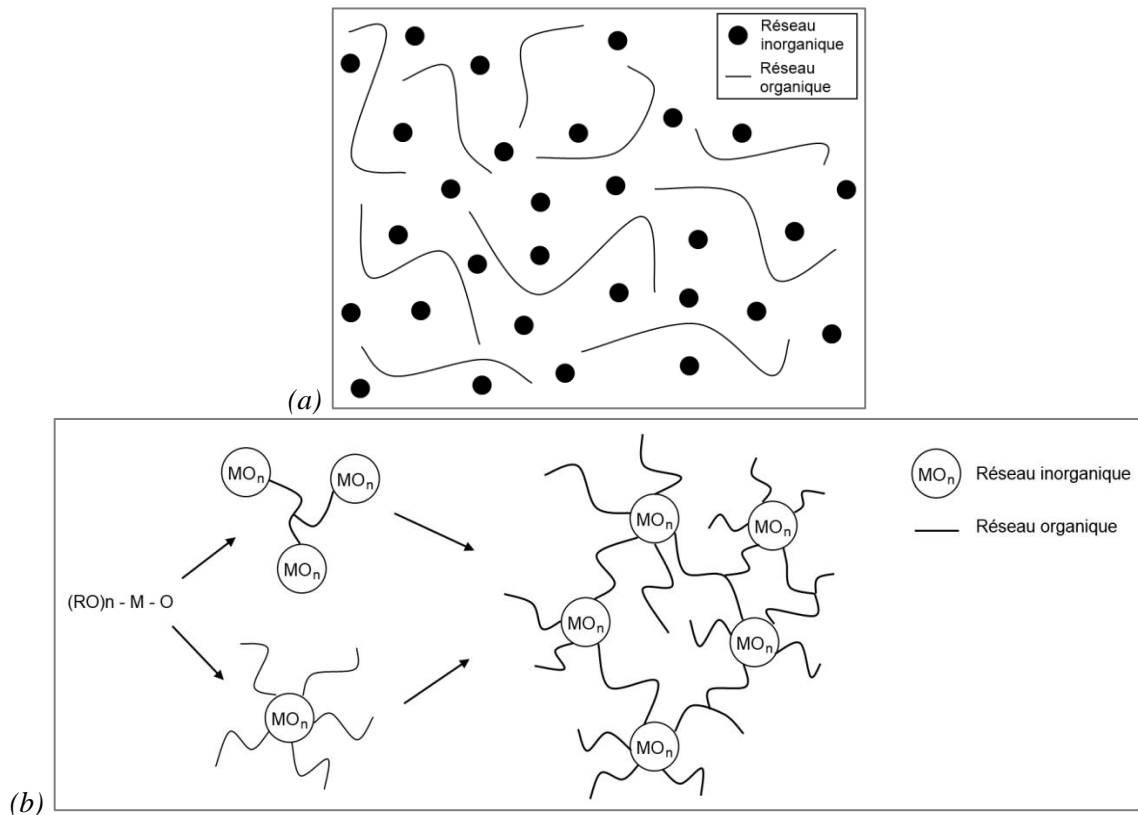


Figure 8. Schématisation des matériaux hybrides organiques/inorganiques de classe I (a) et de classe II (b) [137].

Les caractéristiques spécifiques aux revêtements hybrides, déjà mises en évidence pour plusieurs types d'alliages, ont été également mises à profit pour la protection contre la corrosion d'alliages de magnésium. De nos jours, diverses familles de précurseurs alcoxydes hybrides hydrolysables (Figure 9), qui comportent des fonctions organiques telles que acrylate, amino, vinyl, sulfide, phenyl, etc., ont fait l'objet de plusieurs études [33,53,138,154].

L'ajout des composés organiques apporte des propriétés spécifiques au matériau, comme l'élasticité, la formabilité [151,155] et l'amélioration de l'adhésion au substrat. Ces propriétés sont d'une importance particulière, car elles permettent de réduire l'écaillage et la fissuration du dépôt générées par des contraintes internes lors de la transition liquide-solide, et ultérieurement par la différence de coefficients d'expansion thermique entre le substrat et le dépôt [152]. Plusieurs auteurs ont montré l'intérêt d'utiliser des précurseurs possédant une fonction organique associée à la partie inorganique. Par exemple, Zucchi et al. [156,157] ont utilisé un alcoxyde ayant des longues chaînes alkyles (octadecyltriméthoxysilane, OTMS), pour la protection de l'alliage AZ31 de

magnésium. Ce précurseur permet la formation de dépôts hybrides homogènes et stables chimiquement. De plus, la présence de composants organiques entraîne la formation de couches denses de faible porosité, ce qui rend le réseau solide plus flexible et moins sensible à la fissuration durant l'étape de traitement thermique [151].

D'autres précurseurs ont été mis en œuvre par voie sol-gel pour la protection du magnésium pur, notamment le phényltriméthoxysilane, qui a pour intérêt spécial le caractère hydrophobe apporté par le cycle phényl [158,159].

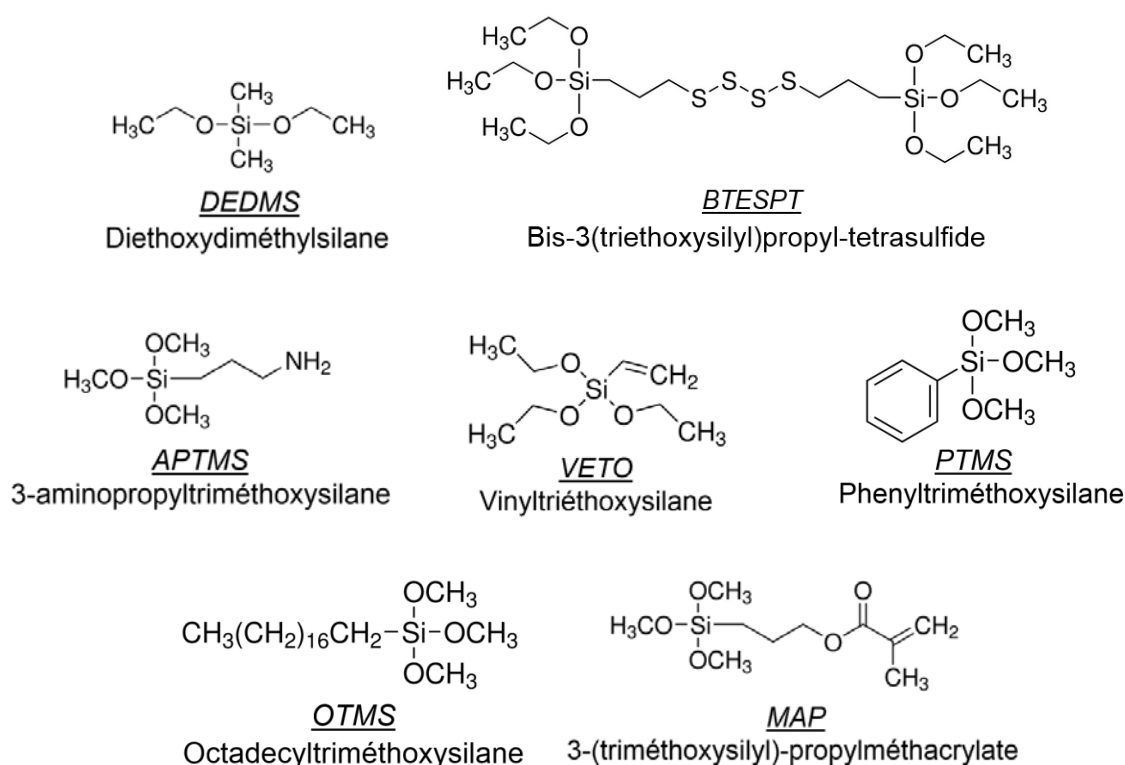


Figure 9. Formules chimiques de quelques précurseurs alcoxydes de silicium hybrides.

1.3.5.4.1 Les dépôts hybrides « base méthacrylate » et « base époxyde »

Plusieurs revêtements ont été préparés à partir des précurseurs alcoxydes à « base méthacrylate » en vue de la protection d'aciers [160–162] et du zinc [163]. Chou et al. [164,165] ont déposé un revêtement composé de TEOS et de 3-triméthoxysilyl-propylméthacrylate (MAP, Figure 9), avec un rapport molaire de 90:10, sur les aciers inoxydables 304 et 316. Après avoir suivi un traitement thermique à 300°C pendant 30 minutes, les revêtements hybrides ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB), où il a pu être montré l'absence de défauts à la surface des dépôts protecteurs. D'une épaisseur d'environ 0,2 µm, le comportement électrochimique des dépôts a été caractérisé en traçant les courbes de polarisation lors de l'immersion dans une solution à 32% massique en NaCl. Pour les deux substrats analysés, la densité de courant résultante est

considérablement inférieure à celle du métal nu, qui atteste de la capacité de protection du revêtement hybride.

Sarmiento et al. [162] ont également rapporté la protection de l'acier inoxydable 316L par des revêtements hybrides de base TEOS/MAP, produits à des rapports molaires de 0, 1 et 2 et traités thermiquement à 160°C pendant 3 heures. Les dépôts ont été caractérisés par SIE en milieu chloruré acidifié : 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl + 0,05 mol·L⁻¹ de H₂SO₄. Les auteurs en concluent que pour un rapport molaire TEOS/MAP égal à 2, les propriétés barrière anticorrosion du revêtement sont les plus élevées.

Une matrice hybride similaire a été testée sur l'alliage de magnésium AZ31B par Zaharescu et al. [166]. Les précurseurs TEOS et MAP ont été mélangés dans un rapport 13:7, avec l'addition de nanoparticules de TiO₂ et de CeO₂ en tant qu'inhibiteurs de corrosion. L'épaisseur moyenne relevée pour le dépôt hybride est inférieure à 1 µm (~0,88 µm). Une étude électrochimique (SIE) des substrats revêtus immergés dans une solution corrosive à 0,3% massique de NaCl, montre que le dépôt hybride comporte un bon effet barrière dans les premiers instants de l'immersion (30 min), ainsi qu'une résistance élevée. Cependant, après 3 heures d'exposition en milieu corrosif, le revêtement subit une perte brutale de propriétés. Ce comportement est associé à la faible densification des liaisons formées au sein du réseau.

Parmi les précurseurs alcoxydes hybrides, le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GPTMS, Figure 10a), contenant une fonction époxyde, apparaît dans divers travaux sur la protection d'alliages de magnésium contre la corrosion [86,167–172]. Les matériaux à base époxyde présentent des caractéristiques intéressantes : stabilité thermique, résistance mécanique et une bonne stabilité chimique, supérieures aux autres types de familles de composés organiques [151,152,173]. De plus, les dépôts dérivés du GPTMS peuvent être densifiés à des températures voisines de la température ambiante [174].

Le procédé de préparation de sols majoritairement aqueux présenté par Liu et al. [175] implique l'hydrolyse du GPTMS et d'un alcoxyde d'aluminium, l'aluminium-tri-sec-butoxyde (ASB, Figure 10b) qui catalyse l'ouverture du cycle époxyde. Ces auteurs supposent que le GPTMS facilite la dissolution des hydrates d'aluminium pouvant condenser lors de la peptisation de l'ASB, quand celui-ci se retrouve dans un système aqueux. Parallèlement au processus d'hydrolyse/condensation de la composante inorganique du GPTMS, débute donc la polymérisation de la composante organique et la formation de chaînes polymériques [176]. Ceci peut être réalisé en présence d'eau [137,152] ou bien d'autres composés catalyseurs de la réaction [177,178].

Cette matrice hybride a été étudiée pour la préparation de revêtements anticorrosion sur aciers [179], alliages d'aluminium [180], mais aussi pour la préparation de dépôts à caractéristiques tribologiques intéressantes [135,181].

Une étude comparative entre un dépôt hybride à base vinyl et un à base époxyde a été rapportée par Hu et al. [167], pour la protection de l'alliage AZ91D de magnésium. Le premier dépôt a été produit par un mélange de TEOS et vinyltriéthoxysilane (VETO, Figure 9), à un rapport molaire de 1:3 respectivement. Le deuxième dépôt est constitué de TEOS:GPTMS à un rapport molaire équivalent (1:3, respectivement). Déposés sur l'alliage AZ91D de magnésium, les revêtements ont été traités thermiquement à 60°C pendant 1 heure pour le dépôt TEOS:VETO, et à 100°C pendant 1 heure pour le dépôt TEOS:GPTMS. Le tracé des courbes de polarisation après 10 min d'immersion en milieu chloruré à 3,5% massique de NaCl, montre que le système TEOS:GPTMS permet de diminuer considérablement le courant de corrosion du système protégé, et de déplacer le potentiel de corrosion, calculé par l'extrapolation des droites de Tafel, vers une région de potentiels plus nobles. De plus, des mesures réalisées par SIE mettent en évidence l'effet barrière du revêtement à base époxyde, même après une longue durée d'immersion dans la solution corrosive (120 h).

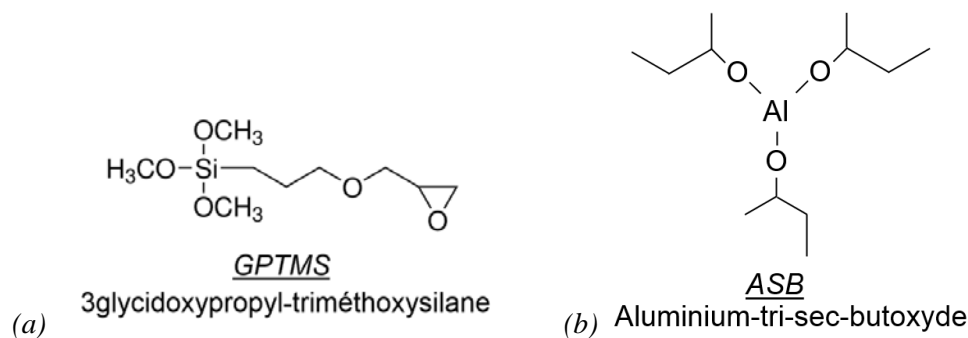


Figure 10. Formules chimiques GPTMS (a) et ASB (b).

Bien que les revêtements hybrides préparés par la voie sol-gel agissent en tant que barrière physique, celle-ci n'est pas suffisante pour isoler complètement le substrat métallique du milieu environnant. Au travers des micropores, fissures et des régions de faible densification des liaisons, les espèces corrosives telles que l'eau et les ions agressifs Cl^- peuvent diffuser et atteindre la surface du métal. Ces dépôts peuvent donc apporter une protection appropriée au substrat mais uniquement en l'absence de défauts morphologiques. De plus, lorsqu'une blessure est présente dans le revêtement protecteur, le métal se retrouve directement exposé à l'environnement agressif.

De ce fait, différents moyens d'amélioration des caractéristiques protectrices des dépôts issus de la voie sol-gel sont appliqués. Nous verrons pour la suite quelques exemples de modification des

compositions des sols précurseurs, ou encore la combinaison des dépôts sol-gel avec d'autres techniques de revêtement sur alliages de magnésium.

1.3.5.4.2 Incorporation d'inhibiteurs de corrosion aux dépôts hybrides sol-gel

Des inhibiteurs de corrosion organiques [170,182] ou inorganiques (non-chromatés) incorporés au sein des dépôts hybrides sol-gel, notamment des phosphates, vanadates, borates, molybdates et terres rares, font l'objet de nombreux travaux en vue de la protection d'alliages d'aluminium et des aciers [137].

Lorsque le revêtement est blessé, le substrat métallique est exposé à l'environnement. Un revêtement contenant des inhibiteurs de corrosion peut empêcher temporairement la propagation de la corrosion vers le substrat, par la libération d'espèces réactives qui vont favoriser la formation de composés insolubles dans le milieu aqueux dès l'amorce d'une piqûre de corrosion et provoquer ainsi une cicatrisation du revêtement à l'emplacement de la blessure. A ce moment-là nous parlons d'un effet d'« auto-cicatrisation » du revêtement protecteur (Figure 11).

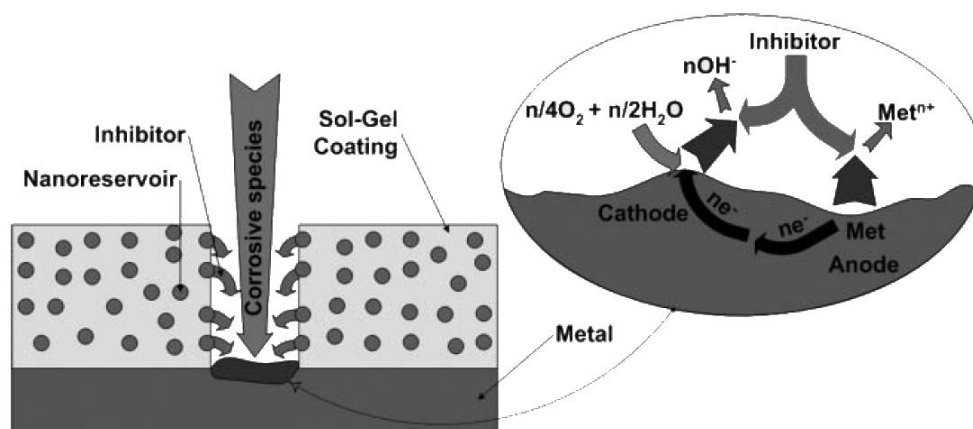


Figure 11. Schématisation du blocage de la propagation de la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion dans des revêtements hybrides sol-gel [137,183].

Parmi les terres rares, les composés à base de cérium sont les plus intéressants car ils présentent des performances suffisantes pour remplacer les dérivés du chrome, comme il a été montré pour la protection des aciers et des alliages d'aluminium [179,184–187].

Dans le cas des alliages de magnésium, le cérium présente aussi des caractéristiques intéressantes lorsqu'il est incorporé dans des revêtements hybrides sol-gel. Montemor et al. [188] ont étudié un système hybride produit à partir de l'hydrolyse et de la condensation du bis-3(triethoxysilyl)propyl-tétrasilfide (BTESPT), contenant $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Une fois déposés sur l'alliage AZ31 de magnésium, les revêtements ont été traités à 120°C pendant 40 minutes.

L'analyse électrochimique des revêtements en milieu corrosif à $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl montre une résistance importante pour les systèmes contenant des sels des terres rares, en particulier du cérium, simultanément avec l'augmentation de l'effet barrière du revêtement, souligné par la réponse capacitive de celui-ci. Une étude effectuée par SVET montre que lorsque le dépôt contient du cérium, la densité de courant de corrosion obtenue autour d'une blessure artificielle du revêtement est d'environ 3 fois inférieure à celle du dépôt non-dopé et dopé avec du lanthane. Les auteurs attribuent ceci à la formation des hydroxydes de cérium qui bloquent temporairement les réactions cathodiques et anodiques ayant lieu à l'interface électrolyte/substrat.

Le comportement de cet inhibiteur de corrosion a été étudié par d'autres auteurs. Lorsque les sels de cérium sont dissous dans les sols précurseurs, ceux-ci peuvent exister à deux états d'oxydation, 3+ et 4+, dépendant de leur concentration dans le sol [133]. Après consolidation du réseau solide du gel, les cations Ce^{3+} qui y sont présents, en insertion ou substitution dans le réseau Si-O-Si [133,189] (Figure 12), peuvent réagir avec l'électrolyte aqueux pour former un hydroxyde de cérium, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, bloquer temporairement la propagation de la corrosion et être oxydés à l'état Ce^{4+} en raison de l'élévation locale du pH. Ces derniers contribuent également au ralentissement de la corrosion par formation de l'hydroxyde ou oxyde correspondant, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et CeO_2 .

Par contre la présence du cation dans son état oxydation maximum ne peut être à l'origine d'un effet auto-cicatrisant mais peut entraîner des déformations du réseau silylé et générer des contraintes internes dans la structure de celui-ci.

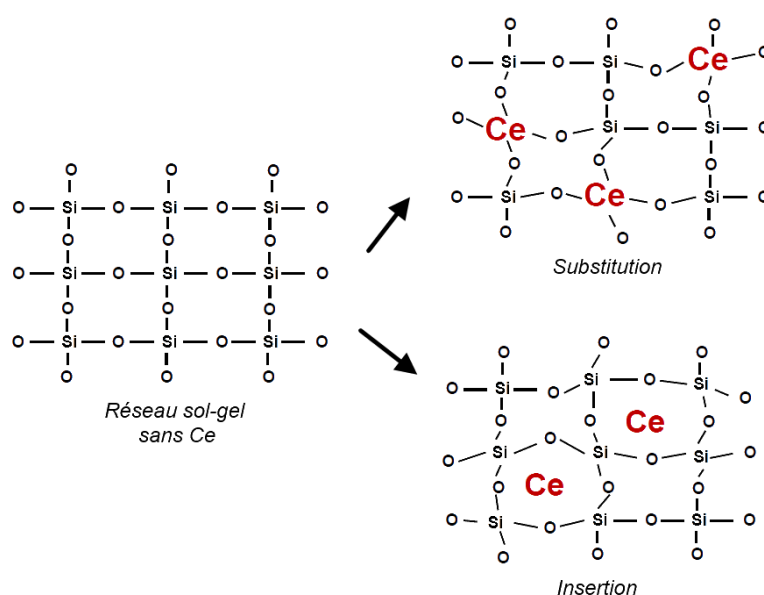


Figure 12. Schémas simplifiés des possibles modes d'incorporation des atomes de cérium dans un réseau composé de liaisons Si-O-Si [133].

Différents auteurs rapportent une concentration optimale en sels de cérium dans les sols précurseurs de revêtements protecteurs sol-gel pour alliages d'aluminium. Ce phénomène est attribué à la déstabilisation de la matrice siloxane par un excès de cérium, comme il a été également observé par Trabelsi et al. [185] sur un alliage d'aluminium revêtu d'un dépôt hybride sol-gel.

Cambon [179,181,183] a montré que $Ce(NO_3)_3$ apportait des améliorations intéressantes aux propriétés barrière et d'auto-cicatrisation, pour des concentrations comprises entre 0 et $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais qu'au-delà et jusqu'à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les propriétés barrières étaient fortement dégradées alors que l'effet inhibiteur du cérium dans la zone blessée augmentait. Il conclut que le comportement en corrosion le plus satisfaisant (effet barrière + effet auto-cicatrisant) n'est obtenu que pour une concentration seuil en sel de cérium de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sol. Il met en évidence une relation entre l'évolution des propriétés mécaniques et les propriétés anticorrosion avec la concentration en sel de cérium du sol précurseur (Figure 13). En effet les valeurs de la dureté et du module d'élasticité sont quasi-constantes pour les faibles concentrations en cérium, alors que celles-ci subissent une importante diminution au-delà de la concentration seuil de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sol, démontrant ainsi la bonne corrélation avec la tenue en corrosion du revêtement. Ces évolutions de performances des revêtements déposés sur acier sont corrélées à l'évolution de la structure du revêtement hybride formé en présence de $Ce(NO_3)_3$ en s'appuyant sur des analyses spectroscopie RMN.

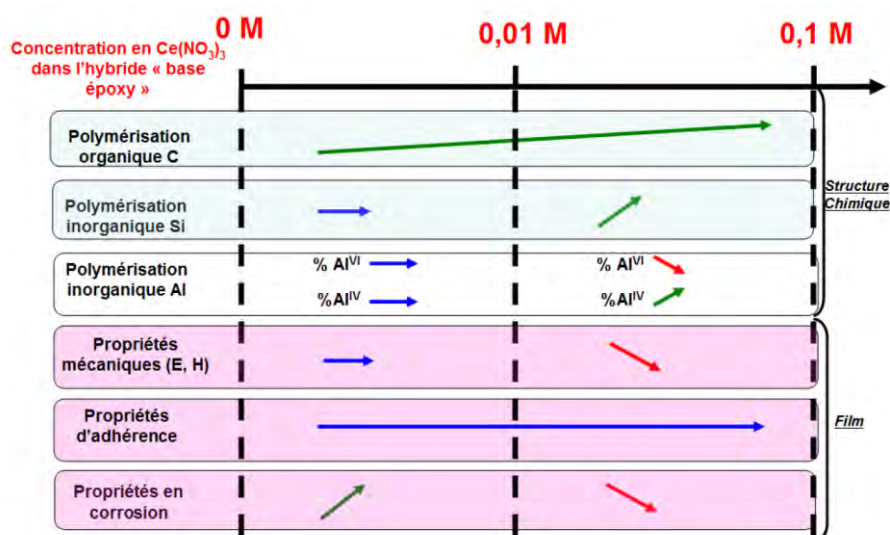


Figure 13. Recapitulatif de l'influence du $Ce(NO_3)_3$ sur les propriétés de l'hybride « base époxyde » déposé sur acier inoxydable [183].

Différents auteurs rapportent également une concentration optimale en sels de cérium dans les sols précurseurs de revêtements protecteurs sol-gel pour alliages de magnésium [172,190]. Correa et al.

[191] ont montré également ce phénomène, pour un dépôt silylé à base de méthyltriéthoxysilane (MTES), et dopé à 0,001 et $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Suite au dépôt des sols sur l'alliage AZ91 de magnésium, les revêtements ont été traités à 130°C pendant 40 minutes. Les résultats obtenus par SIE au cours de l'immersion dans une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 montrent que les valeurs de capacitance et de résistance du système dopé à faible concentration en cérium sont plus stables tout au long de l'immersion dans la solution corrosive (168 h), par rapport à celles du système dopé avec une plus forte concentration. De plus, le tracé des courbes de polarisation après 1 h d'immersion dans la solution montre que la densité de courant est plus faible à $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en cérium.

1.3.5.4.3 *Incorporation de groupes phosphonates aux dépôts sol-gel pour alliages de magnésium*

L'étude réalisée par Khramov et al. [192,193] reporte l'utilisation d'un alcoxyde silylé avec un groupe fonctionnel phosphonaté, comme précurseur pour la production de dépôts protecteurs contre la corrosion de l'alliage de magnésium AZ31B. L'alcoxyde utilisé est le 2-(diéthylphosphatoéthyl)-triéthoxysilane (Figure 14a), appelé PHS, et il a été mélangé avec du TEOS à des rapports molaires de 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4, respectivement. Le tout a été mélangé avec de l'éthanol comme solvant, et ensuite déposé par la technique de dip-coating. Un revêtement entièrement constitué de TEOS a été également élaboré à des fins comparatives. Le comportement en corrosion des revêtements a été analysé par des techniques électrochimiques, par immersion dans la solution de Harrison diluée (0.35% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 0.05% massique NaCl). Le tracé des courbes de polarisation montre une réduction considérable du courant de corrosion par l'ajout de fonctions phosphonate dans la matrice du revêtement. De plus, les mesures réalisées par SIE sur les dépôts sol-gel après 30 min d'immersion dans la solution de Harrison, montrent une augmentation du module d'impédance des dépôts ayant un rapport molaire PHS:TEOS de 1:2 et 1:4.

D'autre part, une analyse du substrat revêtu du dépôt à rapport PHS:TEOS (1:4) a été réalisée par XPS. L'intensité du pic d'énergie de liaison du Mg(2p) augmente avec la profondeur, alors que pour celle du P(2p) l'intensité montre une tendance à diminuer. Un décalage de l'énergie de liaison observé pour le phosphore témoigne de la liaison chimique entre les groupes phosphonate et le substrat de magnésium. Les auteurs attribuent l'augmentation des propriétés anticorrosion des revêtements à des liaisons stables, Mg-O-P, formées à l'interface de la matrice de silice et du substrat de magnésium.

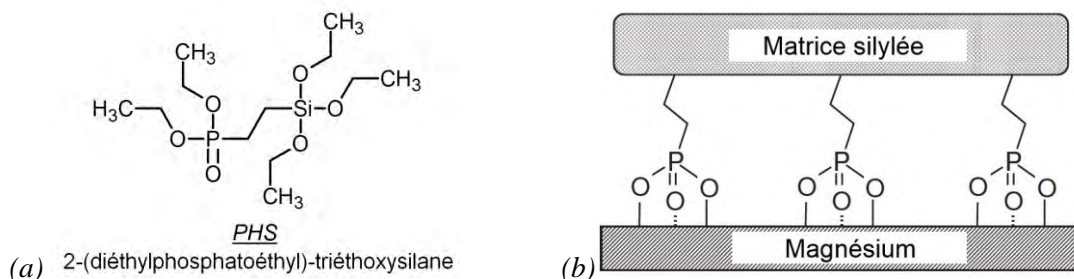


Figure 14. (a) Formule chimique du PHS ; (b) schématisation de l'interface entre une matrice silylée contenant des groupes phosphonates et un substrat de magnésium [192].

Nous pouvons retrouver dans la littérature la mise en œuvre d'autres systèmes de protection hybrides pour alliages de magnésium, en incorporant des alcoxydes phosphonates différents du PHS, comme le TMSPh, qui affichent des améliorations de la résistance à la corrosion grâce à la formation de liaisons Mg-O-P [171].

1.3.5.4.4 Systèmes duplex comportant un revêtement du type sol-gel

Nous définissons ici un système duplex, comme un système faisant appel à deux dépôts successifs de natures différentes, ayant des caractéristiques spécifiques et dont le couplage permet d'apporter une propriété améliorée au système complet ; par exemple l'association d'une couche de conversion et d'un revêtement sol-gel. Comme nous l'avons présenté précédemment, il existe différentes méthodes de protection anticorrosion pour les alliages de magnésium par conversion chimique ou anodisation, à partir de différents composés inorganiques. Ces traitements de surface produisent des couches d'oxydes et d'autres composés chimiquement stables qui protègent partiellement le substrat métallique. Cependant, la morphologie naturellement poreuse de ce type de revêtements limite leur effet isolant vis-à-vis du milieu environnant. En conséquence, des dépôts supplémentaires tels que les finitions en peintures organiques sont souvent appliquées, permettant de recouvrir ces défauts.

Les revêtements hybrides obtenus par voie sol-gel font partie des dépôts utilisés pour le recouvrement des dépôts anodiques et couches de conversion, de façon à développer et mettre en forme un système de protection « duplex ».

Une couche anodique a été préparée par Lamaka et al. [194] par application d'un courant continu dans une solution de NaOH, Al(OH)₃, Na₃PO₄ et KF, sur l'alliage de magnésium ZK30 (Mg-Zn-Zr). La couche anodique a été ensuite revêtue d'un dépôt hybride sol-gel composé de GPTMS et d'isopropoxyde de titane (TIP), suivi d'un traitement thermique à 120°C pendant 80 min. L'épaisseur de la couche anodique, et du dépôt sol-gel est d'environ 3 µm et de 4 µm, respectivement. Une étude réalisée par SIE, après 14 jours d'immersion dans une solution à 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl, montre que le système duplex couche anodique/sol-gel a des caractéristiques anticorrosives considérablement supérieures à celles de la couche anodique seule : la résistance de

polarisation extraite des valeurs d'impédance électrochimique est 20 fois plus importante pour le système duplex.

D'autres auteurs rapportent aussi la protection des alliages de magnésium AZ91D [195] et Mg-Li-Al-Zn-Sn [196], par des systèmes duplex constitués d'une couche anodique et d'un dépôt hybride sol-gel.

Des couches de conversion chimique ont été également recouvertes par des revêtements hybrides sol-gel [197]. Hu et al. [86] ont préparé une couche de conversion de molybdates/permanganates dans une solution contenant du $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, KMnO_4 et NaF , pour des valeurs de pH allant de 3 et 5 ajusté avec de l'acide phosphorique, et des temps d'immersion de 10, 30 et 60 minutes d'immersion. Un revêtement hybride sol-gel à base d'un mélange TEOS:GPTMS de rapport molaire 1:3, a été déposé sur la couche de conversion, et traité thermiquement à 100°C pendant 60 min. La surface des deux dépôts a été observée par MEB (Figure 15), et les résultats montrent que le revêtement hybride permet de recouvrir la totalité de la couche anodique, y compris les fissures. Le système duplex conversion chimique/hybride montre une amélioration remarquable des caractéristiques électrochimiques du système, comme il a été mis en évidence par des essais en immersion dans une solution de chlorures à 3,5% massique de NaCl . Le tracé des courbes de polarisation après 10 minutes d'immersion, montre une diminution du courant de corrosion lorsque la couche anodique est recouverte par le dépôt hybride. De plus, les résultats des tests de SIE montrent une valeur du module d'impédance d'environ 100 fois plus importante pour le système duplex.

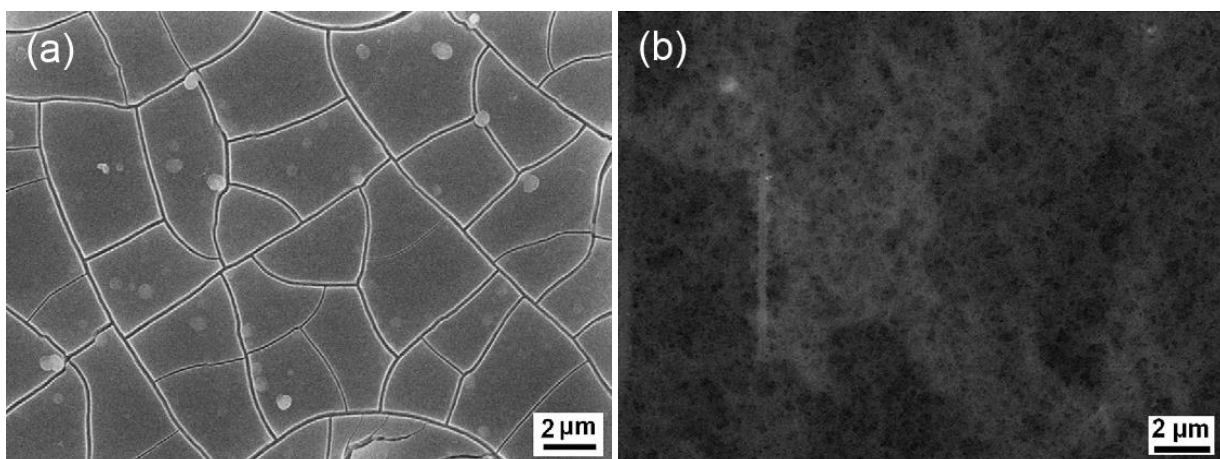


Figure 15. Observation par MEB de la surface de la couche anodique (a) et le système duplex couche anodique/hybride sol-gel (b), étudiés par Hu et al. [86].

Nous pouvons considérer de même les systèmes constitués d'une couche de fluorures et d'un dépôt hybride, récemment publiés [198]. Par exemple, Brusciotti et al. [199] présentent un système de protection qui comporte d'une couche de conversion chimique à base de fluorures produite par immersion dans 12% massique d'HF pendant 15 min, recouverte par différents revêtements hybrides issus du procédé sol-gel. Les systèmes de protection présentent des caractéristiques électrochimiques élevées (mesurées par SIE), même après 30 jours d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3.5.4.5 *Dépôts du type sol-gel comme primaires pour dépôts organiques*

Nous avons vu que les dépôts hybrides sol-gel peuvent être élaborés de façon à apporter aux métaux sous-jacents des caractéristiques spécifiques, ou en incorporant des composés qui permettent d'améliorer leurs performances anticorrosion (inhibiteurs et fonctions organiques spéciales). De plus, ces dépôts peuvent être superposés à d'autres types de revêtements, comme les couches de conversion et les couches anodiques. Dans le milieu industriel les alliages de magnésium comportent souvent des traitements de surface avec une finition organique, comme les vernis et les peintures [33,53,144,151,200]. Certains dépôts hybrides sol-gel, peuvent servir comme bases d'accroche pour ces finitions, suivant leur compatibilité chimique [137].

Barranco et al. [57] ont étudié trois systèmes de protection sol-gel, inorganiques et hybrides, déposés sur l'alliage AZ91 de magnésium, et qui ont été appliqués comme base pour un vernis acrylique. Ces dépôts sont composés chacun de : TMOS (tetraméthyl-orthosilicate), TMOS/ZTB (zirconium-tetrabutoxyde) et TMOS/DEDMS. L'épaisseur relevée pour les dépôts inorganiques est de $0,3 \mu\text{m}$ et de $0,4 \mu\text{m}$ pour l'hybride. Les dépôts ont été ensuite recouverts par un vernis à base d'un mélange de résine méthyle- et butyle-méthacrylique d'une épaisseur d'environ $21 \mu\text{m}$. Les performances électrochimiques des revêtements sol-gel ont été analysées par SIE en milieu sulfaté ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4). Les résultats montrent que le système qui comporte le dépôt hybride sol-gel présente des valeurs de module d'impédance et d'angle de déphasage très élevées, par rapport à celles des systèmes constitués des dépôts sol-gel inorganiques. Les auteurs attribuent ces résultats à une meilleure compatibilité entre les dépôts hybrides et la peinture organique.

1.4. Vers mes travaux de thèse

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction générale de ce mémoire, le projet CARAIBE envisage le développement d'alliages de magnésium de nouvelle génération. Les présents travaux se déroulent autour de la protection de l'alliage Elektron21 de magnésium, par des procédés alternatifs à ceux mettant en œuvre du chrome hexavalent (toxique), à savoir le « mordantage » ou la chromatisation du magnésium. Ce dernier est l'un des procédés de traitement de surface les plus performants contre la corrosion des alliages de magnésium appliqués dans le secteur industriel (automobile et aéronautique).

Nous avons pu constater dans la synthèse bibliographique qu'il existe de nos jours de nombreux traitements anticorrosion issus de la voie sol-gel pour la protection des métaux, avec des formulations exemptes de composés chromates et respectueux des normes internationales. Ces revêtements peuvent apporter une protection aux substrats métalliques face aux environnements agressifs [188,192,194,199].

Le procédé sol-gel permet la réalisation de deux types de revêtements selon la nature des précurseurs utilisés, soit entièrement inorganiques, soit des matériaux hybrides comportant une partie inorganique et un groupe fonctionnel organique. Ces derniers présentent des caractéristiques intéressantes pour nos travaux, car ils combinent des propriétés protectrices propres aux dépôts inorganiques avec l'élasticité et la formabilité des composés organiques polymérisables. Les températures de traitement thermique des dépôts hybrides, allant de la température ambiante à quelques centaines de degrés Celsius, représentent également un intérêt énergétique et économique important. Différentes techniques de dépôt sont utilisées au niveau industriel, notamment le trempage-retrait ou « *dip-coating* », qui sera mis en œuvre pour notre étude.

De plus, il est possible de synthétiser par voie sol-gel des revêtements avec des fonctions particulières, dépendant de l'application visée. Dans le cas des revêtements anticorrosion pour métaux, l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion au sein du dépôt lui confère des propriétés d'auto-cicatrisation dans le cas d'une blessure. L'analyse bibliographique évoque différents types d'inhibiteurs couramment utilisés, parmi lesquels les sels de cérium présentent un intérêt majeur. Lorsque ces composés sont introduits dans les revêtements issus du procédé sol-gel, une amélioration des propriétés barrière est constatée. Par ailleurs, des groupes fonctionnels spécifiques peuvent être également incorporés dans le réseau solide du revêtement, par le biais de l'hydrolyse et la condensation d'alcoxysilanes contenant ces fonctions. Tel est le cas des groupes « phosphonate », à l'origine de la formation de liaisons stables avec le magnésium qui ont pour but de renforcer les propriétés anticorrosion et d'adhésion des dépôts élaborés par voie sol-gel.

Enfin, nous avons montré que les dépôts hybrides peuvent être utilisés en tant que couche intermédiaire dans les systèmes de protection anticorrosion. Des systèmes complexes de protection constitués d'un traitement de conversion chimique et d'un dépôt hybride sol-gel ont des performances supérieures à celles des dépôts hybrides seuls. Il est possible également d'utiliser les revêtements hybrides sol-gel comme primaires d'adhésion pour des traitements de finition comme les peintures et les vernis, grâce à leur compatibilité avec les matériaux organiques.

En s'appuyant sur les travaux publiés dans la littérature, et sur ceux réalisés auparavant au CIRIMAT, nous avons entrepris d'élaborer des revêtements anticorrosion par voie sol-gel, dont deux formulations ont été retenues. La première, correspond à une formulation « base méthacrylate », et la deuxième à une formulation « base époxyde ». Ces revêtements ont été testés pour la protection contre la corrosion d'aciers inoxydables [183], alliages d'aluminium [133] et de zinc [132], avec des résultats satisfaisants. Nous nous intéressons dans ces travaux à l'étude de ces systèmes de protection hybrides élaborés par voie sol-gel sur l'alliage de magnésium Elektron21.

Aucune source littéraire ne rapporte à ce jour des revêtements anticorrosion de cette nature sur cet alliage en particulier. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette étude est réalisée sur un alliage mis en forme par coulage. Les pièces coulées dupliquent non seulement la forme du moule, mais aussi l'état de surface de celui-ci. Etant donné que la plupart de ces pièces sont moulées par moulage dans le sable, une telle surface est souvent très irrégulière. Dans le cas du traitement de pièces métalliques présentant des formes complexes, le moyen le plus simple de nettoyer leur surface est le décapage chimique, classiquement utilisé dans le milieu industriel [201]. Le projet CARAIBE envisage la mise en forme de carters aéronautiques par moulage, c'est pourquoi cette étape du traitement de surface semble incontournable. De ce fait, une partie de notre étude est consacrée à l'investigation d'un prétraitement de surface permettant d'obtenir une surface compatible avec un dépôt ultérieur du type sol-gel.

D'autre part, des procédés de conversion chimique à base de terres rares ou de composés phosphatés sont investigués pour ce type d'alliage. Ces traitements pourraient conférer une protection supplémentaire aux systèmes hybrides sol-gel étudiés.

Des caractérisations morphologiques par microscopie optique et électronique, ainsi que des analyses de rugosité de surface des différents revêtements élaborés sont présentées. Enfin, une grande partie de l'étude consiste à la caractérisation des systèmes de protection par des techniques électrochimiques, dans le but de comprendre leur comportement en milieu corrosif.

Chapitre 2 - Techniques expérimentales

2.1. Substrat d'étude

L'alliage de magnésium qui fait l'objet de cette étude a pour dénomination Elektron21 (El21), et a été obtenu par le procédé de coulage à basse pression, qui en général consiste au remplissage du moule par l'application d'une pression d'air, qui pousse le liquide de bas en haut. Cela permet d'améliorer le remplissage du moule, et ainsi obtenir des pièces de dimensions plus précises [202]. La composition chimique de l'alliage fourni est listée sur le Tableau VIII.

Tableau VIII. Composition chimique de l'alliage de magnésium Elektron 21 coulé-T6 utilisé dans les présents travaux.

	Néodyme	Gadolinium	Zirconium	Zinc	Magnésium
% massique	2,59	1,21	0,44	0,26	Balance

Après solidification, l'alliage a suivi un traitement thermique T6 comme défini dans le Tableau IX, afin d'obtenir sa microstructure finale et des propriétés mécaniques spécifiques.

Tableau IX. Etapes du traitement thermique T6 [8].

Etape	Traitement thermique
1	Mise en solution 8 heures à 525°C
2	Trempe (air froid, liquide ou polymère)
3	Revenu 16 heures à 250°C
4	Trempe (air froid)

Les lingots traités thermiquement sont ensuite découpés avec une scie circulaire. Les échantillons fournis ont une épaisseur de 6 mm, et une surface de 40 x 20mm avec un état de surface brut de rectification.

Dans ce travail portant sur la protection anticorrosion de nouvelles nuances d'alliage, ont été envisagés plusieurs systèmes de protection avec ou sans couches de conversion chimique préalables, sur lesquelles sont déposées en mono ou multicouches des revêtements hybrides issus de la voie sol-gel. Ces systèmes pouvant faire appel à des préparations spécifiques du substrat avant le dépôt de sol, cette partie du travail et en particulier les protocoles de préparation seront présentés dans un chapitre particulier (cf. §Chapitre 3).

2.2. Formulation des sols

Au cours de cette étude, deux systèmes hybrides à base de silicium ont été formulés et mis en œuvre pour rechercher un système performant pour la protection anticorrosion de l'alliage magnésium Elektron21 (E121). Un premier système majoritairement à base de solvant alcoolique est constitué d'un silane fonctionnalisé par une composante organique de type méthacrylate que nous nommerons par la suite sol « base méthacrylate » et un deuxième majoritairement formulé en milieu aqueux comprenant une composante organique de type époxy que nous nommerons sol « base époxy ». Les caractéristiques de formulation de ces systèmes sont présentées ci-après.

2.2.1. Sol « base méthacrylate »

Suite à l'analyse bibliographique, nous avons retenu un sol à base méthacrylate, développé sur des alliages de Zn et des aciers. [29,203,204]. Une formulation de cette famille de dépôt hybride a été également développée au CIRIMAT [133,134,183,205–207]. En se basant sur ces travaux, nous présentons une étude relative à la mise en œuvre de deux précurseurs alcoxydes silicés dont les formules développées sont présentées sur la Figure 16 : le tétraéthyl-orthosilicate ou TEOS (Acros-157810010), purement inorganique, et le 3-(triméthoxysilyl)-propylméthacrylate ou MAP (Acros-216551000) présentant une fonction organique méthacrylate.

Rappelons que cette dernière a pour avantage de former un liant organique entre les clusters inorganiques silicés formés dans le sol. Celui-ci apporte ainsi des propriétés rhéologiques particulières qui permettent d'une part, l'entraînement d'un film de sol lors de l'étape de retrait mais d'autre part, une flexibilité suffisante au film permettant de compenser les contraintes engendrées par la polymérisation et le départ simultané du solvant. Néanmoins, ce sol présente une viscosité assez faible (environ 3 mPa·s) limitant ainsi l'épaisseur des revêtements finaux. La formulation de ce sol est présentée dans le Tableau X.

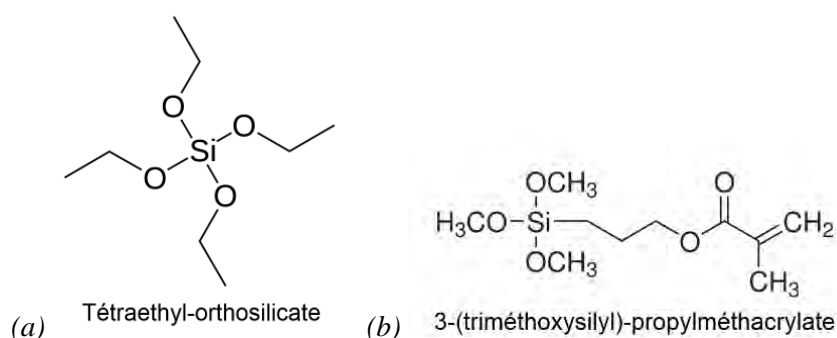


Figure 16. Formule développée des précurseurs alcoxydes du sol « base méthacrylate » : (a) TEOS ; (b) MAP.

Tableau X. Formulation du sol « base méthacrylate ».

Produit	Abréviation	Formule brute	Concentration (mol·L ⁻¹)
Ethanol absolu (98%)	EtOH	C ₂ H ₅ OH	10,3
Tétraéthyl-orthosilicate	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	1,46
3-(triméthoxysilyl)-propylméthacrylate	MAP	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	0,13
Eau déminéralisée	H ₂ O	H ₂ O	7,81

Tout d'abord, le TEOS est rajouté goutte à goutte dans de l'éthanol absolu, suivi du MAP et de l'eau déminéralisée. Le mélange des composants est réalisé sous agitation constante, et sous conditions de température et pression standards (25°C et 1 atm, respectivement).

Après préparation du sol, un temps de maturation de 24 h doit être respecté afin d'obtenir un degré d'avancement suffisant des réactions d'hydrolyse et de condensation [133]. La viscosité atteinte après 24 h de maturation du sol est de 3,4 mPa·s, et la valeur de pH est de 6,6. Afin de faciliter la réaction entre le sol et le substrat, le pH du sol a été ajusté à une valeur de 4, en ajoutant de l'acide nitrique. Il peut alors être déposé sur le substrat par dip-coating à température ambiante et à une vitesse de retrait contrôlée. Le dépôt est ensuite séché dans une étuve à 60°C pendant 20 min.

2.2.2. Sol « base époxyde »

Comme nous l'avons rapporté dans l'étude bibliographique (cf. §1.3.5.4.1), plusieurs travaux ont été menés sur des sols « base époxyde » [179–181,208]. Majoritairement aqueux, ils peuvent être déposés, notamment par trempage-retrait (dip-coating), sur une large gamme de substrats métalliques et polymères.

Ainsi le sol retenu pour notre étude contient un alcoxyde de silicium présentant une fonction organique de base époxy, le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane, ou GPTMS (Aldrich-440167) et un alcoxyde d'aluminium : l'aluminium tri-sec-butoxyde (Aldrich-201073) appelé ASB. Les formules développées de ces composés sont présentées sur la Figure 17. La viscosité de ce sol est d'environ 15 mPa·s, ce qui contrairement au sol « base méthacrylate », permet d'obtenir des couches plus épaisses (cf. §2.2.1).

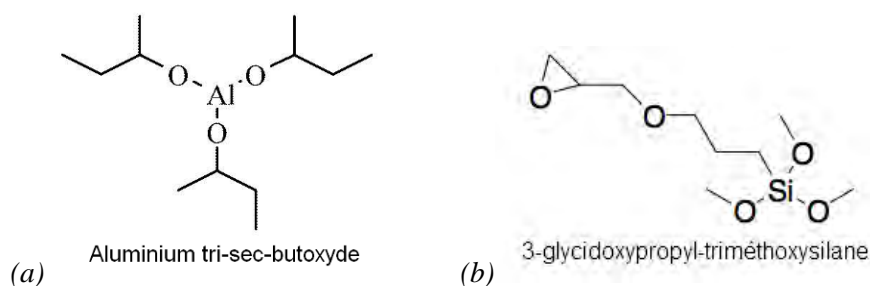


Figure 17. Formule développée des précurseurs alcoxydes du sol « base époxyde » : (a) ASB ; (b) GPTMS.

Contrairement à la majorité des formulations proposées, dans lesquelles une forte proportion d'alcool est nécessaire et la quantité d'eau ajoutée doit être maîtrisée pour contrôler la réaction d'hydrolyse des alcoxydes, dans le cas présent l'eau peut être introduite en large excès. Les travaux présentés par J. Liu et al. [175] considèrent que le GPTMS facilite la dissolution des hydrates d'aluminium formés par l'alcoxyde d'aluminium (ASB), permettant d'introduire de l'eau en excès dans le système.

La préparation du sol est réalisée en effectuant la dispersion de l'ASB dans le 1-propanol sous agitation constante. Une fois que la dispersion de l'ASB est complète, il est rajouté du GPTMS (goutte à goutte) dans la solution. Enfin, l'eau déminéralisée est incorporée dans la solution, également dosée goutte à goutte. Après préparation du sol, un temps de maturation de 24 h à température ambiante est respecté avant le dépôt du sol. La valeur de pH naturel du sol est égale à 4.

Tableau XI. Formulation du sol « base époxyde ».

Produit	Abréviation	Formule brute	Concentration (mol·L ⁻¹)
Aluminium tri-sec-butoxyde	ASB	Al(BuO) ₃ ^s	0,75
1-Propanol	1-PropOH	C ₃ H ₇ OH	0,46
3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane	GPTMS	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	1,75
Eau déminéralisée	H ₂ O	H ₂ O	21,3

Les différents travaux menés à partir de ce sol utilisent un post-traitement thermique basé sur des travaux antérieurs au laboratoire et qui consiste en plusieurs étapes [133], constituées d'un séchage de 2 h à 50°C puis d'une rampe de montée en température jusqu'à 110°C (à 3°C/min), suivi d'un palier à 110°C pendant 3 h et d'un retour à la température ambiante (inertie de l'étuve). Dans la suite de ce document, ce traitement thermique sera appelé « TTh_{complet} », et dans le cas où les dépôts

auront suivi uniquement la première étape du traitement thermique (2 h à 50°C), il sera appelé « TTh_{séchage} ».

2.2.3. Dopage des sols avec un inhibiteur de corrosion : le nitrate de cérium

Comme nous l'avons rapporté dans l'étude bibliographique, plusieurs travaux portent sur l'incorporation de cérium au sein des revêtements hybrides produits par voie sol-gel, en tant qu'inhibiteur de corrosion pour la protection d'alliages de magnésium [57,157,166,194,198,209–211]. En se basant sur ces travaux, et ceux qui ont été menés au sein du CIRIMAT [133,134,183], nous étudions ici l'effet d'un composé à base de cérium, le nitrate de cérium hexahydraté, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, afin de profiter des propriétés inhibitrices qu'il peut apporter à des revêtements hybrides.

L'incorporation de ce composé dans les dépôts hybrides ici présentés, a été effectuée dans l'étape de préparation du sol. Nous avons étudié l'influence de la concentration en nitrate de cérium, dans un domaine souvent répertorié dans la littérature [212–215], de 0,005, 0,01, 0,05 et 0,1 mol·L⁻¹. Le sel de cérium est ensuite dissous dans le volume d'eau approprié pour la formulation du sol. Enfin, le tout est rajouté goutte à goutte aux précurseurs alcoxydes, qui ont au préalable été mélangés séparément.

Cette procédure de préparation est appliquée dans les deux cas, pour le sol « base méthacrylate » et celui « base époxyde ».

2.2.4. Modification des sols par un précurseur phosphonaté

Afin d'améliorer les propriétés d'adhérence et de résistance à la corrosion des deux systèmes hybrides, « base méthacrylate » et « base époxyde », la formulation des sols a été modifiée par incorporation d'un précurseur alcoxyde phosphonaté. Cette étude est basée sur différents travaux qui reportent l'amélioration des propriétés de revêtements sol-gel déposés sur alliages de magnésium [171,192,193,199]. Le précurseur alcoxyde utilisé dans cette étude est le 2-(diéthylphosphatoéthyl)-triéthoxysilane (formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{PSi}$), appelé PHS (ABCR-AB111061).

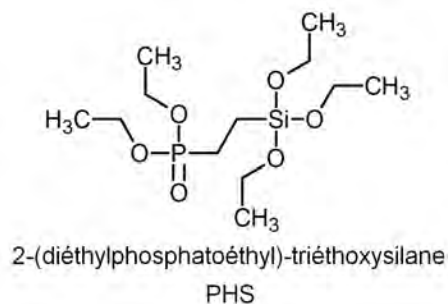


Figure 18. Formule développée du précurseur alcoxyde phosphonaté, le « PHS ».

Pour réaliser la modification des formulations, le rapport molaire des précurseurs alcoxydes des systèmes « base méthacrylate » (TEOS et MAP) et « base époxyde » (GPTMS et ASB) a été conservé. Les quantités de précurseur PHS ont été calculées de façon à obtenir des rapports molaires PHS:TEOS et PHS:GPTMS équivalents à 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4. Dans ce cas, nous conservons la concentration globale du sol en silicium constante. Les systèmes résultant du mélange avec le précurseur phosphonaté, PHS, sont appelés « base méthacrylate phosphonaté » et « base époxyde phosphonaté », respectivement. Le Tableau XII récapitule les paramètres de concentration des sols utilisés dans les différentes formulations avec groupes phosphonate.

Tableau XII. Formulation des sols fonctionnalisés avec des groupes phosphonate.

Ordre d'ajout	Produit	Concentration (mol·L ⁻¹)			
		Rapport PHS:TEOS 1:1	Rapport PHS:TEOS 1:2	Rapport PHS:TEOS 1:3	Rapport PHS:TEOS 1:4
« base méthacrylate phosphonaté »					
1	EtOH	10,30	10,30	10,30	10,30
2	TEOS	0,73	0,97	1,10	1,17
3	PHS	0,73	0,49	0,37	0,29
4	MAP	0,13	0,13	0,13	0,13
5	H ₂ O	7,81	7,81	7,81	7,81
Ordre d'ajout	Produit	Concentration (mol·L ⁻¹)			
		Rapport PHS:GPTMS 1:1	Rapport PHS:GPTMS 1:2	Rapport PHS:GPTMS 1:3	Rapport PHS:GPTMS 1:4
« base époxyde phosphonaté »					
1	ASB	0,44	0,56	0,61	0,64
2	1-PropOH	0,46	0,46	0,46	0,46
3	GPTMS	1,04	1,31	1,43	1,50
4	PHS	1,04	0,65	0,48	0,38
5	H ₂ O	21,40	21,40	21,40	21,40

2.3. Analyse rhéologique des sols

La viscosité des différents sols synthétisés a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre LAMY RM 100. Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux. Le cisaillement a lieu entre une surface fixe (paroi extérieure) et une autre en rotation : le rotor (paroi intérieure du système). Le couple moteur appliqué entraîne le rotor, et la vitesse de cisaillement imposée par l'appareil comprise entre 193 s^{-1} et 1289 s^{-1} , permet de déterminer la viscosité du sol en $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

2.4. Dépôt de revêtements hybrides par trempage-retrait (dip-coating)

La technique de trempage-retrait ou « *dip-coating* », est un des procédés de dépôt utilisés au CIRIMAT pour la mise en forme de revêtements issus du procédé sol-gel. L'appareil utilisé est de la marque NIMA et se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est programmable. Ce dispositif, présenté sur la Figure 19b, permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées comprises entre 10 et $530 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est également possible d'imposer un temps d'immersion stationnaire prolongé, afin par exemple de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon immergé et la solution. Le système permet également d'effectuer plusieurs dépôts successifs, si nécessaire. Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants, ou bien d'éviter toute pollution de la solution, les dépôts sont réalisés dans une enceinte close (Figure 19a), et les échantillons y sont maintenus pendant un minimum de 30 s après retrait, avant d'être placés dans une étuve pour les étapes de séchage et/ou de traitement thermique à plus haute température.

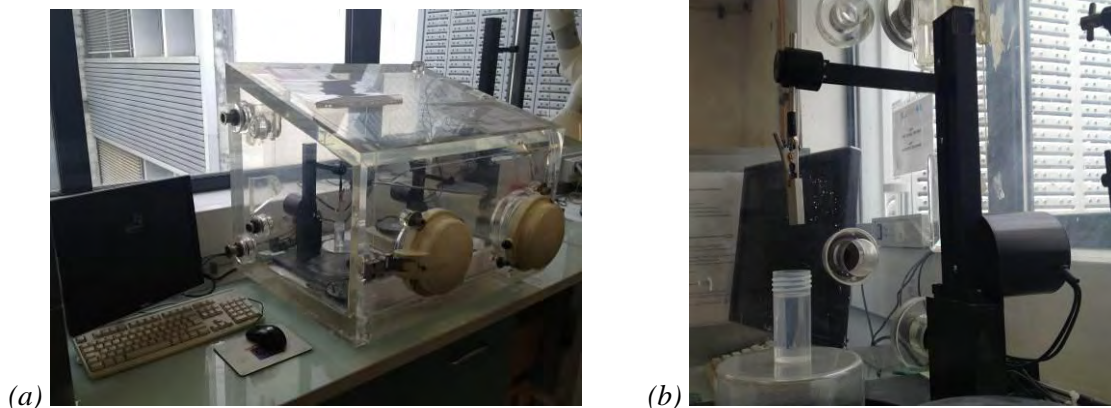


Figure 19. Dispositif utilisé pour réaliser les dépôts hybrides par *dip-coating* (trempage-retrait). (a) enceinte close ; (b) bras automatisé.

2.5. Microscopie optique

Des observations ont été réalisées pour caractériser la surface des échantillons par microscopie optique, au moyen d'un microscope Keyence VHX-1000E. Étant donné que les revêtements hybrides mis en œuvre sont transparents à la lumière blanche, un dépôt métallique d'or est déposé par PVD (**métallisation**) afin de rendre visible leur surface réfléchissante. Deux modes d'éclairage ont été utilisés : **éclairage complet** et **éclairage partiel**. La méthodologie de métallisation, ainsi que la fonction d'éclairage partiel du microscope sont décrites dans les sections suivantes (2.5.1 et 2.5.2, respectivement).

2.5.1. Décalage de la lumière (light-shift)

La source de lumière incidente est constituée d'une série de LEDs (*Light-Emitting Diode*) positionnées à la périphérie de l'optique d'observation, ce qu'on appelle **l'anneau d'éclairage** (Figure 20).



Figure 20. Fonction de décalage de la lumière de l'anneau d'éclairage : **éclairage complet** (à gauche) et **éclairage partiel** (à droite) [216].

La fonction **décalage de la lumière** (en anglais, **light-shift**) permet de basculer l'**éclairage complet** vers le mode **éclairage partiel**, ce qui oriente préférentiellement la lumière et réduit la quantité de lumière émise par l'anneau d'éclairage à seulement un quart de sa capacité. L'un des avantages de ce mode d'éclairage est, par exemple, la mise en valeur des pics et des creux dans le cas d'échantillons présentant une surface rugueuse (Figure 21). Nous utiliserons dans cette étude ces deux modes d'éclairage, afin de mettre en valeur certains aspects morphologiques des surfaces analysées.

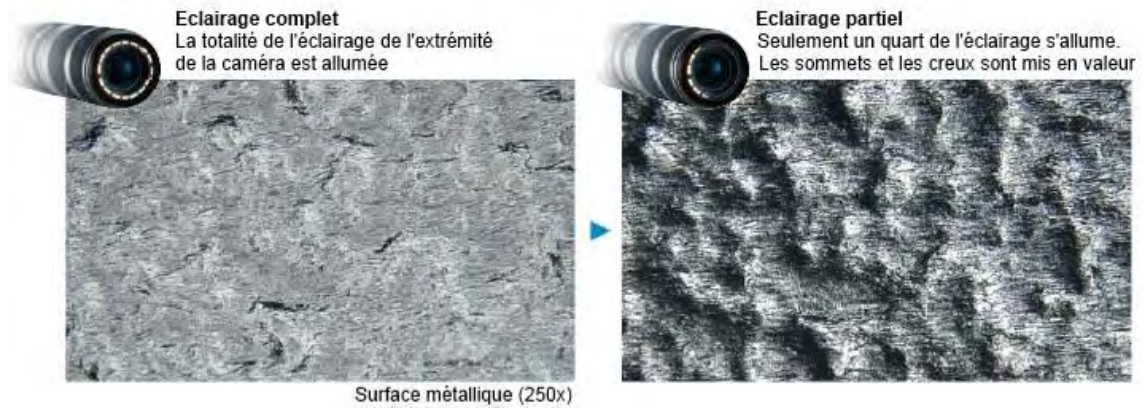


Figure 21. Comparaison d'images obtenues en éclairage complet (à gauche) et éclairage partiel (à droite) obtenues sur une surface métallique [216].

2.5.2. Dépôt métallique par PVD pour observation optique de revêtements hybrides

Les dépôts métalliques par PVD ont été réalisés à l'aide d'un métalliseur Cressington 108A. La nature du dépôt est dans notre cas de l'or et l'épaisseur déposée est de 20 nm, épaisseur très inférieure à celle du revêtement hybride sur lequel le dépôt d'or est effectué. La fonction du dépôt d'or est de réfléchir une partie de la lumière incidente afin d'observer les défauts de surface du revêtement hybride.

A titre d'exemple, la Figure 22 présente la surface d'un échantillon métallique recouvert d'un revêtement hybride transparent métallisé à l'or sur une partie seulement de sa surface. Le côté gauche de la surface, non-métallisée, fait bien apparaître par transparence à travers le revêtement hybride les joints de grains et défauts du substrat métallique sous-jacent. En revanche, le côté droit de la figure couvert par le dépôt métallique permet de distinguer uniquement la surface du revêtement hybride.

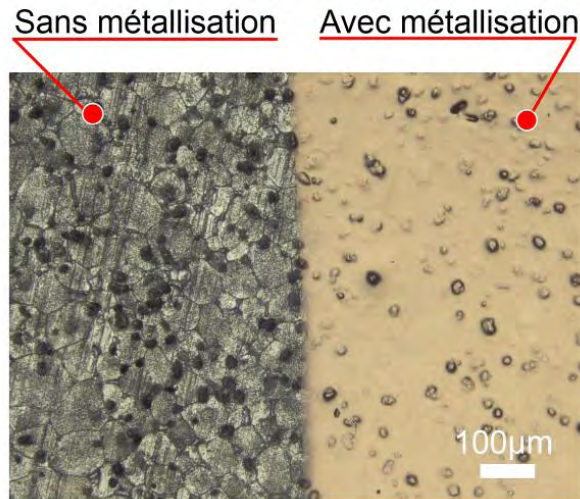


Figure 22. Observation au microscope optique de la surface de l'alliage El21 revêtue d'un dépôt hybride transparent, à la limite entre une zone métallisée à l'or et une zone non-métallisée.

Cette méthode d'observation microscopique sera utilisée pour l'analyse de la surface des revêtements hybrides présentés dans les paragraphes à venir.

2.6. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des revêtements en surface ou en coupe, a été observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) JEOL JSM-6510, avec une tension de 20 kV. Avant chaque observation, les échantillons ont été métallisés par pulvérisation cathodique d'argent ou d'or, afin de rendre leur surface conductrice et d'évacuer les électrons pour éviter le phénomène de charge néfaste à une bonne observation. Les images ont été obtenues au moyen de deux modes d'imagerie résultant soit de la détection des électrons secondaires, soit de celle des électrons rétrodiffusés, cette dernière permettant d'obtenir des images en contraste chimique. De plus, un analyseur d'émission de rayons X à dispersion d'énergie a été utilisé afin d'effectuer des microanalyses chimiques qualitatives et des cartographies d'échantillons.

2.7. Mesures topographiques

Aux observations morphologiques sont associés des relevés topographiques effectués avec un profilomètre interférométrique 3D de la marque ZYGO. Grâce à un traitement de l'image et un programme de calcul piloté par le logiciel MetroPro, il est possible d'extraire du relevé topographique des paramètres géométriques et statistiques caractéristiques de la surface analysée. Nous nous intéresserons essentiellement au paramètre **Ra**, qui permet d'apprécier la rugosité moyenne arithmétique et aux paramètres extraits des courbes d'Abbot, tels que **Rt** (valeur maximale de pic-vallée d'une surface déterminée) et **Rtm** (valeur moyenne de pic-vallée d'une surface déterminée).

2.8. Mesure de l'épaisseur

Un dualscope Fisher FMP20 est utilisé pour mesurer les épaisseurs des revêtements hybrides. Il repose sur le principe de l'induction magnétique qui est utilisée pour mesurer l'épaisseur de revêtements non magnétiques (tels que le vernis, la peinture, l'émail, le chrome, le zinc ou le cuivre) sur un support ferromagnétique (le fer et l'acier principalement). La sonde comporte une bobine excitée par un courant alternatif. Lorsqu'on l'approche du support, elle crée un champ magnétique qui modifie à son tour l'inductance de la bobine, et donc la tension de sortie, proportionnellement à l'épaisseur du revêtement.

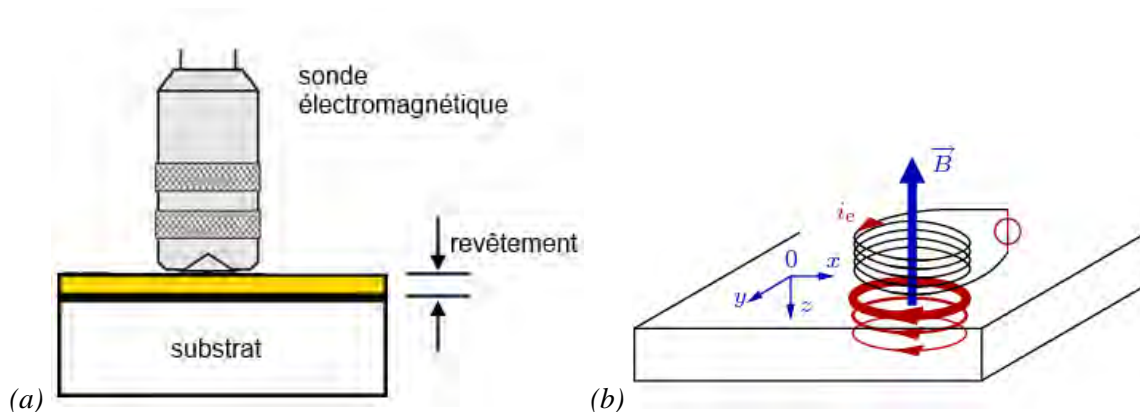


Figure 23. Représentation schématique de : (a) la sonde électromagnétique et le revêtement à mesurer ; (b) principe de courants parasites de Foucault induites par un champ magnétique appliqué à une surface.

2.9. Techniques de caractérisation électrochimique

Les caractérisations électrochimiques du substrat métallique et des différents systèmes de protection ont été effectuées avec un montage classique à trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée en KCl. Une plaque en platine ayant une surface de 8 cm² constitue la contre-électrode et l'échantillon à étudier, l'électrode de travail dont la surface est de 2 cm², délimités par un masquage isolant électrique. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré à la température ambiante dans une solution corrosive de chlorure de sodium (NaCl) de concentration 0,05 M et un pH de 5,5.

2.9.1. Chrono-potentiométrie

La chrono-potentiométrie consiste en immerger l'électrode de travail dans un électrolyte et à suivre l'évolution de son potentiel en fonction du temps. L'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail, ou potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}), vers un état stationnaire est suivie au cours d'une immersion prolongée dans la solution corrosive précédemment définie.

2.9.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les différents systèmes de protection hybrides ont été caractérisés par la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Le spectromètre utilisé lors de cette étude est un Bio-Logic SP-150 potentiostat. Contrairement au tracé des courbes de polarisation, qui perturbe fortement le système et corrode l'échantillon (domaine anodique), la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive. Lorsque le métal protégé ou non, est plongé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel libre est imposé au système, le potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$, un courant sinusoïdal résultant $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$, est alors mesuré (Figure 24). Les valeurs de ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et enfin φ l'angle de déphasage.

L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I de transfert (t) :

$$Z(\omega) = E_t / I_t = |Z|^{(j \varphi)}$$

L'impédance est un nombre complexe (1) avec une partie réelle Z_r , et une partie imaginaire Z_j , caractérisé par son module (2) et sa phase (3).

$$(18) \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega)$$

$$(19) \quad |Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2}$$

$$(20) \quad \varphi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$$

Dans cette étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion E_{ocp} d'une amplitude de 10 mV avec 10 points par décade. Le domaine de fréquences analysé est compris entre 100 kHz et 10 mHz. Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist (Figure 25) qui est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, et la représentation de Bode (Figure 26) en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction de la fréquence. Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes (charge, diffusion, ...) se produisant à l'interface métal/solution.

Nous nous intéressons à la valeur du module d'impédance obtenu à basses fréquences, car il représente une valeur de résistance ohmique du système électrochimique, à l'intersection de la courbe d'impédance et l'axe du $\log|Z|$. Dans le cas de la protection contre la corrosion de métaux par des revêtements organiques, cette valeur est associée à la résistance contre la corrosion du dépôt protecteur [217].

L'angle de déphasage, quant à lui, donne des valeurs liées à la capacitance des phénomènes du système électrochimique, qui peuvent être associés aussi bien à des éléments de barrière physique qu'à des phénomènes de transport de masse et des charges.

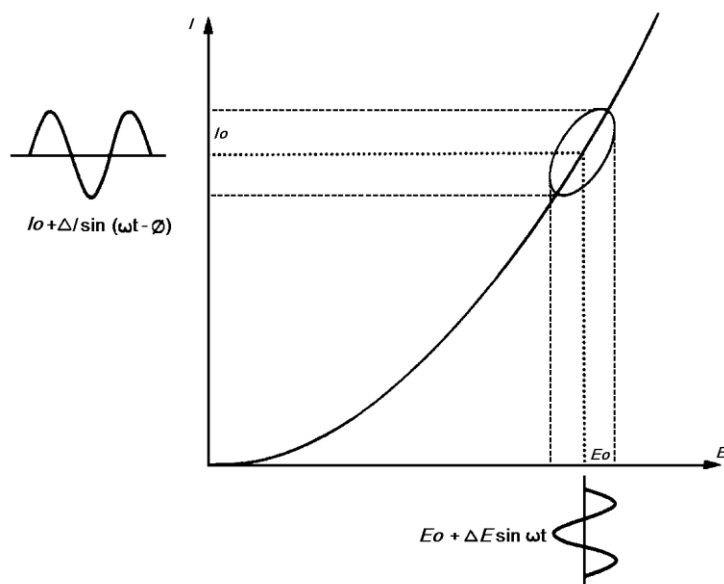


Figure 24. Représentation des conditions électrochimiques d'un système non-linéaire sur une courbe de potentiel [218].

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc....) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent (Figure 27). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques observés. Cependant, ce type d'approche ne sera pas développé dans le cadre de ces travaux.

Les tests de chrono-potentiométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés consécutivement, afin d'obtenir des données sur un même échantillon. Le potentiel d'abandon des échantillons a été suivi durant la première heure d'immersion dans la solution corrosive ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl), suivi du test d'impédance électrochimique. Ensuite, les mesures de SIE sont répétées toutes les 24 h. Dans le cas de l'étude de revêtements anticorrosion, la durée des tests est déterminée par la « durée de vie » de ceux-ci, qui est associée à la perte des propriétés protectrices.

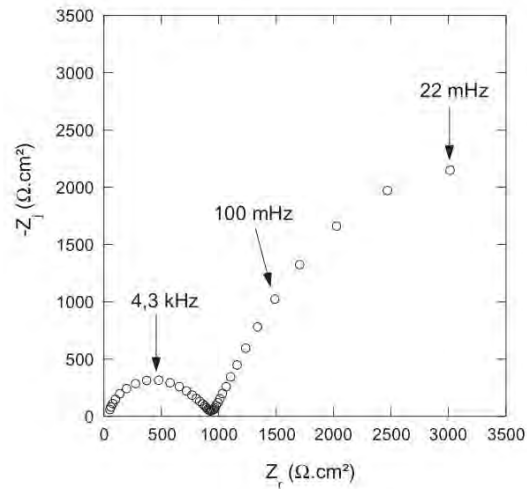


Figure 25. Représentation de Nyquist d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique [218].

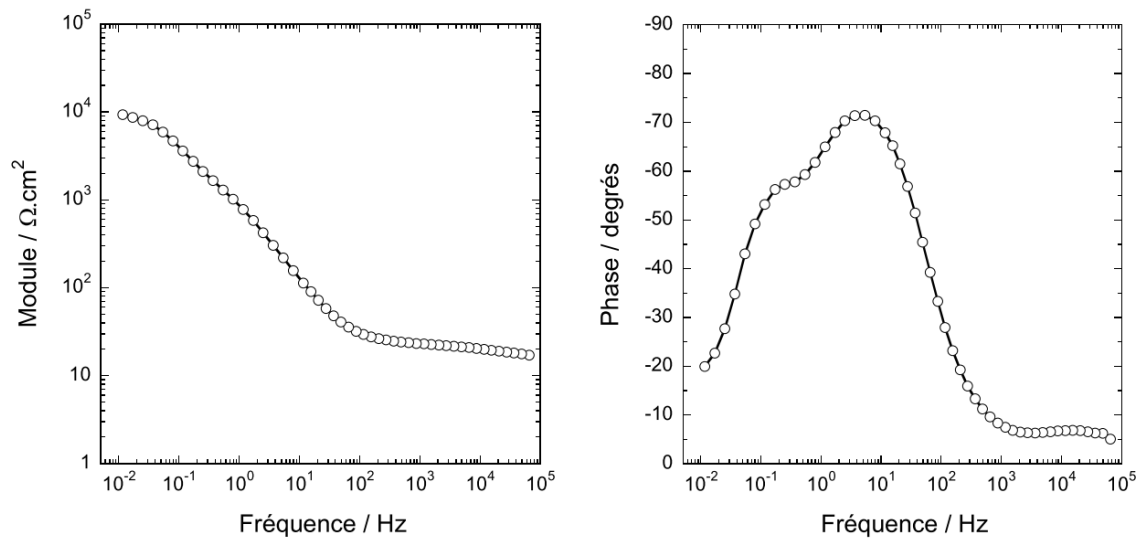


Figure 26. Représentation de Bode d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique [218].

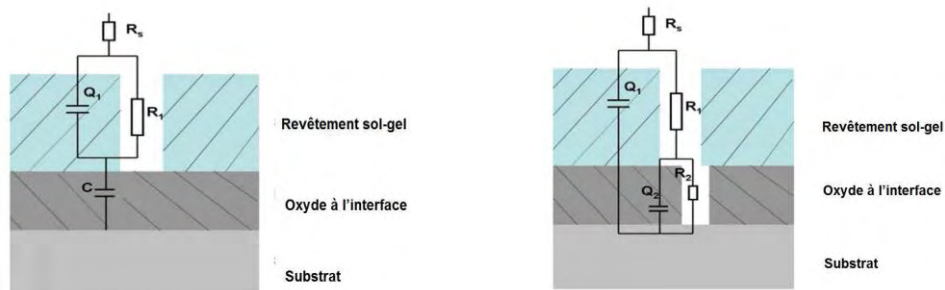


Figure 27. Exemples de circuits équivalents schématisés dans le cas de l'étude de systèmes composés d'un revêtement sol-gel et d'une couche d'oxyde à l'interface entre le revêtement et le substrat [218].

Chapitre 3 - Caractérisation et préparation de surface de l'alliage Elektron21 coulé-T6

3.1. Microstructure et composition du substrat

L'alliage El21 étant un alliage peu connu tant industriellement qu'au niveau académique, il a donc été nécessaire, en préambule, d'étudier les caractéristiques physico-chimiques et élémentaires de cet alliage.

La Figure 28 met en évidence la surface du substrat de magnésium El21 après décapage chimique dans une solution de HNO_3 à $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 2 min. L'attaque chimique révèle la microstructure de l'alliage, qui présente une taille de grain primaire de $80\pm 20 \mu\text{m}$. Après analyse chimique, cet alliage se révèle être composé d'une phase métallique qui constitue le corps des grains, et de deux phases intermétalliques, la première située au niveau des joints de grains et des points triples, et la deuxième localisée à l'intérieur même des grains métalliques.

L'analyse par spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray) de cette surface met en évidence la distribution élémentaire de l'alliage. Nous pouvons déduire que les grains de l'alliage sont constitués majoritairement de magnésium, et que le gadolinium est distribué uniformément dans la microstructure de l'alliage, tandis que les éléments néodyme et zirconium sont bien localisés.

En effet, nous pouvons identifier une première phase intermétallique, située majoritairement aux joints de grains et aux points triples de l'alliage, constituée principalement de néodyme. D'autre part, la deuxième phase intermétallique, composée d'une grande quantité de zirconium correspond davantage à des précipités sur la surface de l'alliage de magnésium.

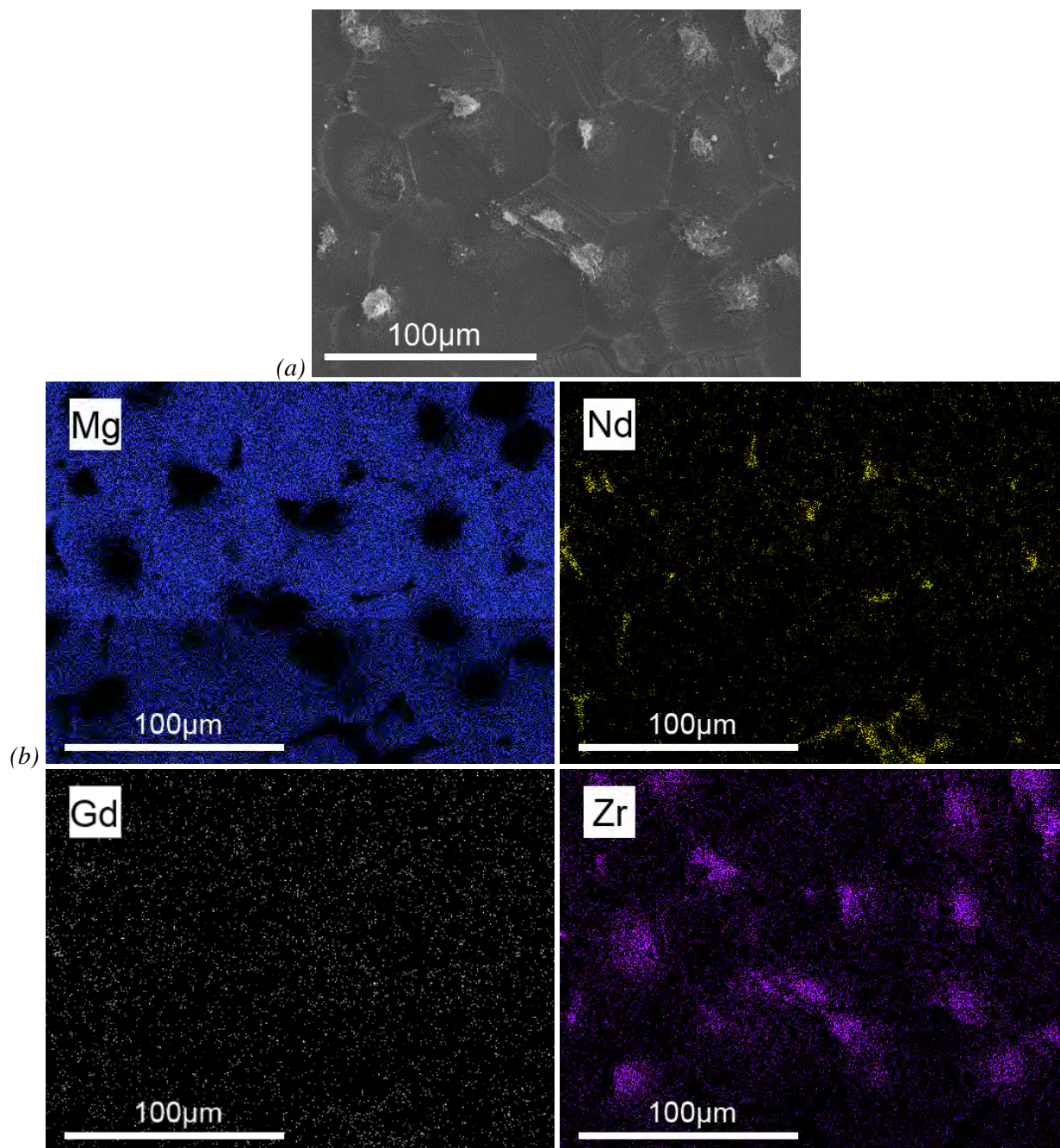


Figure 28. Caractérisation microstructurale de l'alliage de magnésium Elektron21 mis en forme par coulage et traité thermiquement suivant le procédé T6. (a) Observations par MEB en électrons secondaires (SEI) de la surface après attaque chimique avec $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 ; (b) cartographie chimique par EDX des éléments Mg, Nd, Gd et Zr.

3.2. Préparation de surface

Compte tenu de l'état de surface initial et de la répartition élémentaire en surface de l'alliage, il est indispensable de procéder à une préparation de surface. Cette étape de préparation de surface est importante et souvent cruciale pour l'optimisation des propriétés finales des revêtements protecteurs. Elle peut significativement modifier les caractéristiques physiques et chimiques du substrat afin d'obtenir des conditions de dépôt optimales.

Pour cette étude de traitement de surface, il n'a été recensé aucune référence bibliographique relative à l'alliage Elektron 21 (terres rares-zirconium) et les seuls travaux bibliographiques répertoriés concernent la préparation de surface d'alliages de magnésium issus de la série magnésium-aluminium-zinc (AZXX) [34,58,91,92,123,219–222], ou encore de la série magnésium-terres rares-yttrium (WEXX) [157].

Par conséquent, une étude de la préparation de surface du magnésium EI21 coulé-T6 a été réalisée. Cette section est donc consacrée à la présentation de deux aspects de la préparation de surface des substrats : la voie mécanique et la voie chimique.

3.2.1. Voie mécanique : polissage des échantillons bruts

Les échantillons approvisionnés directement après usinage, présentent une surface très irrégulière et différente d'un échantillon à l'autre. Pour limiter cette non reproductibilité entre les lots et afin d'homogénéiser l'état de surface des échantillons, ceux-ci ont été pré-traités mécaniquement.

Dégraissés préalablement avec de l'acétone, les échantillons ont été polis mécaniquement avec du papier abrasif de SiC aux grades #180, #320, #600 et finalement #1200 (Figure 29).

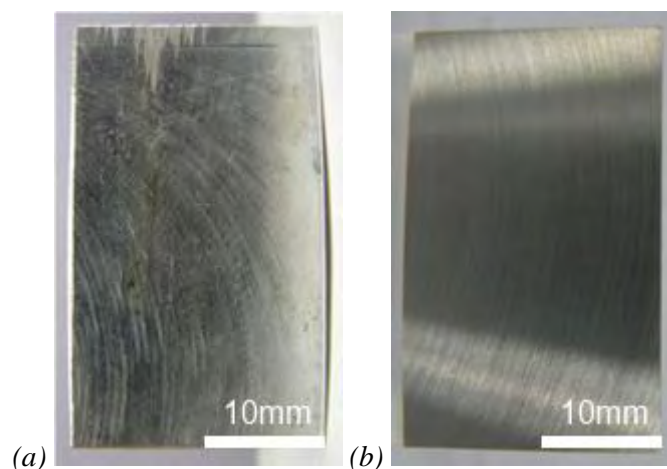


Figure 29. Photographie optique de l'alliage de magnésium EI21 : (a) état brut après usinage ; (b) après préparation mécanique de polissage au grade #1200.

La Figure 30 montre une image obtenue par MEB en mode SEI de la surface polie d'un échantillon sur lequel nous pouvons visualiser les traces de polissage qui ont creusé le substrat en lui donnant un aspect « beurré ». Les zones claires dans l'image correspondent aux phases intermétalliques de néodyme, qui apparaissent ici en contraste avec les grains de magnésium métalliques.

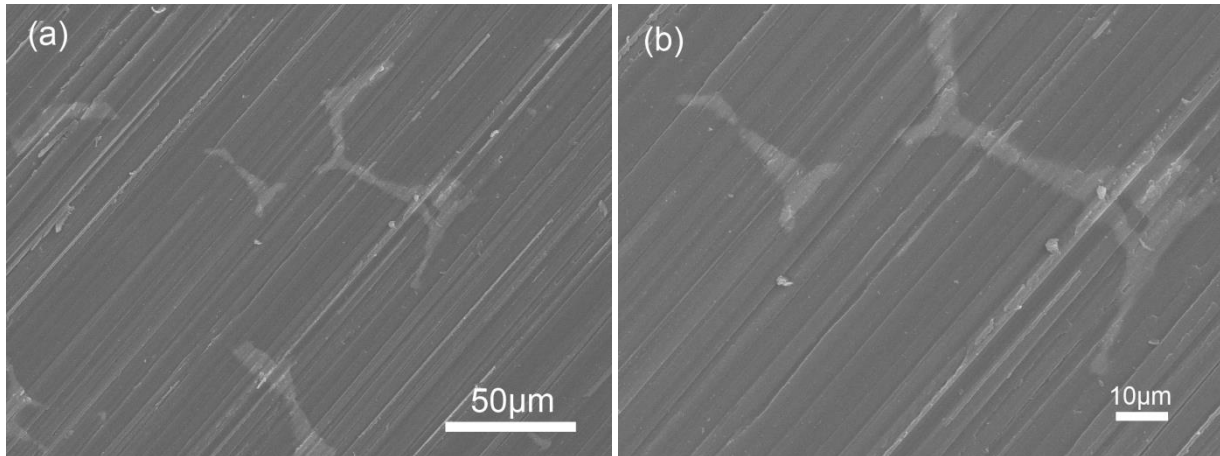


Figure 30. Observations par MEB en électrons secondaires (SEI) de la surface de l'alliage de magnésium E121 coulé-T6 après polissage au papier abrasif de SiC au grade #1200.

Pour quantifier ces différences, une analyse topographique a été réalisée et des mesures de la rugosité de surface avant et après polissage ont été effectuées. La Figure 31 présente la surface d'un échantillon brut de magnésium E121 directement après usinage (a), et celle d'un échantillon après préparation mécanique par polissage au grade #1200 (b).

Nous pouvons observer que la surface des échantillons bruts (Figure 31a) est irrégulière et présente des zones facetées et des arêtes, issues de la découpe et de l'usinage. Après polissage, la surface du substrat est aplanie et devient plus homogène (Figure 31b).

Les valeurs de rugosité moyenne arithmétique (R_a) mesurées pour les deux échantillons sur une aire géométrique de $\sim 1,5 \text{ mm}^2$, sont de $2,54 \text{ µm}$ pour les échantillons fournis et de $0,18 \text{ µm}$ pour les échantillons polis. Ces mesures, répétées sur 6 échantillons, ont montré une reproductibilité de l'opération de polissage avec un écart type de $0,01 \text{ µm}$. Ainsi, après polissage, tous les substrats utilisés dans l'étude présenteront une surface similaire, avec une valeur de rugosité standard de $0,18 \pm 0,01 \text{ µm}$.

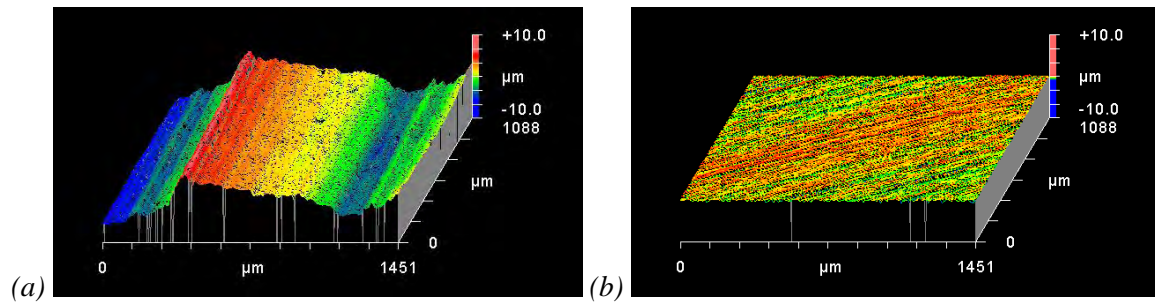


Figure 31. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche de la surface de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 : (a) surface des échantillons après usinage ; (b) surface des échantillons après polissage au papier abrasif de SiC au grade #1200.

3.2.2. Voie chimique : décapage

Le prétraitement chimique de surface est une étape critique pour la protection contre la corrosion des surfaces métalliques. En effet, ces traitements sont souvent utilisés dans le but d'éliminer la couche passive d'oxydes et hydroxydes formée à la surface des métaux, car la présence de cette couche réduit la tenue contre la corrosion du substrat [34,59]. De plus, ces traitements permettent d'éliminer des impuretés, contaminations en surface, couplages galvaniques ou simplement d'adapter la surface au dépôt de revêtements [3,53].

Dans la perspective de proposer un prétraitement de surface pour ce type de pièces métalliques destinées à être recouvertes d'un revêtement issu de la voie sol-gel pour optimiser leurs propriétés anti-corrosion, une étude préalable sur le décapage chimique de l'alliage de magnésium El21 a été réalisée. Plusieurs types de décapage chimique peuvent être envisagés par le biais d'acides inorganiques tels que HCl, H₂SO₄, HF, HNO₃ ou H₃PO₄ [34,89–92,94,116,129,220–224], ou encore par des acides organiques, notamment l'acide acétique [58,91].

Cependant, des acides tels que H₂SO₄, H₃PO₄, et HF peuvent générer des dépôts de produits de réaction, et favoriser la formation de couches de conversion [34,89]. De plus, l'HF représente un risque important en termes de manipulation [121]. Notre étude va donc se focaliser sur l'HNO₃, comme nous décrivons ci-après.

3.2.2.1. Procédé de décapage chimique

Différentes études portent sur le prétraitement de divers alliages de magnésium décapés avec HNO₃ [34,91,182,222]. Dans notre étude, nous nous intéressons à l'acide nitrique car il permet d'éliminer la couche passive naturelle d'oxydes et hydroxydes de magnésium, sans formation apparente de composés à la surface des alliages de magnésium [34]. Toutefois, les alliages reportés dans la littérature sont d'une composition différente de celle de l'alliage de magnésium El21, tels que la

série AZxx (Mg-Al-Zn) ou WExx (terres-rares-Y), et rappelons que la littérature qui porte sur le traitement de l'alliage Elektron21 est peu abondante.

De ce fait, nous avons tenté de développer un protocole spécifique de pré-traitement de surface pour cette nouvelle nuance d'alliages. Après polissage mécanique (Figure 32), l'alliage a été immergé dans une solution de HNO_3 sous agitation constante, pendant une durée de 2 minutes, et ensuite rincé par un jet d'éthanol puis séché sous un flux d'air comprimé. Différentes concentrations de HNO_3 ont été testées pour le bain de décapage, dans le but d'évaluer son influence sur la morphologie de surface obtenue. En s'appuyant sur des études bibliographiques [34], les concentrations des bains étudiées sont de 10, 20, 50, 80 et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

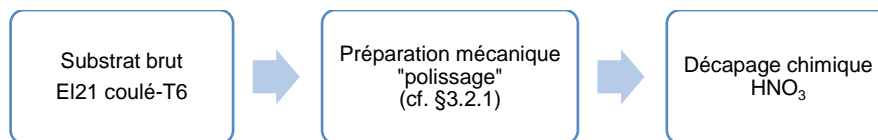


Figure 32. Protocole de décapage chimique de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6.

3.2.2.2. Caractérisation morphologique du substrat décapé chimiquement

L'évolution de la surface de l'alliage résultant du décapage chimique à différentes concentrations en HNO_3 est présentée sur la Figure 33. Nous pouvons observer la microstructure de l'alliage de magnésium EI21 révélée par l'action de l'acide nitrique, sans formation de produits de réaction visibles en surface. Les composés de néodyme sont clairement identifiables, localisés aux joints de grains particulièrement aux points triples, ainsi que les zones riches en zirconium à l'intérieur même des grains de magnésium.

Lorsque la concentration en acide nitrique augmente, nous pouvons noter une évolution de l'état de surface de l'alliage de magnésium EI21. Avec une concentration en HNO_3 de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, seuls les grains de magnésium semblent attaqués, faisant ressortir les zones riches en zirconium et en néodyme, tandis qu'à plus fortes concentrations ces derniers sont attaqués.

A partir d'une concentration de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, les composés de néodyme semblent plus attaqués que la surface des grains de magnésium. Nous pouvons donc remarquer aux fortes concentrations en acide nitrique une différence de cinétique de dissolution entre le magnésium et le néodyme et une attaque préférentielle de ce dernier. En revanche, pour ce qui concerne les précipités riches en zirconium, nous pouvons observer clairement que ces composés sont dans tous les cas en relief par rapport à la surface moyenne de l'alliage de magnésium, quelle que soit la concentration en HNO_3 du bain de décapage. Une légère modification de la morphologie de ces composés est observée après

traitement de décapage à 80 et 130 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d' HNO_3 , car ils se présentent sous la forme d'agglomérats de filaments plus fins. Ce phénomène est à rapprocher du fait que le zirconium et ses composés sont chimiquement stables et qu'ils présentent une haute résistance à la corrosion. En effet, Chang et al. [41] ont montré que dans un alliage de magnésium similaire (Mg-Nd-Zn-Zr), les grains de magnésium contenant une forte concentration en zirconium se comportaient beaucoup mieux vis-à-vis de la résistance à la corrosion que les autres, d'après les observations de l'alliage exposé à un milieu corrosif chloruré à 5% massique de NaCl.

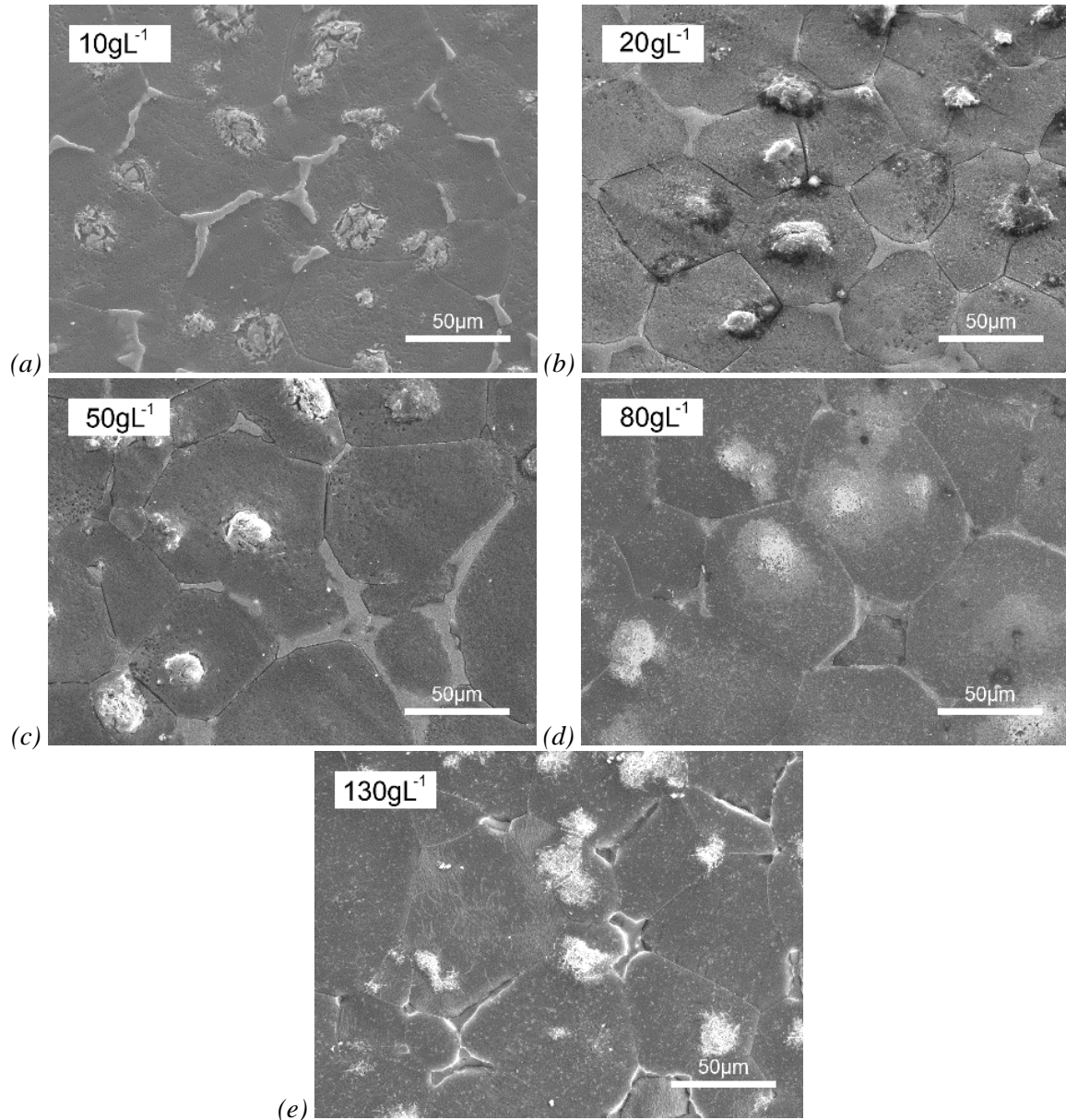


Figure 33. Observations par MEB en électrons secondaires (SEI) de la surface de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6, après 2 min d'immersion dans des solutions de décapage contenant : (a) $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (e) $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 .

L'observation de la section transverse de l'alliage de magnésium E121 par MEB nous permet d'apprécier le profil de la surface du substrat. La Figure 34 présente la section transverse de l'alliage après attaque chimique avec $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 pendant 2 minutes. Une image obtenue en électrons secondaires montre la présence de régions de composition chimique différente à la matrice de magnésium, et qui constituent des protubérances qui émergent vers la surface du substrat, dépassant le niveau moyen de celle-ci. L'analyse par EDX de la surface (b) met en évidence que ces protubérances correspondent à des zones riches en zirconium.

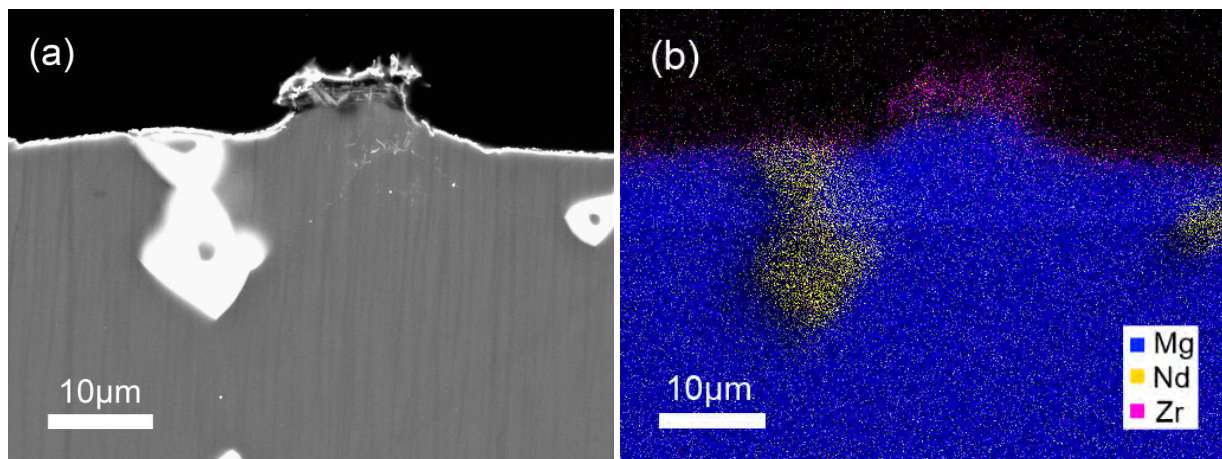


Figure 34. (a) Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) de la section transversale de l'alliage de magnésium E121 coulé-T6, après attaque chimique avec $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 pendant 2 minutes ; (b) cartographie chimique par EDX des éléments Mg, Nd, et Zr.

La Figure 35 présente les observations MEB en mode BSE des sections transverses de ces mêmes échantillons découpés chimiquement dans des solutions à 10, 20, 50, 80 et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d' HNO_3 . Ces images nous permettent de différencier nettement les grains de magnésium, des composés de néodyme (blanc), alors que les composés de zirconium sont caractérisés par la présence de fins précipités.

Sur la micrographie présentant la section d'une surface découpée avec $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 (Figure 35a), nous pouvons visualiser en surface une protubérance, formée par un composé riche en Zr. Par ailleurs, la micrographie met en évidence la présence d'un précipité à base de néodyme. Il apparaît très nettement ici que ces composés sont moins attaqués pendant le décapage que le cœur du grain et sont donc en relief par rapport à la surface de celui-ci.

Sur la micrographie présentant la section d'une surface découpée avec $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 (Figure 35b), nous pouvons observer que la zone où sont présents les fins précipités riches en zirconium, apparaît toujours en relief par rapport à la surface moyenne du substrat, tandis que les composés de néodyme sont au même niveau que les grains de magnésium. Ce même facies de décapage est

retrouvé avec une concentration de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en HNO_3 , alors que pour les décappages à $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 (Figure 7d et e), les composés riches en néodyme sont plus attaqués que les grains de magnésium. La Figure 36 regroupe les valeurs d'enlèvement matière après décappage chimique avec ces différentes solutions de HNO_3 , pour un temps d'attaque de 2 minutes.

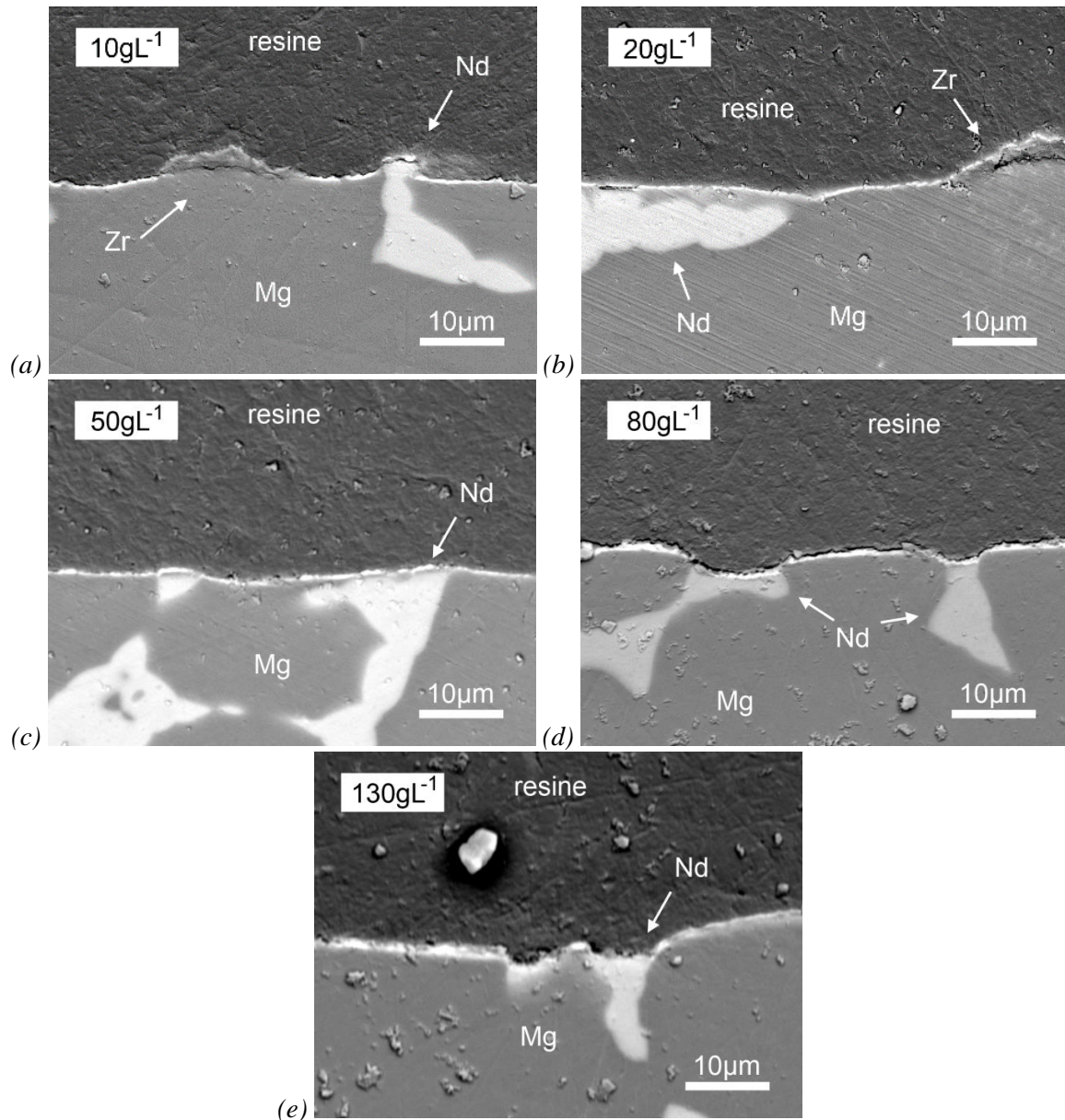


Figure 35. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) de la section transversale de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6, après 2 min d'immersion dans des solutions de décappage d' HNO_3 . Faciès types obtenus pour des concentrations de : (a) $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (d) $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (e) $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 .

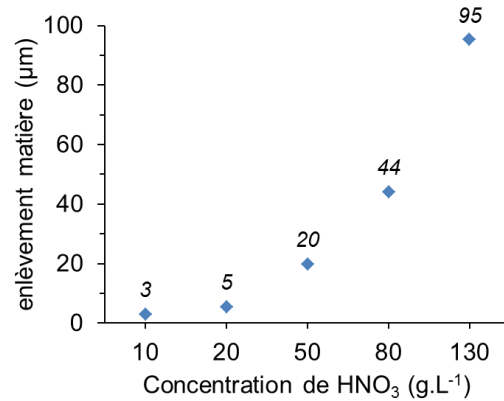


Figure 36. Enlèvement de matière moyen, exprimé en microns (μm), par décapage chimique pendant 2 minutes avec HNO_3 à différentes concentrations.

D'après ces observations, nous pouvons faire une représentation schématique des profils de surface obtenus en fonction de la concentration en acide nitrique de la solution de décapage (Figure 37). Quelle que soit la concentration en acide nitrique, les zones où sont concentrés les composés riches en zirconium semblent moins attaquées que la matrice, alors que les composés riches en néodyme le sont préférentiellement au-delà de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 . Nous pouvons donc considérer trois états de surface, pour trois domaines de concentration en acide nitrique : 1) $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2) 20 et $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, et enfin 3) 80 et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

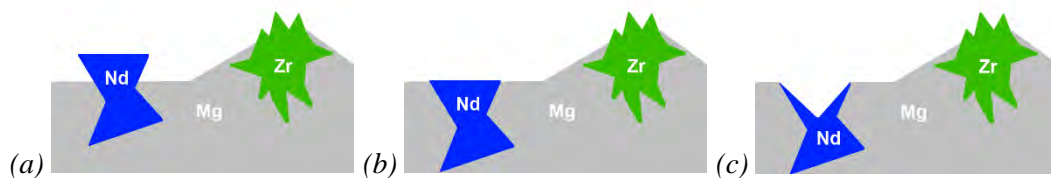


Figure 37. Représentations schématiques des sections transverses de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6, après 2 min d'immersion dans des solutions de décapage contenant : (a) $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) 20 et $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) 80 et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, d' HNO_3 .

La Figure 38 présente les relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6 après décapage chimique pendant 2 minutes dans une solution d' HNO_3 à 10 , 20 - 50 , et 80 - $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondant aux différents types de sections transverses schématisées sur la Figure 37. A partir de ces relevés sont calculés les critères d'appréciation de la rugosité R_a (rugosité moyenne arithmétique), et R_{tm} (valeur moyenne entre pic et vallée dans la zone de mesure).

Les relevés topographiques ne font apparaître une évolution qu'avec une concentration de 130 g/L pour laquelle la surface du substrat devient plus hétérogène et accidentée. Cependant l'évolution des

critères de rugosités moyens (R_a et R_{tm}), reportés dans le Tableau XIII, font apparaître une évolution dès les faibles concentrations. En effet, les valeurs de rugosité de surface augmentent avec la concentration d' HNO_3 et la valeur moyenne entre pic et vallée dans la zone de mesure (R_{tm}) devient particulièrement élevée, de l'ordre de plusieurs micromètres. Nous pouvons donc retenir ici que l'accroissement de la valeur moyenne entre pic et vallée est principalement dû à la différence de vitesse d'attaque entre les zones riches en zirconium et le reste de la surface de l'alliage.

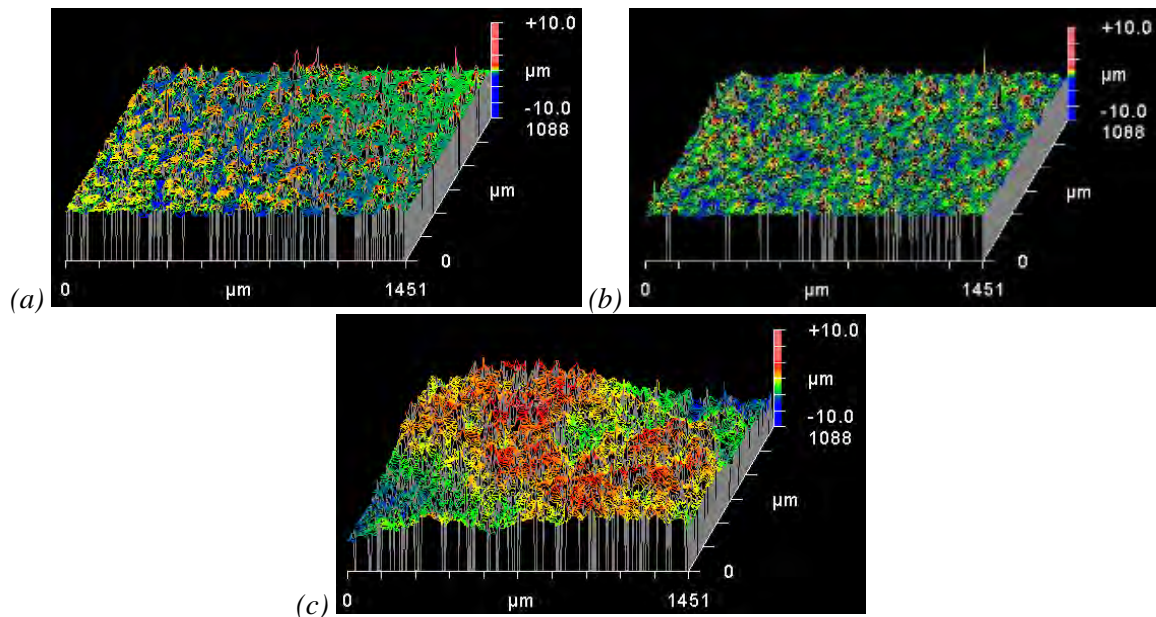


Figure 38. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche de la surface de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6, après 2 min d'immersion dans des solutions de décapage d' HNO_3 : (a) $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) 20 et $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) 80 et $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tableau XIII. Critères de rugosité de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6, après 2 min d'immersion dans des solutions de décapage d' HNO_3 à différentes concentrations.

Rugosité	Substrat brut	Substrat poli #1200 (cf. §3.2.1)	Poli + décapé (HNO_3)		
			$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
R_a (μm)	2,54	0,18	0,37	0,46	1,96
R_{tm} (μm)	-	-	5,8	7,1	11,9

3.2.2.3. Discussion

L'objectif de cette première étude étant de définir un prétraitement de l'alliage de magnésium EI21, en vue du dépôt ultérieur d'un revêtement hybride couvrant et constituant une barrière anticorrosion, nous retiendrons pour la suite de nos travaux les conditions menant à une rugosité minimale. Ainsi, la procédure « standard » de préparation de surface des échantillons pour la suite de l'étude sera 2 min d'immersion dans une solution à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 . Néanmoins, nous avons vu que dans ces conditions les composés riches en zirconium sont peu attaqués et restent toujours en relief par rapport à la surface de l'alliage.

Le protocole « standard » de décapage proposé pour la suite comportera donc deux étapes :

- Décapage mécanique au papier abrasif (SiC) grade #1200
- Décapage chimique par immersion dans une solution d' HNO_3 à $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pendant 2 min.

3.3. Caractérisation électrochimique du substrat

Le comportement en corrosion de différents alliages de magnésium, tels que la série AZxx (Al-Zn-Mg) ou la série WExx (Y-Terres rares-Mg), a fait l'objet de différents travaux disponibles dans la littérature [3,15,18,23–27,41,46,225]. Cependant, la littérature portant sur l'étude en corrosion de l'alliage Elektron21 est peu abondante [55,56].

Afin d'obtenir des informations sur le comportement en corrosion du substrat sans dépôt, des caractérisations électrochimiques ont été réalisées après un décapage « standard ». En s'appuyant sur les résultats de la recherche bibliographique [86,171,188,194,199,209], nous avons choisi d'effectuer les analyses électrochimique dans un milieu corrosif contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. L'évolution du potentiel d'abandon E_{ocp} de l'alliage EI21 coulé-T6, dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl est présentée sur la Figure 39.

Dans les premiers instants de l'immersion, le substrat subit une diminution brutale du potentiel, associée à la dissolution de la couche passive de l'alliage, présente avant l'immersion. Ensuite, le potentiel prend une valeur fortement négative, de l'ordre de $-1,75 \text{ V}$, avant une remontée rapide pendant les premières heures. Cela témoigne bien de la réactivité de l'alliage de magnésium EI21 lorsqu'il est placé en contact avec l'électrolyte. Cette ré-augmentation du potentiel est associée au développement d'une couche de passivation partiellement protectrice et plus noble électrochimiquement, composée majoritairement d'oxydes et hydroxydes de magnésium [15,19,21,23,25,41,46]. A partir de 6 h d'immersion, le potentiel d'abandon E_{ocp} reste constant autour de $-1,56 \text{ V}$, ce qui caractérise une stabilisation de la couche de passivation dans le milieu corrosif, même après une immersion prolongée.

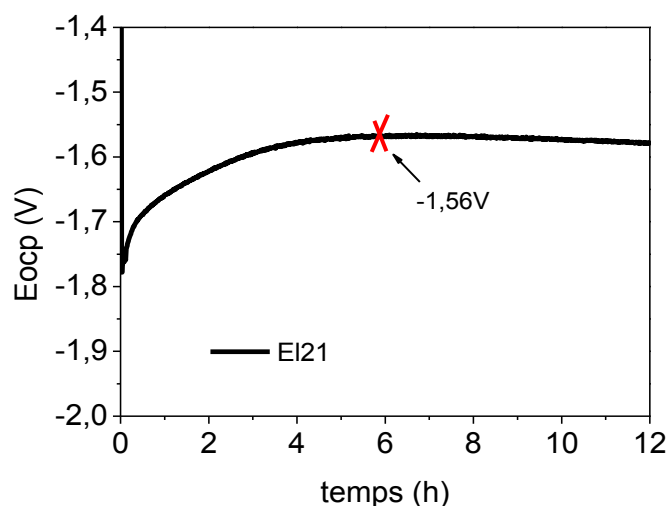


Figure 39. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6, dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

La méthode d'étude du comportement en corrosion basée sur l'exploitation des courbes de volt-ampérométrie qui consiste à enregistrer la réponse en courant continu à un balayage en potentiel imposé, permet par la méthode de Tafel [226] de déterminer un potentiel et un courant de corrosion mais ne permet pas d'accéder aux informations concernant les phénomènes transitoires (diffusion, adsorption-désorption et le transfert de charge). La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), consiste par contre, à imposer une légère variation de potentiel autour d'un potentiel libre E_{ocp} , le tout à des fréquences variables. De nombreux auteurs ont montré qu'il est possible d'acquérir par cette technique, des informations utiles sur les différentes étapes transitoires d'un processus de corrosion. Les phénomènes contribuant à la corrosion d'un alliage, revêtu ou non ayant des cinétiques différentes, ceux-ci se manifestent donc à des domaines de fréquence distincts [217,226].

Afin d'analyser l'évolution des phénomènes pouvant intervenir au cours du temps, la caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée après différents temps d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (Figure 40). L'alliage de magnésium a été préparé selon la procédure « standard » (polissage mécanique, puis décapage chimique, cf. §3.2.2.1).

Comme nous l'avons vu au paragraphe §2.9.2, la représentation de Nyquist de l'impédance montre la partie réelle en fonction de la partie imaginaire de celle-ci. Pour tous les temps d'immersion, les diagrammes de Nyquist obtenus (Figure 40a) présentent une boucle capacitive dans le domaine des hautes/moyennes fréquences ($100 \text{ kHz} \sim 1 \text{ Hz}$), accompagnée pour des temps courts d'immersion (0 et 24 h) d'une boucle inductive à basse fréquence ($\sim 50 \text{ mHz}$). Après 72 h d'immersion, une deuxième boucle capacitive apparaît dans la région des moyennes-basses fréquences ($\sim 316 \text{ mHz}$),

simultanément avec la disparition de la boucle inductive à basse fréquence. Nous pouvons remarquer que le système présente le même comportement pour la suite du test (72 à 168 h), avec de légères oscillations au niveau de la valeur de l'impédance.

Plusieurs études portent sur le comportement électrochimique du magnésium en milieu aqueux chloruré ou sulfaté [21,227]. La première boucle capacitive est attribuée à la présence d'une couche de passivation, constituée principalement d'oxyde et hydroxyde de magnésium. La boucle inductive est attribuée au transport d'espèces Mg^{2+} , formées à partir des espèces intermédiaires Mg^+ qui réagissent avec H_2O [31]. Après 2 jours d'immersion, la deuxième boucle capacitive (basses fréquences) est associée à la dissolution du magnésium au travers de la couche passive, puisque la nature poreuse de cette couche permet l'accès des espèces corrosives jusqu'au substrat métallique.

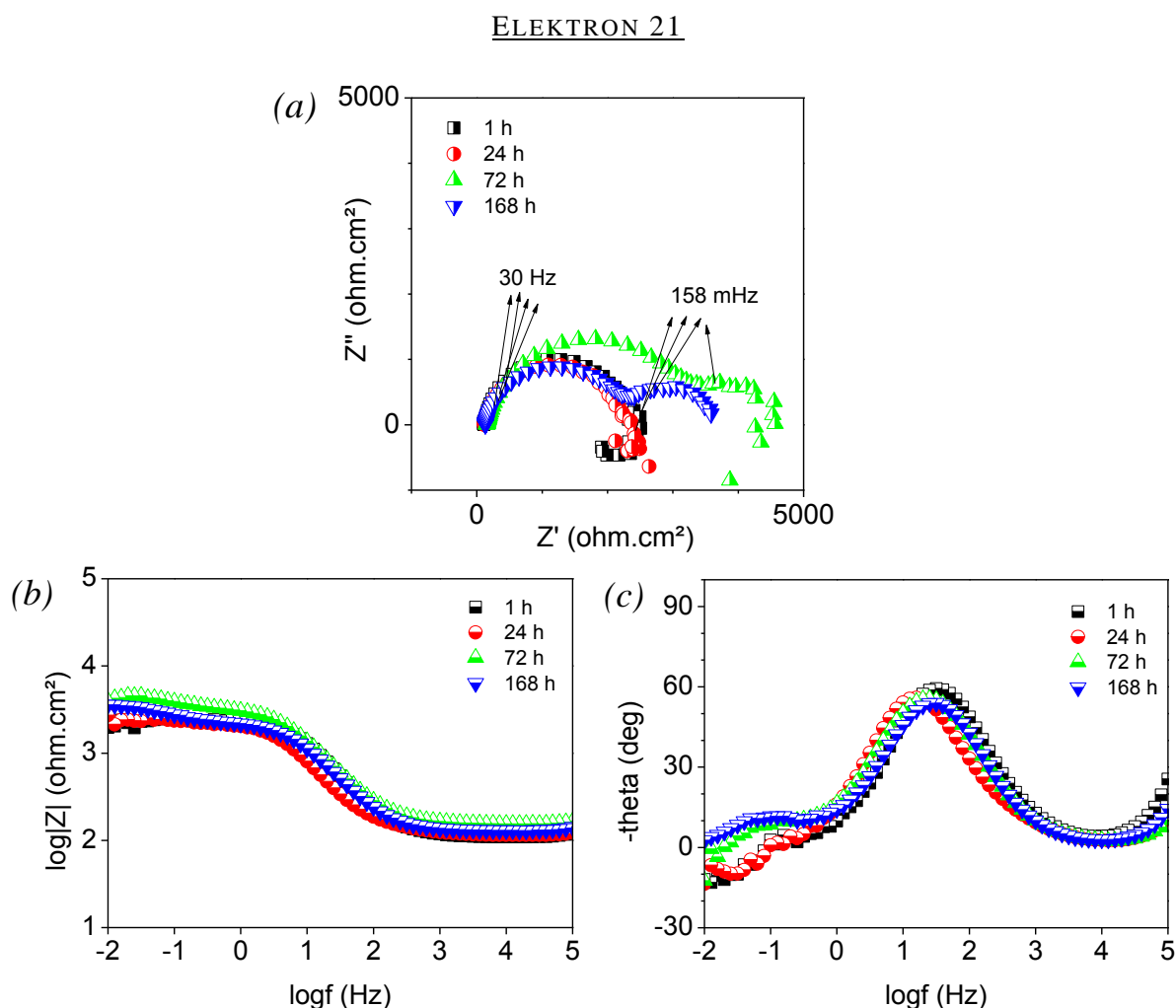


Figure 40. Caractérisation par SIE de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 nu décapé chimiquement, au cours de l'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Nyquist (a) et de Bode du module d'impédance (b) et de l'angle de déphasage (c).

Sur la représentation de Bode du module d'impédance, la variation de résistance de polarisation, caractérisée par la valeur d'impédance à basse fréquence (10 mHz), est faible en fonction du temps d'immersion. Les variations du module d'impédance sont associées à l'instabilité de la couche d'oxyde/hydroxyde de magnésium qui est soumise aux phénomènes simultanés de croissance et dissolution de celle-ci. Cependant, cette valeur du module d'impédance reste stable et voisine de 3500 ohm·cm² quel que soit le temps d'immersion.

De plus, sur la représentation de Bode relative au déphasage (Figure 28c), nous constatons que le système présente deux constantes de temps quel que soit le temps d'immersion ; la première localisée dans le domaine des moyennes fréquences (~30 Hz), et la deuxième dans la région des basses fréquences (~158 mHz). Correa et al. [191] ont obtenu des courbes similaires pour l'alliage AZ91 de magnésium, avec deux constantes de temps à 144 Hz et 388 mHz. La première est associée à la réponse de la couche de passivation du substrat, car la valeur de l'angle de déphasage est caractéristique d'une réponse capacitive. En outre, cette couche ne recouvre pas la totalité de la surface du substrat, ce qui peut entraîner des réponses faradiques. Quant à la constante de temps à basse fréquence, elle est attribuée au comportement résistif provoqué par les réactions de corrosion.

D'après ces résultats, nous pouvons établir une corrélation entre l'augmentation du potentiel d'abandon du substrat et celle du module d'impédance après le premier jour d'immersion, en raison de la passivation naturelle de l'alliage en milieu aqueux. Cette couche se montre globalement stable tout au long de l'immersion, mais elle n'apporte pas une protection effective et suffisante au substrat métallique.

Toutefois, ces résultats seront utilisés comme une référence du comportement électrochimique de l'alliage lorsqu'il est immergé dans une solution corrosive, et ils seront comparés aux différents systèmes de protection anticorrosion étudiés dans le cadre de ces travaux.

3.4. Formation des couches de conversion sur l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6

Sur la base des travaux de décapage réalisés et optimisés précédemment, nous avons choisi de développer sur ce type de substrat des couches de conversion qui peuvent présenter une microstructure spécifique et favorable aux dépôts sol-gel ultérieurs.

Ces développements sont menés avec un double objectif ; le premier pour tenter d'inertier partiellement le substrat afin de limiter sa réactivité au moment de son introduction dans le sol ; et le deuxième, afin de développer une surface spécifique favorable à l'ancrage du revêtement ultérieur. En outre, la conversion chimique est souvent utilisée comme promoteur d'adhérence pour des revêtements organiques supplémentaires [67], ou encore pour améliorer les propriétés anticorrosion.

Dans cette étude, deux types de couches de conversion ont été réalisés et analysés. Le premier type correspond à une couche de conversion à base de terres rares, formée par immersion dans une solution contenant du nitrate de cérium hexahydraté ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le deuxième type correspond à une couche de conversion constituée de phosphates, et qui a été produite après immersion dans une solution de H_3PO_4 .

3.4.1. Conversion chimique à base de nitrate de cérium

Comme nous l'avons présenté dans l'étude bibliographique (cf. §1.3.3.2), la protection contre la corrosion de métaux tels que les aciers ou les alliages d'aluminium par le biais de couches de conversion à base de terres rares, en particulier de cérium, a fait l'objet de diverses études qui montrent des résultats prometteurs [99–102,148]. Dans le cas du magnésium et de ses alliages, la littérature reporte également l'utilisation de couches de conversion composées de terres rares, où le cérium présente un intérêt particulier en raison de ses caractéristiques anticorrosives [52,107,108,157].

Dans le but de former une couche de conversion qui apporte une première protection contre la corrosion de l'alliage de magnésium EI21, des essais ont été menés par immersion directe de l'alliage dans des solutions de conversion contenant du nitrate de cérium, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Il a par ailleurs été envisagé d'utiliser ce type de couches comme base pour le dépôt d'un revêtement hybride issu de la voie sol-gel, de façon à obtenir un système de protection duplex.

3.4.1.1. Elaboration des couches de conversion à base de cérium

Les couches de conversion à base de cérium ont été préparées par immersion du substrat de magnésium EI21 dans une solution contenant du nitrate de cérium hexahydraté ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à un pH égal à 4. Les concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ des solutions de conversion sont 0,01, 0,05 et 0,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec une durée de 10 min de traitement de conversion. Cette gamme de valeurs a fait l'objet d'études antérieures sur d'autres familles de substrats métalliques [212–214].

Cette étude a été réalisée sur des échantillons ayant subi uniquement une préparation mécanique (polissage au papier SiC abrasif de grade #1200). En effet, la mise en solution du nitrate de cérium dans l'eau libérant des ions NO_3^- , il a été considéré dans un premier temps que cette étape pouvait se substituer à l'action de HNO_3 , préalablement étudié. De ce fait, nous avons fait le choix, dans un premier temps, de nous affranchir de l'étape de décapage chimique du substrat décrit précédemment (cf. §3.2.2).

Toutefois, pour des raisons de reproductibilité, le pH des solutions a été ajusté à une valeur de 4, par ajout de HNO_3 dans la solution. De plus, une solution de référence sans cérium a été aussi testée, contenant uniquement de l'eau à pH 4. Après traitement dans la solution de sels de conversion, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée, et séchés à l'air.

3.4.1.2. Chrono-potentiométrie durant la formation des couches de conversion à base de cérium

La Figure 41 présente le suivi du potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium EI21 lorsqu'il est immergé dans de l'eau à pH 4, et dans des solutions de nitrate de cérium à différentes concentrations, à un pH égal à 4.

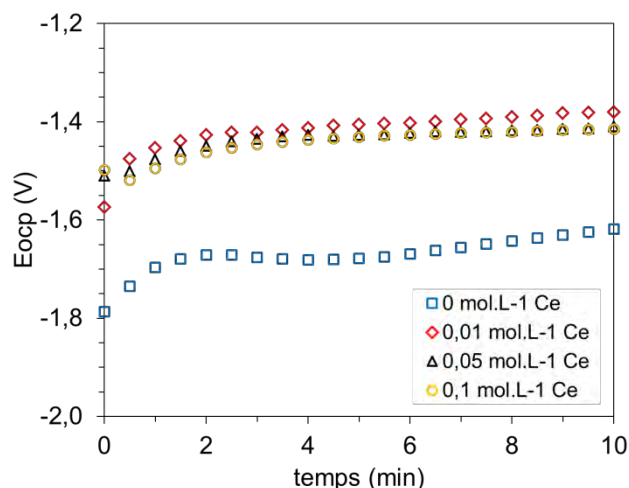


Figure 41. Evolution du potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6 lors de l'immersion dans une solution de $Ce(NO_3)_3$ pendant 10 min, à un pH égal à 4.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer qu'en présence ou non de nitrate de cérium le potentiel de l'alliage au début de l'immersion augmente rapidement pour atteindre une valeur plus noble. Cependant, dans les solutions contenant du nitrate de cérium les valeurs de potentiel sont dans tous les cas décalées vers des valeurs moins négatives, donc également plus nobles. Ces résultats nous permettent de supposer, une différence de composition entre les produits de réaction formés dans l'eau et ceux formés en présence de sels de cérium. Ces produits de réactions contribuant à la croissance et au développement d'une couche passivante à la surface du substrat conduiraient dans ce cas à un ennoblissement de la surface dans le milieu réactionnel.

3.4.1.3. Morphologie et composition des couches de conversion

Les surfaces des échantillons immergés dans de l'eau à pH4, et traités dans les solutions contenant du nitrate de cérium au même pH, ont été caractérisées par MEB (Figure 42). Comme nous le supposions, nous pouvons observer que la surface de l'alliage traité dans les solutions de nitrate de cérium est recouverte par une couche de produits de réaction alors qu'en absence de sel de cérium ce phénomène n'est pas apparent dans les conditions d'observation choisies. La croissance de celle-ci est favorisée aux plus fortes concentrations du bain en cérium puisque le recouvrement de la surface augmente avec la concentration en cérium. Cependant, la couche de conversion présente une certaine porosité liée à la présence de fissures sur toute la surface. De plus, à la plus forte concentration en cérium apparaît un écaillage de celle-ci, traduisant une faible adhésion de la couche au substrat de magnésium. Après séchage, le décollement de la couche de conversion était visible à l'œil nu.

Il est à noter sur les micrographies de la Figure 43 à plus fort grandissement, que la conversion occasionnée par l'immersion en milieu aqueux est à l'origine d'excroissances localisées. Ainsi, dans

le cas de l'élaboration d'une couche de conversion en présence de cérium deux phénomènes apparaissent simultanément ; d'une part la formation d'une couche de conversion couvrante et contenant du cérium (Figure 43a) et d'autre part la formation de ces excroissances localisées sous la couche de conversion contenant essentiellement du magnésium (Figure 43b). Ces excroissances semblent être toutefois favorisées en présence du cérium, car leurs longueurs et sections sont plus importantes que celles retrouvées dans l'eau au même pH.

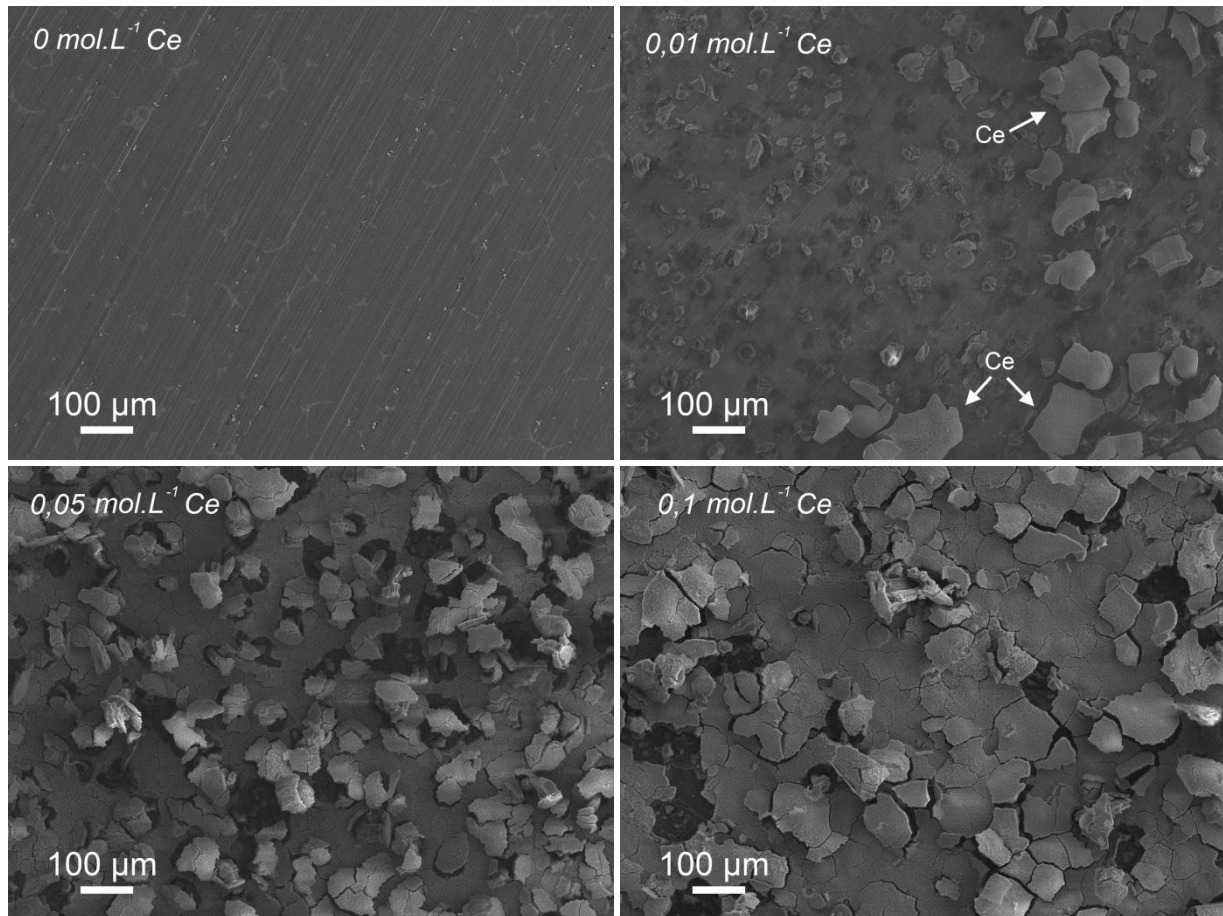


Figure 42. Observation par MEB de la surface de l'alliage de magnésium El21 après traitement avec une solution de $Ce(NO_3)_3$ à différentes concentrations pendant 10 min, à un pH égal à 4.

Les analyses EDX mettant en évidence la présence simultanée de magnésium et d'oxygène sur le corps de ces excroissances (b), nous pouvons supposer que celles-ci sont composées de MgO et/ou $Mg(OH)_2$. Les mécanismes de formation de ces composés n'ont pas été étudiés en détail dans le cadre de ces travaux, mais il est probable que ces composés soient le résultat d'une dissolution-redéposition du magnésium, par le biais d'un catalyseur chimique comme le zirconium ou le néodyme présents dans l'alliage. Dans tous les cas, cela témoigne d'une grande réactivité de la part du substrat.

La formation de ces excroissances au-dessous de la couche pourrait provenir de sa porosité et de son faible effet barrière vis-à-vis des composés oxydants. Dans tous les cas, elles expliquent le soulèvement de la couche de conversion et l'écaillage de celle-ci.

Différents auteurs rapportent que les couches de conversion formées sur l'alliage AZ31 de magnésium en présence de sel de cérium, sont constituées principalement d'oxy-hydroxydes de cérium, dans lesquels coexistent les espèces Ce(III) et Ce(IV) [109], simultanément aux hydroxydes et oxydes de magnésium [104].

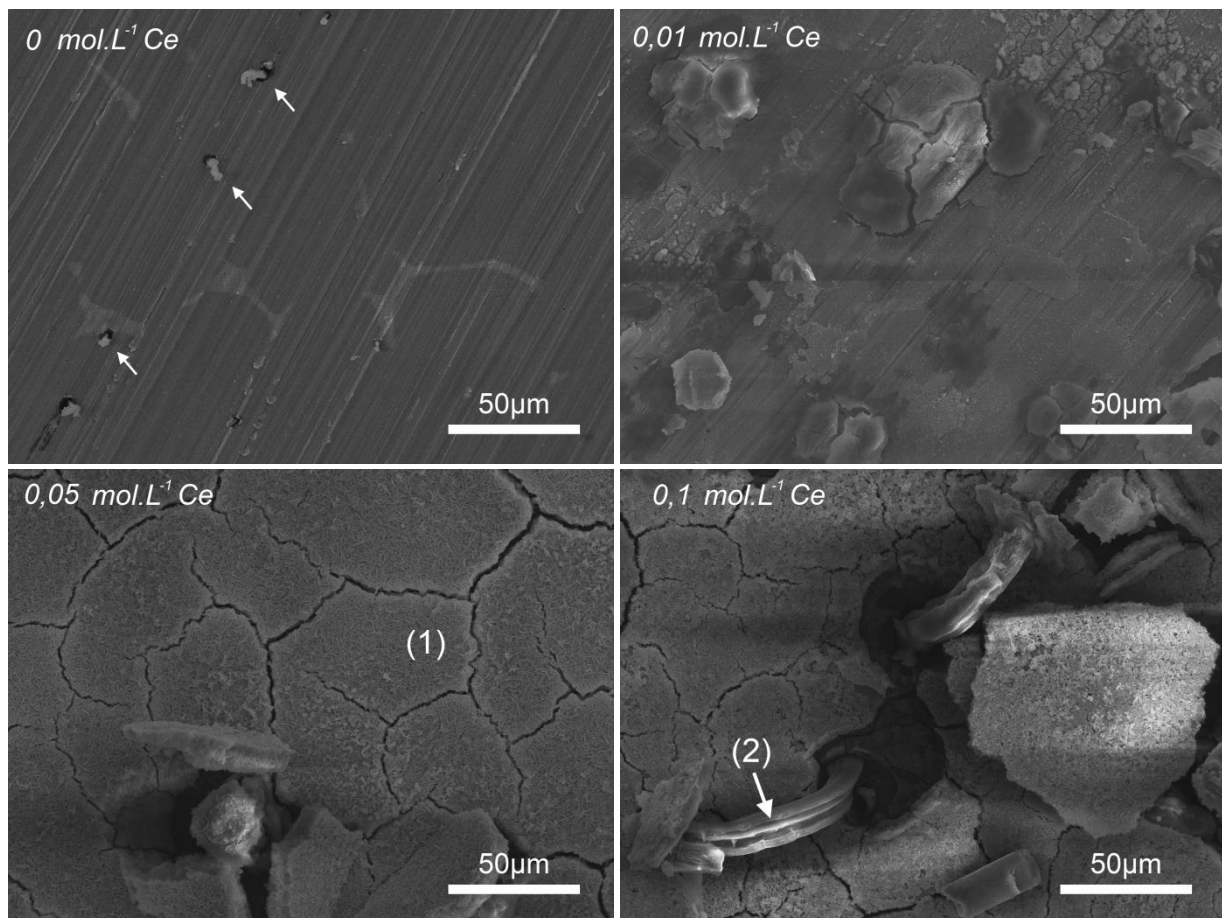


Figure 43. Observation par MEB de la surface de l'alliage de magnésium El21 après traitement avec une solution de $Ce(NO_3)_3$ à différentes concentrations pendant 10 min, à un pH égal à 4. Les zones (1) et (2) correspondent aux spectres EDX de la Figure 44.

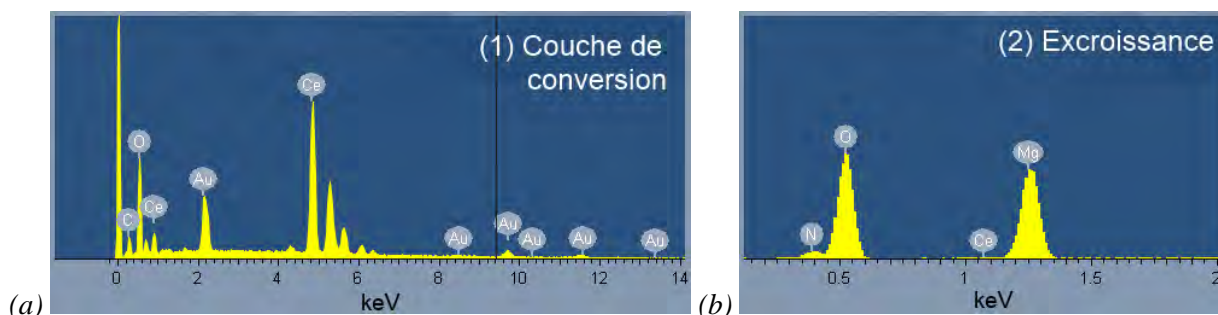


Figure 44. Spectres EDX de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 après traitement dans une solution de sel de cérium : (a) surface de la couche de conversion ; (b) corps d'une excroissance. Les spectres correspondent aux zones (1) et (2) sur la Figure 43.

3.4.1.4. Discussion sur l'action du nitrate de cérium

Notre but dans cette étude était d'élaborer à l'interface entre le substrat El21 et un revêtement hybride apportant des propriétés barrières anticorrosion, une couche pouvant constituer un réservoir d'inhibiteur de corrosion à base de cérium (III). Nous avons, comme l'avait fait Esteban [133] sur un alliage d'aluminium AA2024-T3, tenté d'élaborer une couche de conversion à partir d'une solution de nitrate de cérium. Si cette démarche a permis à Esteban [133] d'obtenir des couches continues, couvrantes et adhérentes au substrat AA2024-T3, dans le cas présent, les couches obtenues présentent une morphologie poreuse et fissurée, peu adhérente au substrat d'alliage El21-T6.

La réactivité accrue de ces alliages dans ce type de milieux et la présence systématique de ces excroissances émergeant de la surface est un aspect limitant l'utilisation de ce type de traitement de conversion. Aucune source bibliographique n'avait à ce jour rapporté ce phénomène de croissance particulier qui mériterait dans le cadre d'une étude à venir d'être approfondi. Ces résultats, qui révèlent un comportement tout à fait singulier de ces nouveaux alliages de magnésium, ne correspondent donc pas à nos attentes en termes d'adhérence, condition première pour un système protecteur contre la corrosion.

Compte-tenu de ces résultats, cette voie a donc été considérée comme non adaptée au dépôt ultérieur de revêtements hybrides.

3.4.2. Conversion chimique à base d'acide phosphorique

L'intérêt principal d'étudier les conditions d'élaboration de couches de conversion phosphatées sur l'alliage de magnésium El21 est d'évaluer leur capacité à protéger le magnésium contre la corrosion, comme cela a été montré dans différentes études (cf. §1.3.3.2).

Dans notre cas, nous avons étudié l'effet d'une telle couche de conversion formée par l'action de l'acide phosphorique sur l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6. Les caractéristiques morphologiques ont été analysées par MEB, et le comportement électrochimique a été évalué par SIE en solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

3.4.2.1. Elaboration des couches de conversion phosphatées

Les couches de conversion ont été réalisées sur des échantillons ayant suivi une préparation de surface complète, c'est-à-dire, ayant été décapés mécaniquement par polissage puis chimiquement dans $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 pendant 2 min. Après décapage chimique, les échantillons ont été immergés dans une solution de H_3PO_4 à des concentrations de : 0,5, 1, 3, 5 et $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ puis rincés à l'eau et à l'éthanol, et enfin séchés à l'air. La Figure 45 regroupe les étapes de préparation des couches de conversion phosphatées.



Figure 45. Protocole de préparation des couches de conversion phosphatées, à partir d'une solution de H_3PO_4 .

3.4.2.2. Chrono-potentiométrie durant la formation des couches de conversion phosphatées

Le potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6 a été enregistré pendant l'immersion dans le bain de phosphatation (Figure 46). Pour toute concentration en H_3PO_4 , le substrat prend une valeur de potentiel négative au début de l'immersion, ($\sim -1,95 \text{ V}$), qui augmente avec le temps d'immersion. Cet ennoblement de la surface est associé au développement de la couche de conversion, constituée de composés plus stables chimiquement que le substrat métallique [120]. Il est à noter que l'augmentation du potentiel est d'autant plus importante que la concentration en H_3PO_4 de la solution de conversion est élevée.

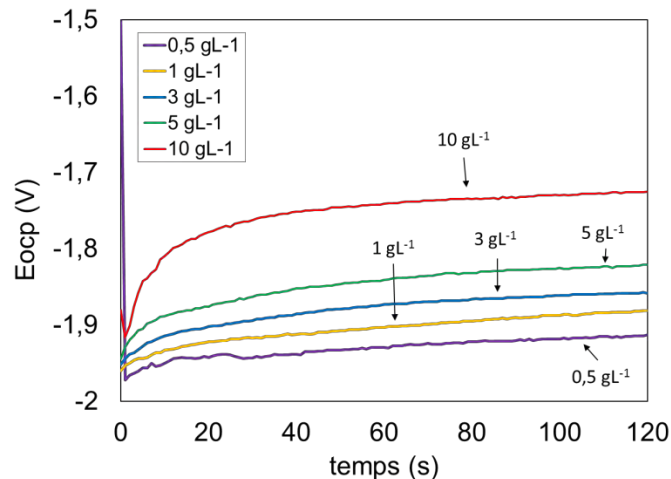


Figure 46. Evolution du potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 lorsqu'il est immergé dans une solution à différentes teneurs de H_3PO_4 .

3.4.2.3. Morphologie et composition des couches de conversion phosphatées

La Figure 47 présente les observations au MEB de la surface du magnésium El21 coulé T6, décapé chimiquement et traité avec H_3PO_4 à différentes concentrations. Dans la gamme de concentrations étudiée (0,5, 1, 3, 5 et 10 $g \cdot L^{-1}$), nous pouvons identifier les différentes phases de l'alliage sous-jacent : les grains de magnésium, les composés intermétalliques de néodyme (gris clair), et de zirconium (blanc), ainsi que la couche de conversion phosphatée qui croît uniquement en aplomb des grains de magnésium. La couche de conversion se développe donc à la surface des grains de magnésium, en laissant les composés de néodyme et de zirconium exposés à la surface du substrat.

De plus, nous pouvons remarquer que la morphologie de la couche est constituée de grains fins autour des zones riches en zirconium, tandis que dans des zones plus éloignées, elle est plutôt constituée d'alignements parallèles de microfissures. Cela peut être lié à un phénomène de couplage galvanique entre les zones riches en zirconium et la phase alpha du magnésium, qui serait à l'origine de la formation d'une morphologie particulière de la couche de conversion dans la zone voisine.

Il est à noter également que la concentration du bain en H_3PO_4 influence la morphologie de la couche de conversion. A faible concentration (0,5 et 1 $g \cdot L^{-1}$), la couche de conversion recouvre la totalité de la surface des grains de magnésium, sans fissure visible à la surface de la couche. L'augmentation de la concentration en H_3PO_4 (entre 3 et 10 $g \cdot L^{-1}$) semble à l'origine d'un épaissement de la couche et de l'apparition de fissures. Ces fissures pourraient être générées au moment du séchage de la couche. Ce phénomène souvent associé à l'accumulation de contraintes

internes au cours du séchage et de la densification de la couche de conversion a été évoqué pour d'autres couches de conversion [34,116,119,123,125].

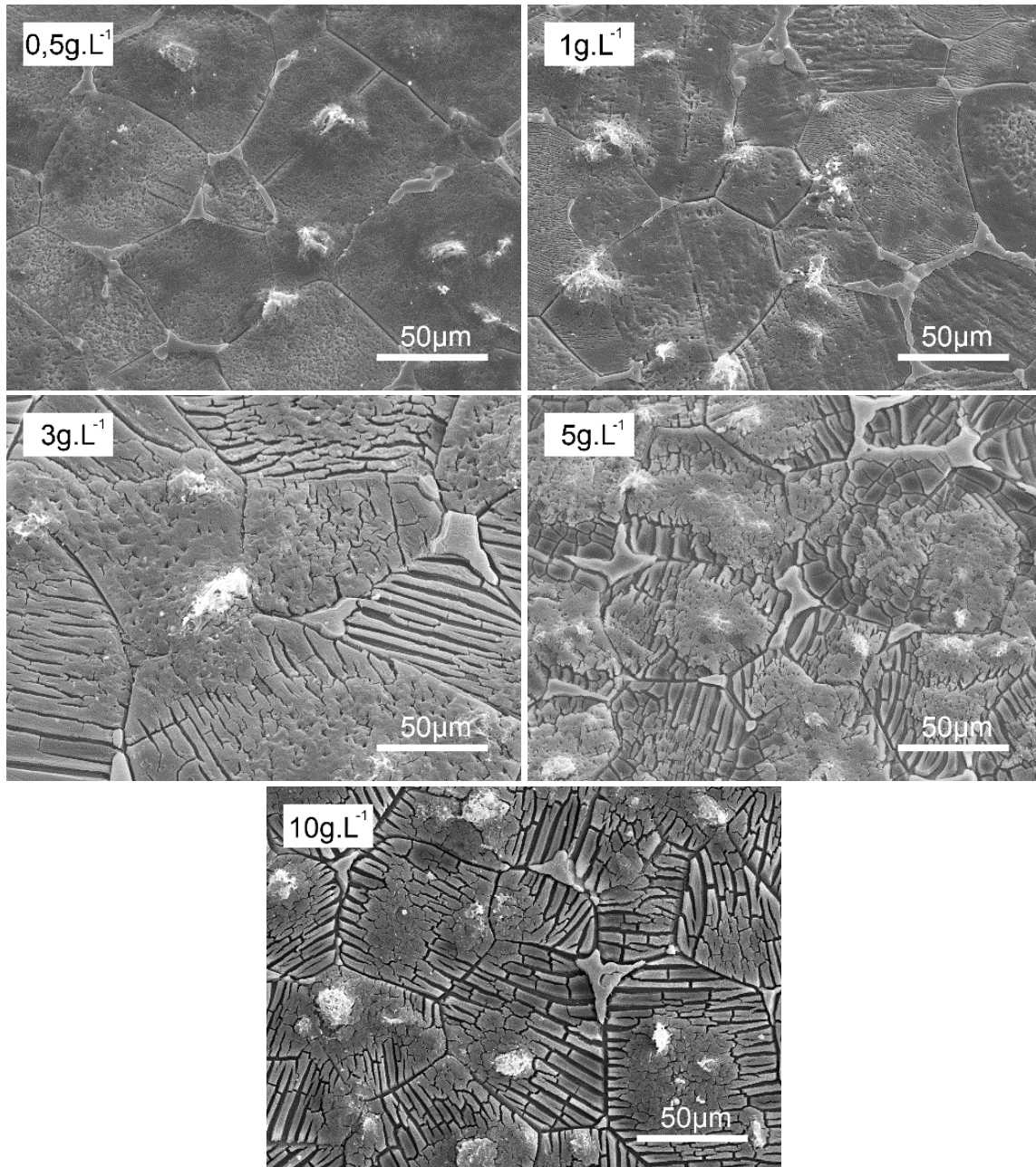


Figure 47. Observation par MEB de la surface des couches de conversion phosphatées, sur le magnésium EI21 coulé-T6. Action de l' H_3PO_4 à différentes concentrations, pour une durée de 2 min.

La cartographie élémentaire obtenue par EDX du substrat traité avec $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4 pendant 2 min (Figure 48) met en évidence la présence de phosphore dans la couche de conversion. Différentes études portant sur la formation de couches de conversion phosphatées pour les alliages de magnésium ont mis en évidence par analyse EDX que ce type de couches était majoritairement

composé de phosphates à environ 60%, et d'oxydes et d'hydroxydes à 40% [116,119,123,128], que nous retrouverons dans l'analyse ultérieure.

On notera cependant que le magnésium de l'alliage sous-jacent apparaît distinctement dans les fissures de la couche. W. Zhou et al. [125] ont observé une influence de la microstructure et de la composition chimique de l'alliage AZ31 sur la formation de couches de conversion à base de phosphates. La morphologie de la couche phosphatée produite sur la phase alpha (riche en Mg) est différente de celle obtenue sur la phase beta de l'alliage (riche en Al) [34,125]. Dans le cas du magnésium El21, la phase alpha de magnésium est plus réactive que les composés à base de néodyme ou de zirconium, ce qui peut expliquer la croissance préférentielle de la couche à l'intérieur des grains de magnésium.

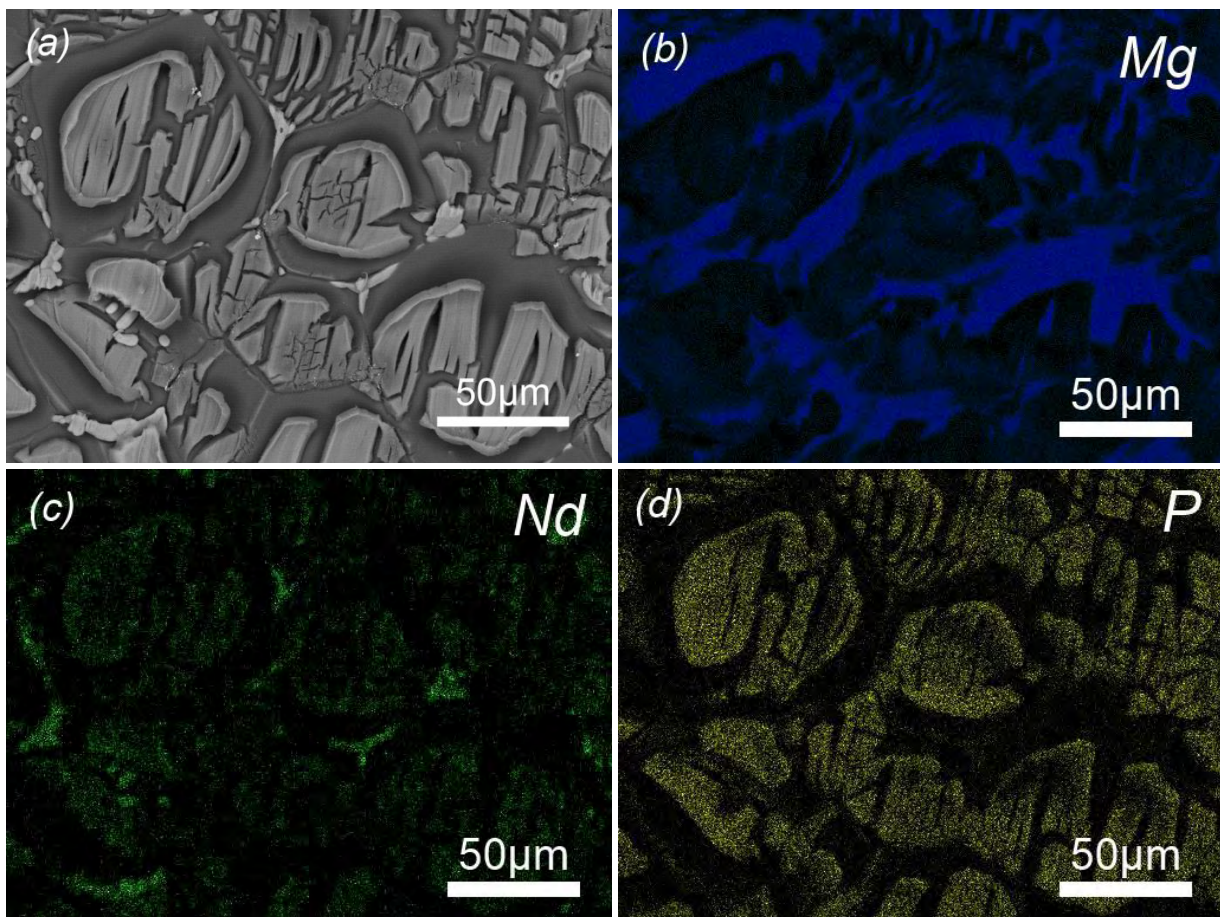


Figure 48. Cartographie EDX de la surface de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 après traitement dans 10 g·L⁻¹ de H₃PO₄ pendant 2 min. (a) observation au MEB en mode SEI ; (b) signal du magnésium ; (c) signal du néodyme et, (d) signal du phosphore.

L'observation en section transverse (Figure 49) des substrats traités nous permet de distinguer en mode BSE-contraste chimique, les grains de magnésium du substrat (gris-clair), les composés de néodyme (blanc) et la couche de conversion phosphatée (gris). L'image met bien en évidence un dénivelé entre le haut des précipités de néodyme et la surface des grains de magnésium, montrant ainsi que les composés de néodyme ne sont pas consommés au cours de la formation de la couche de conversion, contrairement à la matrice de magnésium [228]. Comme nous l'avions supposé précédemment, l'épaisseur de la couche phosphatée croît avec la concentration en H_3PO_4 , et nous pouvons également observer l'apparition des fissures déjà mises en évidence sur les observations faites en surface (cf. Figure 47).

A partir de ces observations nous avons évalué les épaisseurs moyennes des couches de conversion en fonction de la concentration en H_3PO_4 de la solution de conversion. La Figure 50 montre bien l'accroissement d'épaisseur de la couche formée avec la concentration en H_3PO_4 , suivant le mécanisme global de réaction proposé par Zhu et al. [229] :



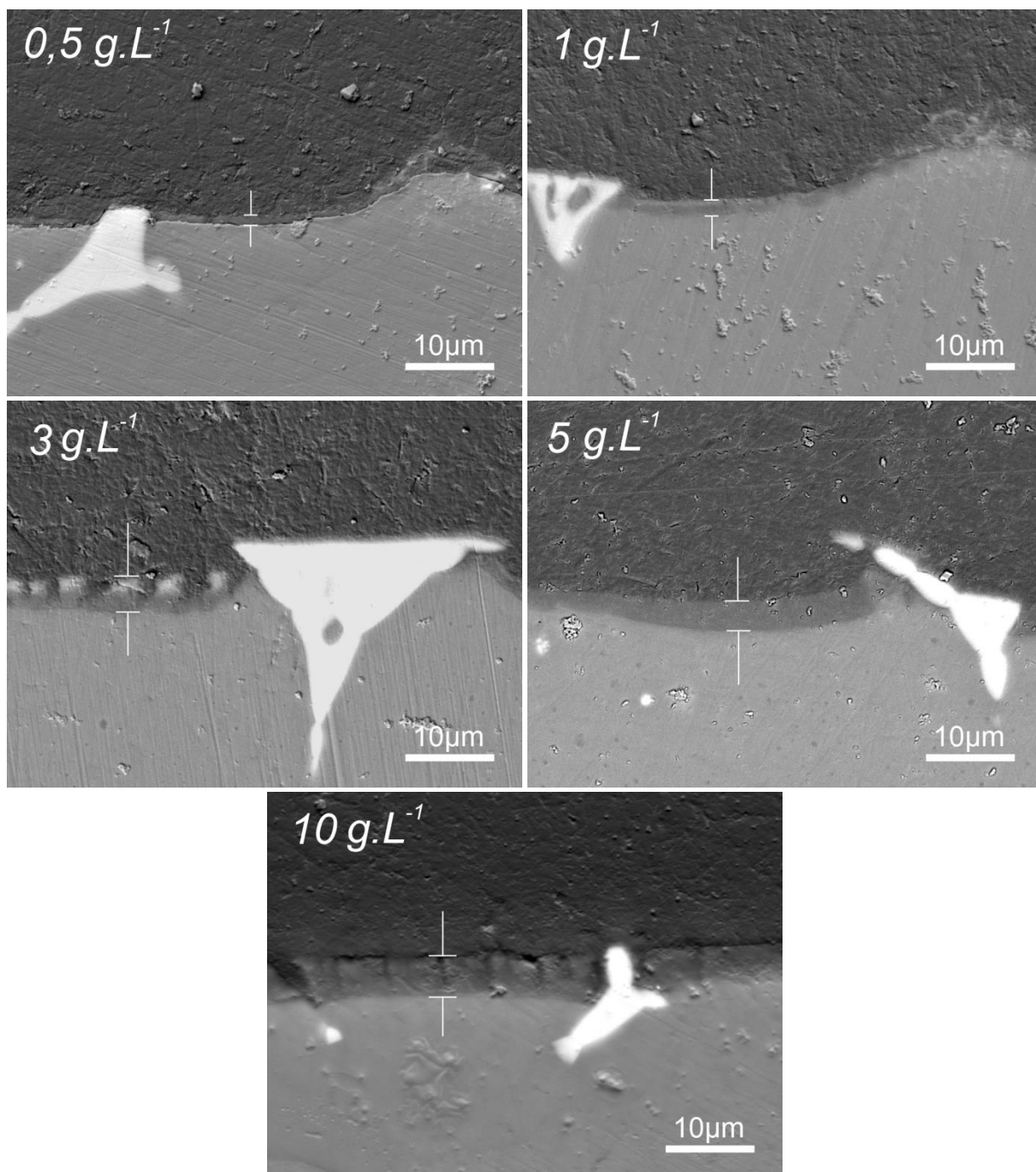


Figure 49. Observation par MEB de la section transversale des couches de conversion phosphatées formées sur le magnésium El21 coulé-T6. Action de H_3PO_4 à différentes concentrations, pour une durée de 2 min.

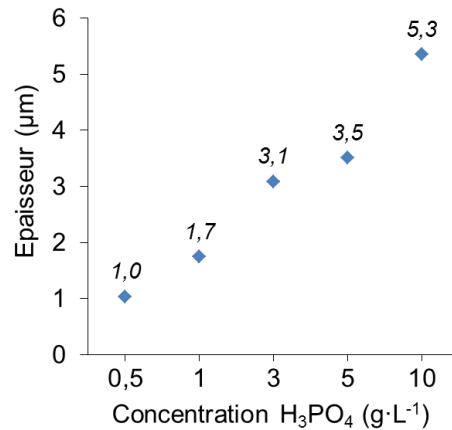


Figure 50. Épaisseur des couches phosphatées obtenues en fonction de la concentration du bain de H_3PO_4 .

L'évolution d'épaisseur en fonction de la concentration en H_3PO_4 peut être corrélée à celle du potentiel d'abandon atteint après 2 min de conversion chimique (cf. Figure 46, p96).

3.4.2.4. Étude électrochimique en milieu corrosif de la couche de conversion phosphatée

Le potentiel d'abandon du magnésium El21 nu, et celui des différents systèmes revêtus de couches de conversion phosphatées, a été enregistré pendant l'immersion dans une solution corrosive contenant $0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de NaCl (Figure 51). Comme nous pouvions l'imaginer, la présence de la couche de conversion fissurée n'ennoblit pas la surface du substrat de magnésium puisque le potentiel d'abandon dès le début de l'immersion est dans tous les cas plus négatif que celui du substrat nu. Ce comportement peut être associé à la morphologie de la surface des couches de conversion montrées précédemment par MEB, où le substrat de magnésium est exposé aux espaces inter-fissures de la couche.

La remontée brutale du potentiel pendant la première heure peut être attribuée au développement d'une couche supplémentaire de produits de corrosion, constituée principalement d'oxydes et hydroxydes de magnésium, résultat de la réaction entre le magnésium métallique et l'électrolyte. Pour la suite de l'immersion, le potentiel continue à augmenter de manière progressive.

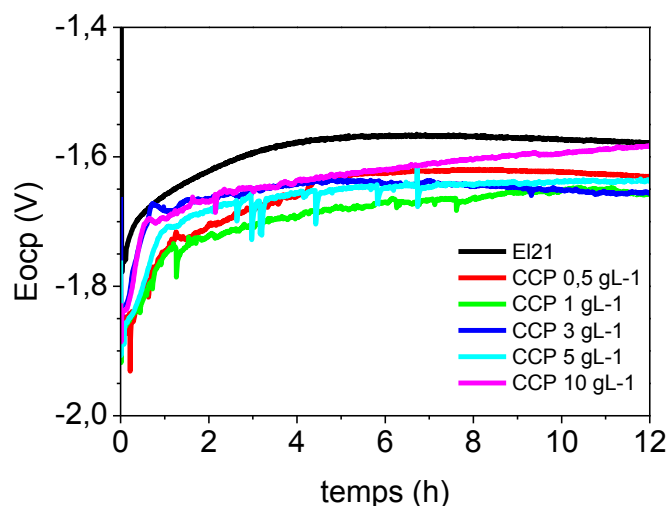


Figure 51. Evolution du potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 revêtu de différentes couches de conversion phosphatées (CCP), lors de l'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

Nous avons analysé le comportement électrochimique de ces couches de conversion par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) après 1 h d'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 52 présente les résultats obtenus par SIE pour le substrat de magnésium El21 nu, et ceux correspondant au substrat revêtu des différentes couches de conversion phosphatées.

Dans la représentation de Nyquist (Figure 52a), les courbes des différentes couches de conversion présentent une boucle capacitive dans la région des hautes/moyennes fréquences (10 kHz ~ 1 Hz), et une deuxième dans la région des basses fréquences (~50 mHz – 10 mHz). Nous pouvons constater que ces courbes présentent une allure similaire à celle du substrat de l'alliage El21 nu (cf. §3.3), montrant deux phénomènes capacitifs attribués à la présence de la couche passive d'oxydes/hydroxydes de magnésium, et à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Cette similitude de réponse peut être associée à la nature poreuse des couches de conversion et de passivation du substrat.

Ces constatations sont également retrouvées dans le diagramme de Bode du déphasage. Pratiquement superposées, toutes les courbes obtenues pour les couches de conversion présentent un pic de déphasage localisé dans les moyennes fréquences (25 Hz), suivi d'un deuxième dans la région des basses fréquences (66 mHz). Ces phénomènes sont associés à la couche de conversion phosphatée, qui peut être comparée à la réponse obtenue dans le cas de l'alliage nu, de la couche de passivation d'oxydes/hydroxydes de magnésium. D'autre part, les valeurs du module d'impédance (b) pour toutes les courbes sont comparables.

COUCHES DE CONVERSION A BASE DE PHOSPHATES

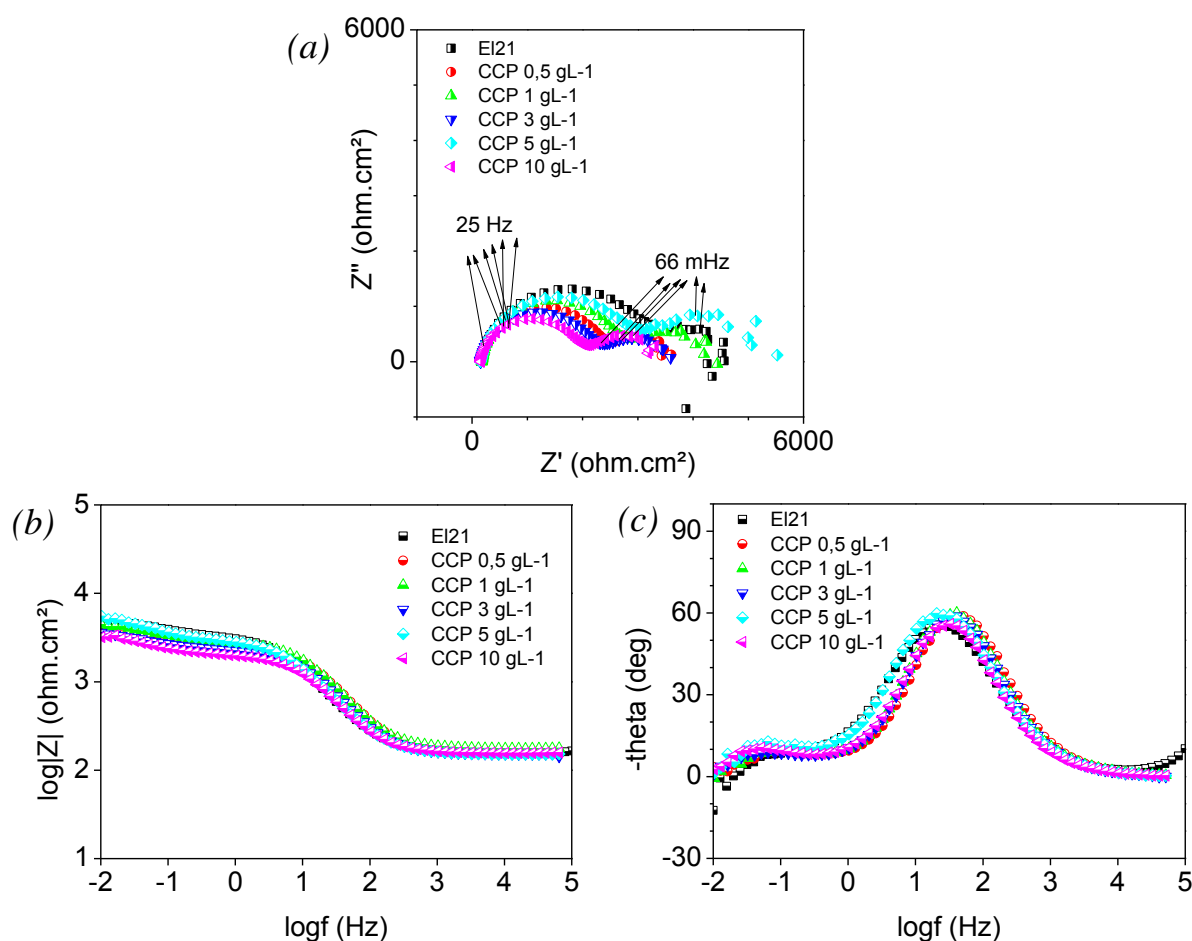


Figure 52. Caractérisation par SIE pour le substrat de magnésium EI21 coulé-T6 et celui revêtu des différentes couches de conversion phosphatées, après 1 h d'immersion dans une solution contenant 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl. Représentations de Nyquist (a) et de Bode du module d'impédance (b) et de l'angle de déphasage (c).

3.4.2.5. Discussion sur la conversion chimique à base d'acide phosphorique

Ces tests électrochimiques ont été réalisés pour évaluer le comportement du substrat de magnésium lorsqu'il est revêtu par les différentes couches de conversion. Tout d'abord, les mesures de chrono-potentiométrie montrent que les surfaces traitées avec H₃PO₄ prennent des valeurs de potentiel plus négatives par rapport au substrat sans couche de conversion dès les premiers instants de l'immersion dans la solution corrosive. Ceci peut être associé à la morphologie de la couche de conversion, recouvrant partiellement la surface des grains de magnésium. La surface très irrégulière, présente des fissures qui exposent le substrat et permettent le contact direct avec la solution corrosive. Ensuite, la réaction entre la solution et l'alliage de magnésium entraîne une remontée rapide du potentiel en raison du développement de produits de corrosion à l'interface métal/électrolyte sans toutefois entraîner un ennoblement du système. La réactivité du substrat

n'est donc pas modifiée par la présence des couches de conversion phosphatée comme l'ont confirmé les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique.

En conclusion, bien que la couche de conversion phosphatée puisse atteindre des épaisseurs jusqu'à 5 μm (avec 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_3PO_4 , 2 min), et recouvrir une partie de la surface de l'alliage, elle ne représente pas une protection efficace contre la corrosion du substrat de magnésium. En revanche, de par sa morphologie elle pourrait présenter un intérêt comme base d'accroche ou comme promoteur d'adhérence pour des revêtements hybrides, comme nous tenterons de le montrer dans la suite de l'étude.

3.5. Bilan

Ce premier chapitre présente les investigations réalisées sur l'alliage Elektron21, dans le but de mieux comprendre des aspects importants associés à sa préparation de surface. D'autre part, nous avons proposé deux voies de prétraitement par conversion chimique, susceptibles d'être mises à profit comme base d'accroche pour le dépôt de revêtements hybrides.

La nécessité d'homogénéiser la surface des échantillons bruts (après usinage de l'alliage), nous a conduit à la mise en place d'un procédé de préparation par polissage mécanique qui, comme nous avons pu l'observer, permet de rectifier la surface du substrat et d'obtenir une valeur de rugosité arithmétique constante et reproductible ($R_a = 0,18 \mu\text{m}$).

Par ailleurs, cela a été couplé à un traitement de décapage chimique comme cela est généralement le cas dans le secteur industriel du traitement de surface des alliages coulés. En se basant sur la littérature, l'acide nitrique a été choisi comme solution de décapage pour l'alliage Elektron21, pour lequel nous avons évalué son influence sur l'état de surface de l'alliage dans une gamme de concentrations allant de 10 à 130 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. L'observation par MEB du substrat montre une évolution de la topographie avec la concentration en acide nitrique, matérialisée principalement par le relief formé par les zones riches en néodyme et zirconium de l'alliage. D'après ces résultats, et ceux obtenus sur la rugosité de surface, nous avons conclu que la surface la mieux adaptée à notre étude est obtenue en décapant le substrat avec une concentration de 20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 .

De plus, une analyse du comportement électrochimique de l'alliage en milieu chloruré a été réalisée. L'évolution du potentiel d'abandon vers des potentiels plus nobles pendant la première heure d'immersion met en évidence la croissance de la couche de passivation du métal, et les résultats obtenus par SIE montrent que celle-ci présente des caractéristiques qui restent globalement stables durant l'immersion prolongée du substrat dans l'électrolyte corrosif (168 h).

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la préparation de couches de conversion chimique sur l'alliage Elektron21. Dans un premier temps, nous avons étudié la formation de couches de conversion à base de cérium qui, comme nous l'avons montré, présentent une morphologie poreuse et fissurée. De plus, ceci est accompagné de la présence systématique d'excroissances en surface de l'alliage, ce qui limite leur utilisation avant le dépôt de revêtements. Dans un deuxième temps, des couches de conversion à base de phosphates ont été préparées par l'action de l'acide phosphorique sur l'alliage. Nous avons pu constater, dans ce cas, la formation d'une couche couvrante à l'intérieur des grains de magnésium, mais qui, en revanche, génère des fissures avec l'augmentation de la concentration en H_3PO_4 dans une gamme comprise entre 0,5 et 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Une augmentation de l'épaisseur de la couche avec la concentration d'acide phosphorique est également à souligner.

En conclusion, cette première partie nous a permis de mieux comprendre la microstructure et le comportement électrochimique en milieu chloruré de l'alliage Elektron21. Quant aux couches de conversion chimique, celles à base de phosphates permettraient de diminuer la réactivité de la surface de l'alliage, et d'obtenir une base d'accroche pour des revêtements hybrides, comme nous le verrons dans la suite de notre étude.

Chapitre 4 - Protection contre la corrosion de l'alliage Elektron21 coulé-T6 par des revêtements issus de la voie sol-gel

4.1. Revêtement « base méthacrylate »

Nous avons évoqué dans l'analyse bibliographique des travaux portant sur la protection contre la corrosion de substrats métalliques par des revêtements à « base méthacrylate » [29,163,203,204]. Ici, nous présentons l'utilisation d'un dépôt de cette nature chimique, en vue de la protection contre la corrosion de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6. La formulation du sol précurseur a été développée auparavant au CIRIMAT [205–207], avec la composition chimique décrite dans le paragraphe §2.2.1.

4.1.1. Préparation des dépôts

Tout d'abord, le sol précurseur « base méthacrylate » a été élaboré selon la procédure décrite au paragraphe §2.2.1. Des essais préliminaires ont été effectués sur des substrats uniquement polis, c'est-à-dire sans décapage chimique. Après 24 h de maturation du sol « base méthacrylate », le dépôt est réalisé par la technique de dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, avant d'être traité thermiquement à 60°C pendant 20 min.

4.1.2. Caractérisations morphologiques

Une caractérisation de la surface du dépôt « base méthacrylate » a été effectuée par MEB. La micrographie obtenue en mode BSE est présentée sur la Figure 53a. La micrographie montre, par transparence électronique au travers du dépôt hybride, les stries de polissage présentes à la surface du substrat de magnésium décapé mécaniquement. Il est possible de distinguer également des régions sous-jacentes riches en néodyme repérables (zones en clair) par contraste chimique avec le magnésium. Nous pouvons remarquer également la présence d'une fissure au sein du dépôt hybride, orientée dans le sens des stries de polissage. La fissuration du revêtement peut être due à des contraintes internes générées lors du traitement thermique du système. Cette fissuration liée à la topographie du substrat a également été observée dans les travaux d'Esteban et Cambon [133,183] sur des substrats métalliques de natures différentes.

La Figure 53b présente une micrographie de la section transversale du revêtement. Notons qu'à partir des observations en coupe du revêtement nous avons pu estimer l'épaisseur moyenne du revêtement à $0,9\pm 0,1 \mu\text{m}$. Cette valeur d'épaisseur est attendue en raison de la faible viscosité relevée pour le sol précurseur, égale à $3,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

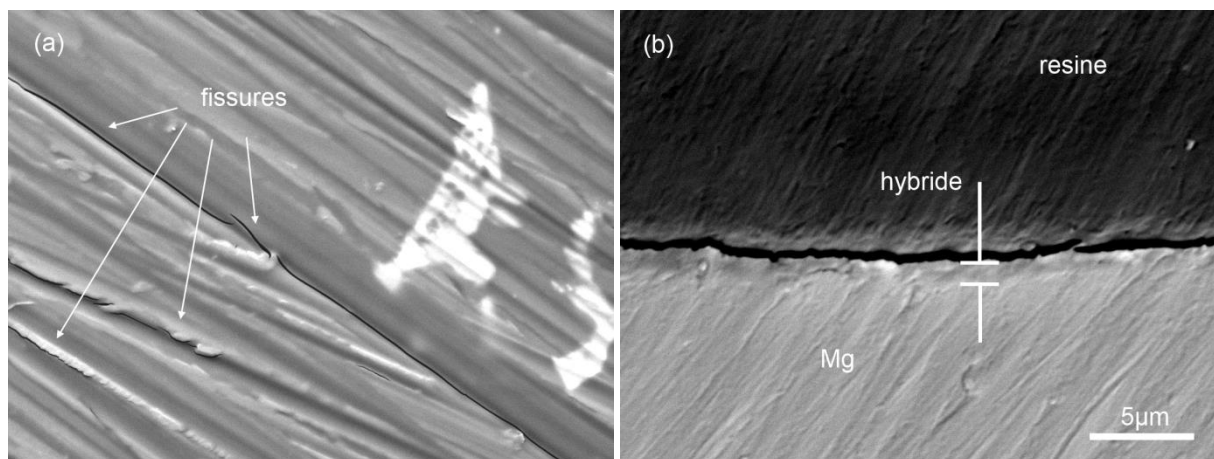


Figure 53. Observation par MEB de la surface de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 revêtu du dépôt hybride « base méthacrylate » déposé sur l'alliage El21 de magnésium poli. Surface du dépôt (a); section transversale en mode BSE (b).

4.1.3. Comportement en corrosion

Nous avons dans un premier temps suivi pendant 1 h l'évolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) des alliages revêtus du dépôt « base méthacrylate », immergé dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

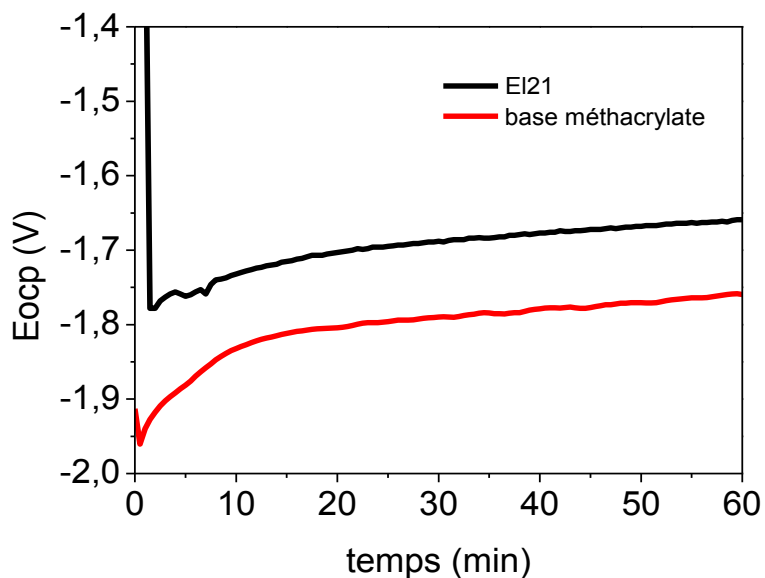


Figure 54. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) du revêtement « base méthacrylate » déposé sur l'alliage El21 de magnésium, immergé pendant 1 h dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celle obtenue pour le substrat nu.

Nous pouvons observer que la courbe tracée pour le dépôt hybride « base méthacrylate » est d'une allure similaire à celle du substrat de magnésium. Toutefois, le potentiel atteint par le substrat revêtu du dépôt hybride reste considérablement inférieur à celui du substrat nu durant toute

l'immersion. Cette première technique met donc en évidence que le revêtement hybride « base méthacrylate » n'est pas imperméable vis-à-vis de l'électrolyte, contrairement à ce qui est observé dans le cas de la protection d'un alliage d'aluminium [133].

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée après différents temps d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 55 montre les réponses ainsi obtenues en représentation de Bode, pour un substrat revêtu ou non du dépôt « base méthacrylate ».

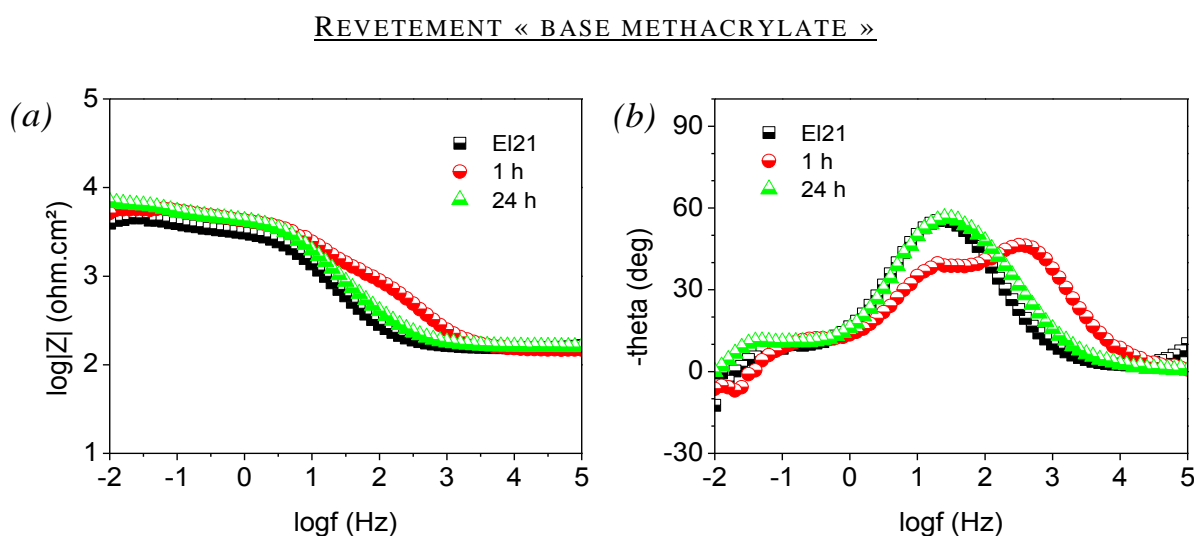


Figure 55. Caractérisation par SIE du revêtement « base méthacrylate » et du substrat nu. Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

La représentation de Bode du module d'impédance apporte des informations sur la résistivité du système électrochimique, qui peut être associée, par exemple, à la résistance globale du système protecteur. D'autre part, le diagramme du déphasage présente les phénomènes capacitifs ayant lieu au sein du système, et donne une indication sur l'effet barrière apporté par le revêtement hybride, et par les couches constituées des produits de corrosion générés durant l'immersion.

Nous pouvons constater sur le premier diagramme (Figure 55a) que les valeurs du module d'impédance à basse fréquence du dépôt « base méthacrylate », après 1 h et 24 h d'immersion dans la solution corrosive, sont voisines de celles du substrat de magnésium nu (8×10^3 et $7 \times 10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, respectivement). Pour l'alliage revêtu, nous constatons cependant une différence à moyenne fréquence après 1 h et 24 h. Le module d'impédance après 1 h d'immersion est plus important que celui obtenu après 24 h, traduisant l'existence d'une réactivité du substrat dans le temps au travers du revêtement hybride.

Sur la représentation de Bode relative au déphasage (Figure 55b) nous pouvons constater pour le substrat revêtu immergé 1h dans la solution corrosive, l'existence de trois constantes de temps alors qu'après 24 h celui-ci a un comportement similaire au substrat nu et ne présente que les deux constantes de temps déjà commentées, à savoir à basse fréquence (~ 30 mHz) le comportement résistif provoqué par les réactions de corrosion [171,194,198,230] et à moyenne fréquence (~ 30 Hz) une réponse capacitive associée à la formation d'une couche de passivation. Par contre, après seulement 1 h d'immersion, la troisième constante de temps, apparaissant à ~ 300 Hz pour le substrat revêtu, est attribuable à la réponse capacitive caractéristique de l'effet barrière du revêtement hybride [191,194].

4.1.4. Discussion

A partir des résultats obtenus, nous pouvons établir une relation entre le comportement électrochimique du substrat revêtu et la morphologie du dépôt. Comme nous l'avons observé sur le relevé du potentiel d'abandon (E_{ocp}) du dépôt dans la solution corrosive, le potentiel du substrat revêtu est plus négatif que celui du substrat nu. Cela est attribué à l'enlèvement de la couche native d'oxydes/hydroxydes en surface du substrat de magnésium pendant l'application du dépôt hybride sol-gel, comme il a été observé par Barranco et al. sur l'alliage AZ91 de magnésium [57]. De plus, la présence de fissures au sein du dépôt facilite le contact entre les espèces corrosives de l'environnement et le substrat métallique. La morphologie du dépôt ne permet donc pas d'assurer une protection totalement efficace contre la corrosion.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que la résistance globale du substrat (module à faible fréquence) est inchangée lorsque le dépôt hybride est présent quelle que soit la durée d'immersion (1 h et 24 h). Cela signifie que le dépôt hybride n'apporte pas de résistance spécifique au système, et la réponse est donc équivalente à celle du substrat nu. Nous avons constaté cependant que le module d'impédance à moyenne fréquence est plus important après 1h d'immersion que celui obtenu après 24 h, ceci traduit l'existence d'une certaine résistance à la corrosion apportée par le revêtement hybride durant la première heure et qui disparaît au bout de 24 h.

Sur les représentations de Bode du déphasage, les constantes de temps observées pour le dépôt hybride sont localisées dans le domaine des moyennes fréquences, alors que pour des revêtements hybrides nous retrouvons classiquement une réponse capacitive dans le domaine des hautes fréquences [157,171,194,198,199]. Cependant, la constante de temps apparaissant à ~ 300 Hz pour le substrat revêtu, après 1h d'immersion, peut être attribuée à une réponse capacitive résultant d'un faible effet barrière du revêtement hybride. Toutefois, cet effet est limité, puisque après 24h

d'immersion la constante de temps disparaît et seules apparaissent les constantes de temps caractéristiques du substrat nu montrant l'existence d'une couche de produits de corrosion à l'interface substrat/revêtement. Ainsi après 24 h d'immersion, les espèces corrosives qui atteignent la surface de l'alliage de magnésium par diffusion au travers de la couche hybride de faible épaisseur et par capillarité dans les fissures, sont à l'origine de la formation de produits de corrosion à l'interface dépôt/substrat, et de la délamination des couches hybrides déposées [28–32].

Nous pouvons conclure que la protection contre la corrosion apportée par ce dépôt « base méthacrylate » est limitée en raison de sa faible épaisseur et de ses caractéristiques morphologiques (fissuration). Pour pallier cet inconvénient nous avons incorporé au sol un inhibiteur de corrosion et avons étudié son influence sur le comportement anticorrosion.

Dans le même esprit, pour accroître les interactions entre le sol et l'alliage au moment de la polymérisation, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'un alcoxyde phosphonaté susceptible de créer des liaisons hydrolytiquement stables avec le substrat de magnésium [192].

4.1.5. Influence de l'ajout de nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion dans le sol précurseur

Comme nous l'avons rapporté précédemment dans l'analyse bibliographique (cf. §1.3.5.4.2), de nombreux travaux ont été menés sur l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion de nature organique [170,182] ou inorganique [159,166,182,210] dans des revêtements hybrides issus de la voie sol-gel. Parmi les inhibiteurs inorganiques, les terres rares et en particulier le cérium [57,157,191,194,210], a été étudié par différents auteurs, en raison de la formation de composés insolubles dans l'eau qui bloquent temporairement le passage d'espèces corrosives [108,110,189,194].

Basés sur la littérature, ainsi que sur des travaux réalisés auparavant au CIRIMAT sur d'autres types de substrats [132–134,183], nous avons procédé à l'élaboration d'un revêtement « base méthacrylate » contenant du cérium comme inhibiteur de corrosion.

4.1.5.1. Préparation des dépôts

Le sol « base méthacrylate » contenant du cérium a été préparé selon la procédure décrite au paragraphe §2.2.3. Le nitrate de cérium hexahydraté, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a été utilisé pour obtenir quatre sols différents, à des concentrations de 0,005, 0,01, 0,05 et 0,1 mol·L⁻¹.

La Figure 56 regroupe les valeurs de pH et de viscosité des différents sols contenant du cérium. Il est à noter que l'introduction de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le sol, entraîne l'acidification de celui-ci alors

que dans le cas du sol « base méthacrylate » le pH est ajusté par ajout de HNO_3 . Une légère augmentation du pH peut être constatée lorsqu'on ajoute $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ du sel de cérium, probablement dû à l'introduction du composé hydraté. D'autre part, nous pouvons observer que la viscosité des sols après 24h de maturation n'est pas modifiée de manière significative.

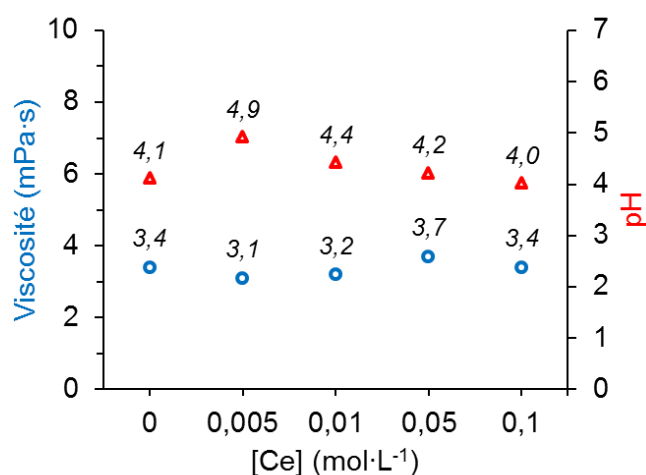


Figure 56. Relevé du pH et de la viscosité des sols « base méthacrylate » en fonction de la concentration en cérium.

Après maturation des sols, les dépôts « base méthacrylate » sont effectués par la technique de dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, et traités thermiquement à 60°C pendant 20 min (cf. §2.2.1). Comme il s'agit ici d'une étude préliminaire, les substrats de magnésium EI21 n'ont pas donc suivi la préparation de surface complète mais sont préparés uniquement par polissage au grade #1200 (cf. §3.2.1).

4.1.5.2. Caractérisations morphologiques

L'épaisseur des dépôts « base méthacrylate » dopés au cérium a été mesurée au moyen d'un appareil à induction magnétique, le Dualscope. La Figure 57 mentionne la valeur d'épaisseur moyenne de ces dépôts, en fonction de la concentration en cérium. Nous pouvons observer que l'épaisseur moyenne de ces dépôts est voisine de $1 \mu\text{m}$ ce qui signifie que le cérium n'a pas de réelle influence sur l'épaisseur des revêtements finaux.

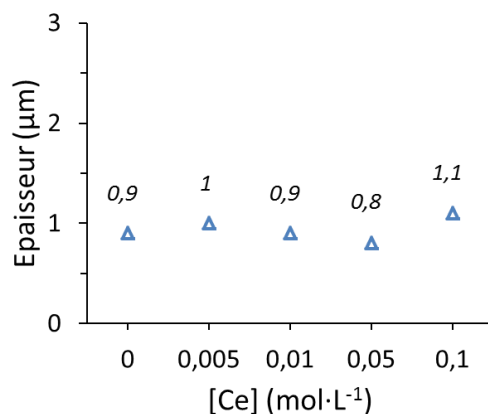


Figure 57. Evolution de l'épaisseur moyenne des dépôts « base méthacrylate » en fonction de la concentration en cérium.

Une caractérisation de la surface des dépôts hybrides dopés au cérium a été effectuée par MEB (Figure 58). Sur les micrographies nous observons, dans tous les cas, la surface du substrat de magnésium par transparence électronique, ce qui permet de distinguer les stries de polissage. Dans tous les cas, le dépôt présente des fissures qui suivent la direction des stries de polissage. Nous pouvons constater également qu'à des concentrations supérieures à 0,01 mol·L⁻¹ en cérium, la quantité de fissures augmente nettement. Pour une concentration de 0,1 mol·L⁻¹ en sel de cérium, nous pouvons noter que le phénomène de fissuration conduit à un écaillage. Mais dans ce cas, les fissures résultent de la formation d'excroissances (Figure 59) similaires à celles observées lors de l'élaboration des couches de conversion à base de cérium (cf. §3.4.1).

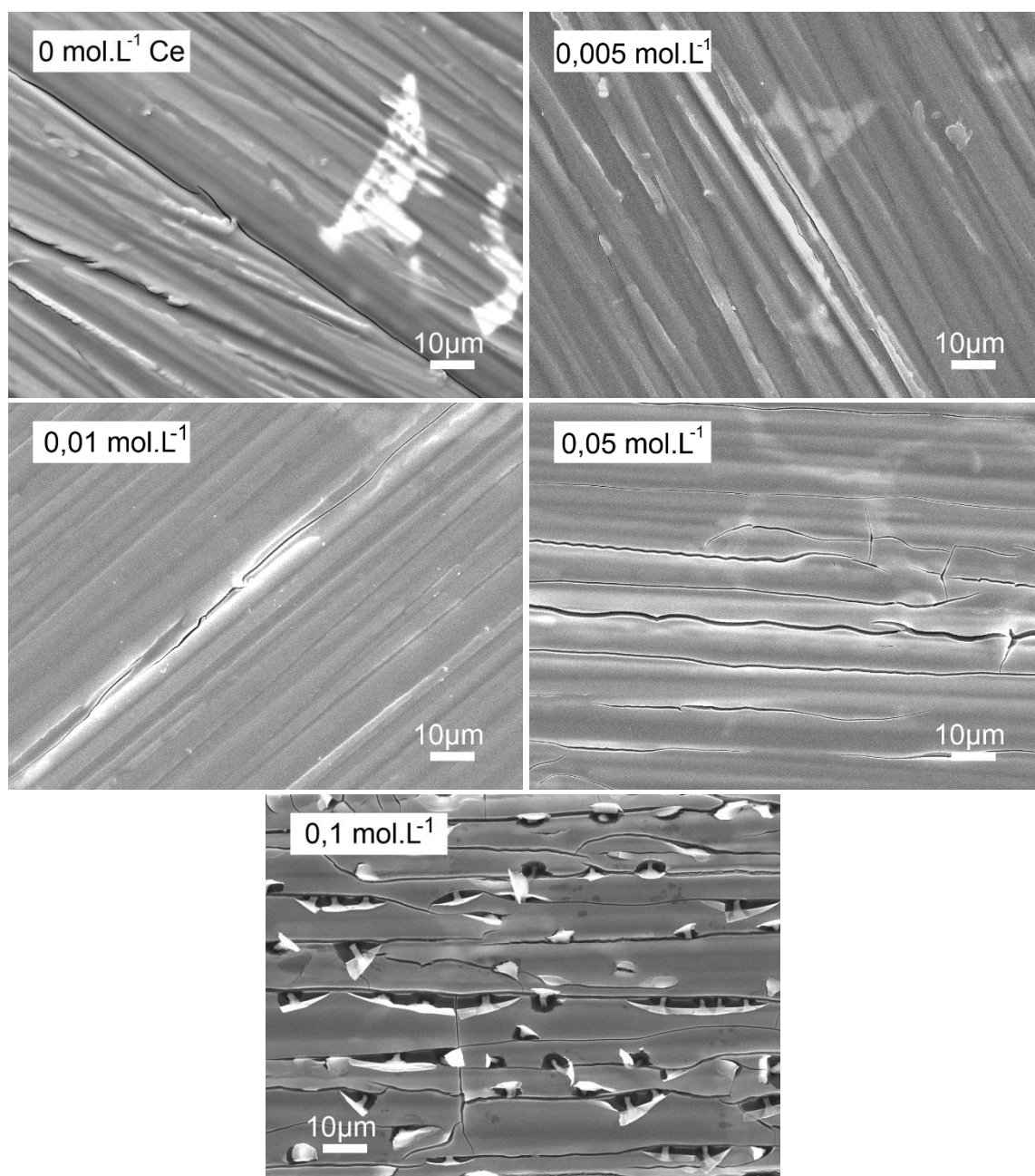


Figure 58. Observation par MEB de la surface du dépôt « base méthacrylate » contenant du cérium à différentes concentrations.

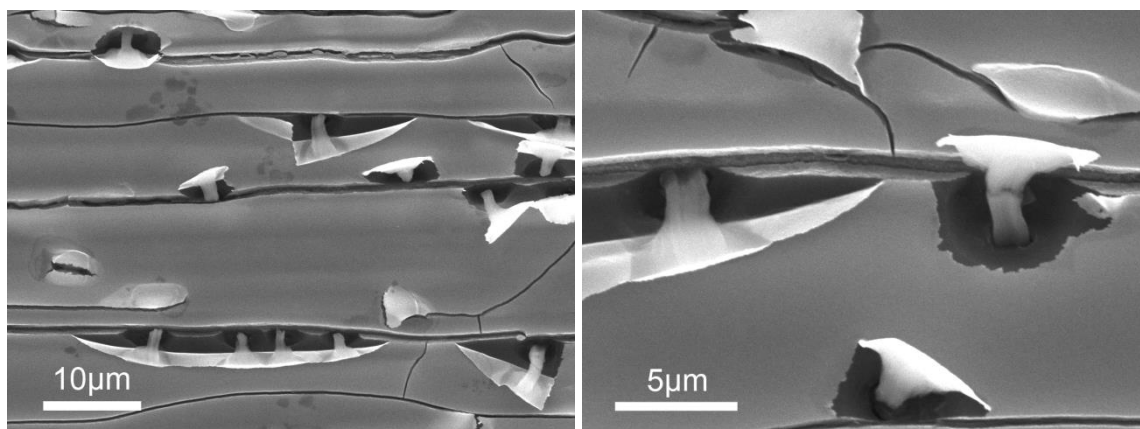


Figure 59. Observation par MEB de la surface du revêtement hybride « base méthacrylate » contenant $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Ecaillage du dépôt et excroissances émergeant du substrat de l'alliage de magnésium EI21.

4.1.5.3. Comportement en corrosion

Le comportement en corrosion des dépôts « base méthacrylate » dopés au cérium a été tout d'abord caractérisé par chrono-potentiométrie en milieu chloruré à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Les courbes d'évolution du potentiel des dépôts hybrides sont présentées sur la Figure 60. Nous pouvons constater que, quelle que soit la concentration de cérium utilisée pour le dopage des dépôts hybrides, le potentiel E_{ocp} évolue de manière similaire. Ce comportement a été également observé pour le dépôt « base méthacrylate » non-dopé (cf. §4.1.3), pour lequel le potentiel du dépôt hybride est situé dans un domaine de potentiels plus négatifs que celui du substrat de magnésium nu.

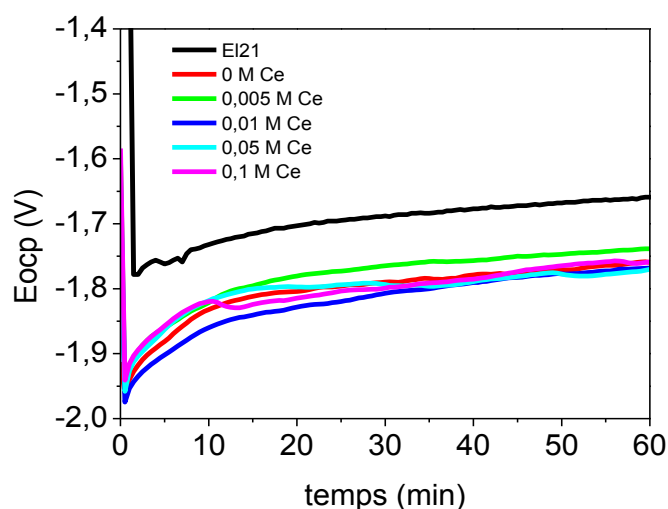


Figure 60. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) du revêtement « base méthacrylate » contenant différentes concentrations de cérium, au cours de l'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celle obtenue pour le substrat nu.

Une analyse de ces dépôts a été aussi effectuée par SIE, en immersion dans la même solution corrosive ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La Figure 61 montre les résultats obtenus sous les représentations de Bode du module d'impédance (a) et du déphasage (b), après 1 h d'immersion. Le graphique du module d'impédance révèle que la valeur du module d'impédance à basse fréquence est légèrement supérieur à celle du substrat nu, quelle que soit la concentration en cérium (système dopé et non-dopé). Nous pouvons constater également que le module d'impédance à moyenne fréquence est, quelle que soit la concentration en cérium, plus élevé pour tous les substrats revêtus que pour le substrat nu. Nous remarquerons que ceci est d'autant moins marqué que la concentration en cérium augmente. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de la fissuration observée précédemment.

Sur les représentations de Bode du déphasage, nous pouvons constater que la constante de temps à moyenne fréquence observée pour le dépôt hybride non-dopé, est déplacée vers de plus basses fréquences lorsque la concentration en cérium augmente. Les dépôts hybrides dopés avec $0,05$ et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cérium, présentent des réponses similaires au dépôt non-dopé.

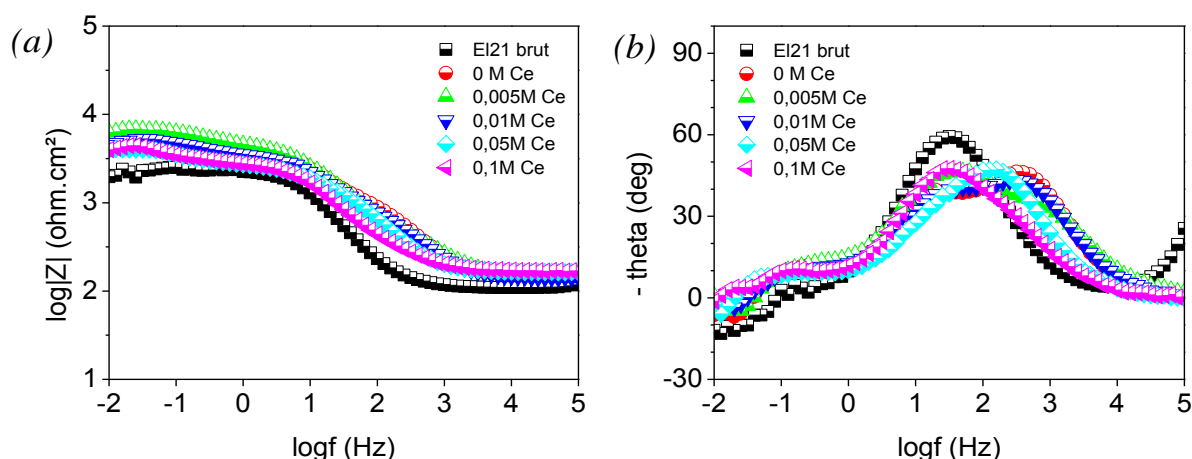


Figure 61. Caractérisation par SIE du revêtement « base méthacrylate » contenant du cérium à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 1 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

4.1.5.4. Discussion

L'analyse morphologique des dépôts « base méthacrylate » contenant du cérium, nous a permis de noter qu'ils présentent une épaisseur similaire à celle du dépôt sans cérium, contrairement à Esteban [133], qui montre pour un substrat d'alliage AA2024-T3, un accroissement d'épaisseur avec la concentration en cérium dans le sol. L'auteur corrèle, ce phénomène à la création de liaisons Al-O-Ce qui favorisent l'entraînement du sol lors du retrait par dip-coating et l'adhérence du xérogel au

substrat. Or, nous avons pu constater dans le cas d'un alliage de magnésium EI21, que si l'accroissement de la concentration en cérium n'a pas d'effet sur l'épaisseur, elle a un effet désastreux sur la cohésion (fissures) et l'adhérence (écaillage) du dépôt.

En effet, en milieu corrosif ces fissures sont un accès privilégié au substrat métallique pour les espèces corrosives et l'augmentation du nombre de fissures avec la concentration en cérium favorise l'apparition d'excroissances issues du substrat qui génèrent l'écaillage du dépôt pour une concentration de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les résultats des caractérisations électrochimiques par chrono-potentiométrie ne permettent pas de mettre en évidence de différences majeures entre les dépôts dopés ou non au cérium, puisque dans tous les cas, les potentiels d'abandon E_{ocp} sont voisins et se situent au-dessous de celui du substrat de magnésium nu. Toutefois, les spectres d'impédance montrent que la résistance globale du revêtement (module à basse fréquence) est d'une valeur légèrement plus élevée que celle du substrat nu et la constante de temps qui apparaît à moyenne fréquence, observée pour le dépôt hybride non dopé, est déplacée vers de plus basses fréquences lorsque la concentration en cérium augmente. Les dépôts hybrides dopés avec les plus fortes concentrations $0,05$ et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, présentent des réponses similaires au dépôt non-dopé.

A partir de ces résultats, nous concluons que l'ajout de cérium au sein du dépôt hybride « base méthacrylate », ne représente pas une amélioration significative des propriétés anticorrosives qui justifierait un approfondissement et une poursuite de nos travaux avec cette formulation.

4.1.6. Influence de l'ajout d'un alcoxyde phosphonaté dans le sol précurseur

En se basant sur la recherche bibliographique présentée précédemment (cf. §1.3.5.4.3), et en particulier sur les travaux de Khramov et al. [192,193], une étude a été réalisée en utilisant un alcoxyde phosphonaté combiné au sol « base méthacrylate ». Par le biais des liaisons covalentes P-O-Mg, formées entre le réseau solide du dépôt sol-gel et le substrat de magnésium, les fonctions phosphonates (P=O) présentes dans un alcoxyde phosphonaté, sont susceptibles d'augmenter les propriétés adhésives et anticorrosion de revêtements produits par voie sol-gel.

D'autres auteurs [171,199] se sont également basés sur les travaux de Khramov et al. [192,193] pour la production de revêtements hybrides fonctionnalisés avec ces groupements phosphonates, et des résultats intéressants au niveau des propriétés protectrices contre la corrosion sont rapportés.

Les travaux ici présentés portent sur la modification du sol « base méthacrylate » par l'incorporation d'un phosphate silylé, le 2-(diéthylphosphatoéthyl)-triéthoxysilane, d'abréviation commerciale « PHS ».

4.1.6.1. Préparation des dépôts

La synthèse des sols « base méthacrylate » a été réalisée selon la procédure décrite au paragraphe §2.2.4. Le précurseur alcoxyde PHS a été incorporé au sol « base méthacrylate » tout en conservant le rapport molaire TEOS/MAP, de façon à obtenir des rapports molaires PHS:TEOS de 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4, respectivement.

Des mesures rhéologiques et de pH ont été réalisées pour les sols phosphonates, dont les résultats sont présentés sur la Figure 62. Nous pouvons constater une augmentation de la viscosité du sol avec la concentration de PHS ajoutée. Cependant, l'incorporation du PHS dans le sol diminue la valeur du pH de celui-ci. Nous rappelons que le pH du sol « base méthacrylate » non-phosphonaté est ajusté à une valeur de 4 (cf. §2.2.1), alors que l'ajout de PHS entraîne l'acidification naturelle du sol.

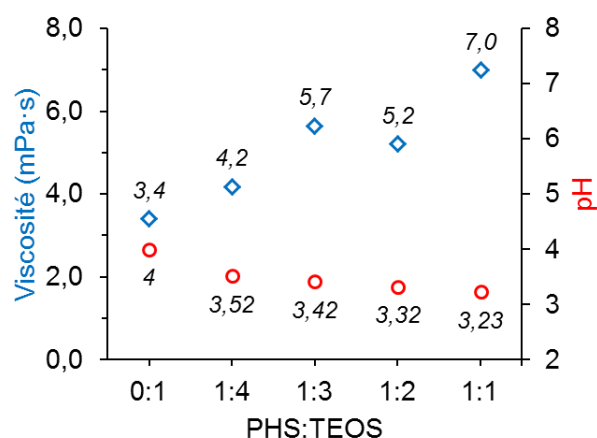


Figure 62. Valeurs de viscosité et de pH pour les différents sols « base méthacrylate phosphonates », en fonction du rapport PHS:TEOS.

Après 24 h de maturation, les sols phosphonates ont été déposés par la technique de dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, suivi d'un traitement thermique dans une étuve à 60°C pendant 20 min (cf. §2.2.1). Le substrat de base utilisé dans l'étude est le magnésium El21, ayant été préparé uniquement par polissage au grade #1200 (cf. §3.2.1).

4.1.6.2. Caractérisations morphologiques

Des mesures d'épaisseur des dépôts « base méthacrylate phosphonates » ont été réalisées à l'aide d'un appareil à induction magnétique (Dualscope). La Figure 63 regroupe les résultats ainsi obtenus. Nous pouvons noter que l'épaisseur du dépôt augmente légèrement avec la concentration

du précurseur PHS, ce qui est en bon accord avec les mesures rhéologiques des sols « base méthacrylate phosphonaté » (Figure 64).

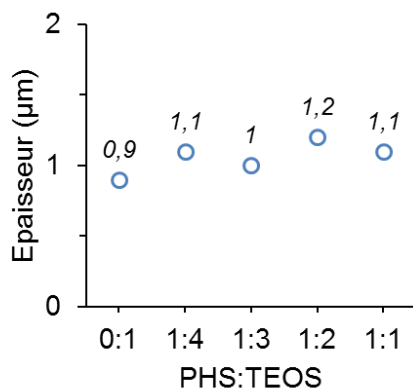


Figure 63. Épaisseur moyenne des différents dépôts « base méthacrylate » fonctionnalisés par des groupes phosphonates.

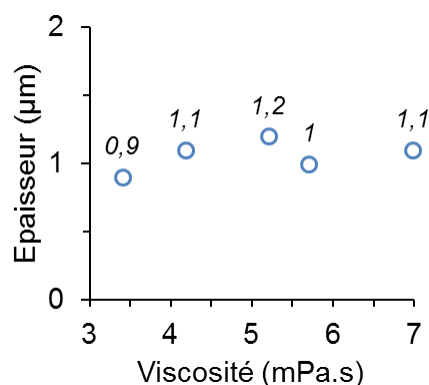


Figure 64. Evolution de l'épaisseur du dépôt hybride « base méthacrylate » contenant des groupes phosphonates, en fonction de la viscosité du sol précurseur.

Pour des raisons détaillées dans la discussion qui conclura ce paragraphe, ces dépôts hybrides n'ont pas fait l'objet de caractérisations microscopiques spécifiques.

4.1.6.3. Comportement en corrosion

Une caractérisation électrochimique des dépôts « base méthacrylate phosphonaté » a été tout d'abord réalisée en suivant l'évolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) des dépôts lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 65 montre le relevé des potentiels ainsi obtenus. Nous pouvons constater que les dépôts ont une évolution similaire au cours du temps, et montrent un potentiel d'abandon situé au-dessus de celui du dépôt non-phosphonaté. Cependant, le domaine de potentiel est localisé dans tous les cas en dessous de celui du substrat de magnésium nu.

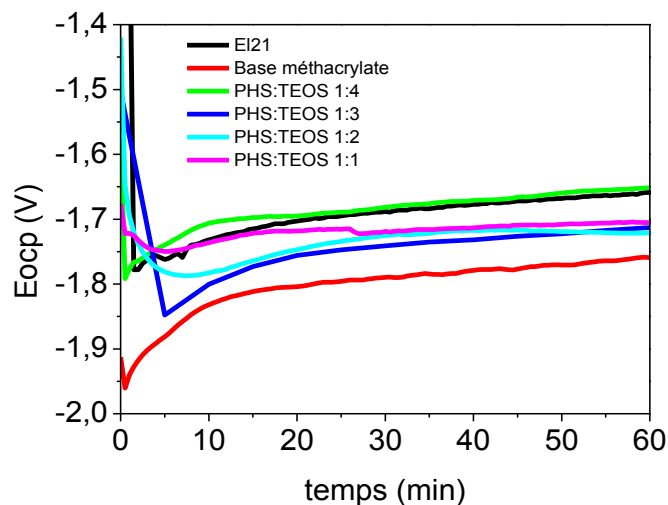


Figure 65. Evolution du potentiel d'abandon des revêtements « base méthacrylate » phosphonates, pour différents rapports PHS:TEOS, déposés sur l'alliage EI21 de magnésium. Immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celle obtenue pour le substrat nu.

Ces dépôts « phosphonates » ont été caractérisés par SIE au cours de l'immersion dans la solution corrosive. La Figure 66 regroupe les représentations de Bode des résultats obtenus, après 1 h (Figure 66) et 24 h (Figure 67) d'immersion. Nous pouvons observer qu'à la première heure d'immersion, le module d'impédance (Figure 66a) à basse fréquence des dépôts « phosphonates » est comparable à celui du substrat nu pour des rapports molaires PHS:TEOS de 1:1 et 1:2, contrairement aux rapports 1:3 et 1:4, qui présentent une valeur nettement supérieure.

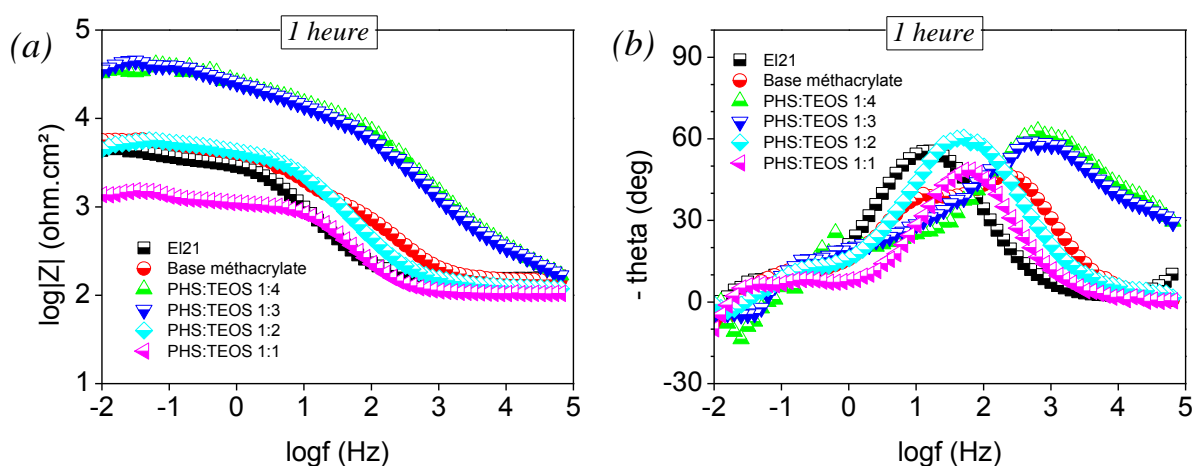


Figure 66. Caractérisation par SIE du revêtement « base méthacrylate » fonctionnalisé avec des groupes phosphonates à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 1 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Sur le graphique du déphasage (Figure 66b) une seule constante de temps à moyenne fréquence (~50 Hz) est repérée pour des rapports PHS:TEOS de 1:1 et 1:2. Celles-ci se situent dans une zone intermédiaire entre le domaine de fréquences du substrat nu (~30 Hz) et celui du revêtement base méthacrylate seul (~300 Hz). En revanche, un décalage aux hautes fréquences (autour de 1000 Hz) est à noter pour la famille de revêtements PHS:TEOS de 1:3 et 1:4. Ceci signifie que ces derniers systèmes présentent un comportement barrière plus efficace.

Ainsi, après 1h d'immersion dans la solution corrosive, l'addition de PHS dans le sol « base méthacrylate » a un effet positif sur l'effet barrière apporté par le revêtement hybride. Cependant comme nous pouvons le constater sur la Figure 67a, l'immersion prolongée pendant 24 h des différents systèmes de protection entraîne une diminution importante du module d'impédance des revêtements PHS:TEOS de 1:3 et 1:4 et sa valeur pour l'ensemble des dépôts hybrides est comparable à celle du substrat de magnésium nu. Notons également que les systèmes montrent une seule constante de temps (Figure 67b) dans la région des moyennes fréquences, superposable à celle du substrat nu.

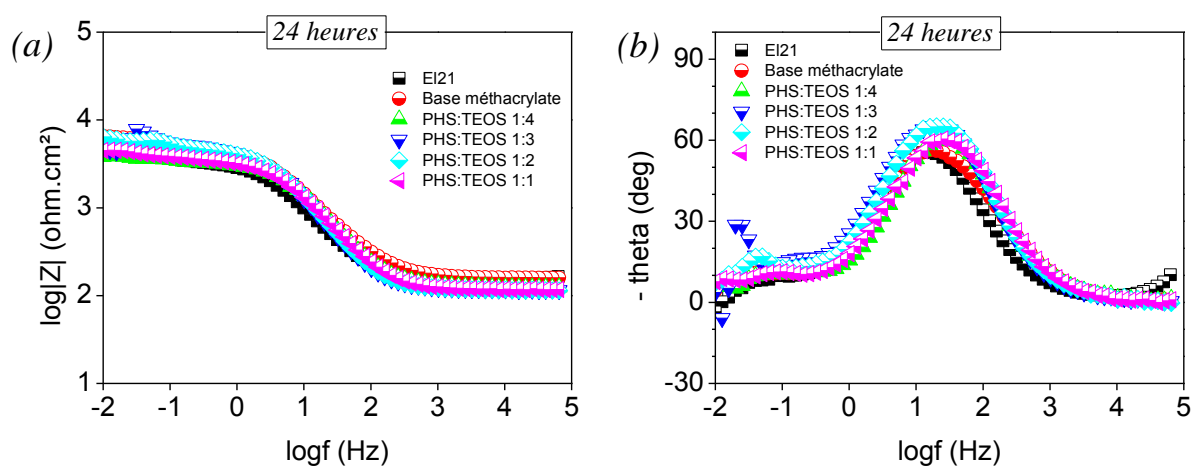


Figure 67. Caractérisation par SIE du revêtement « base méthacrylate » fonctionnalisé avec des groupes phosphonates à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 24 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

4.1.6.4. Discussion

Tout d'abord, nous avons pu constater que malgré une augmentation de la viscosité des dépôts « base méthacrylate phosphonates » avec la concentration du précurseur PHS, l'augmentation de l'épaisseur des dépôts n'est pas significative (d'environ $0,4 \mu\text{m}$), et reste du même ordre de grandeur que celle relevée pour le dépôt « base méthacrylate » non-phosphonaté.

La faible épaisseur des revêtements peut être corrélée aux résultats des caractérisations électrochimiques, qui montrent un comportement similaire à celui du dépôt non-phosphonaté. D'une part, l'évolution du potentiel d'abandon dans la solution corrosive, bien que situé dans un domaine de potentiels plus noble, reste tout de même proche de celle du substrat nu.

Toutefois, les résultats obtenus par SIE montrent que malgré une résistance à la corrosion et un effet barrière supérieurs pour les dépôts phosphonatés à des rapports de 1:3 et 1:4, ces systèmes ont une courte durée de vie. En effet, après 24 h d'immersion dans la solution corrosive, les dépôts présentent des comportements similaires à celui du substrat nu (module d'impédance et déphasage).

4.1.7. Bilan

Nous avons présenté ici les caractéristiques morphologiques et électrochimiques de revêtements « base méthacrylate ». Compte-tenu des faibles viscosités des sols mis en œuvre, l'épaisseur de ces dépôts est dans tous les cas voisine de 1 μ m, et les observations réalisées par MEB mettent en évidence dans la plupart des cas un phénomène de fissuration au sein du revêtement.

Nous nous sommes basés sur les résultats des caractérisations électrochimiques pour évaluer les propriétés anticorrosion des dépôts. De manière générale, nous pouvons conclure que l'ensemble des dépôts « base méthacrylate » présentés dans ce paragraphe, assure une faible protection contre la corrosion du magnésium El21. L'immersion prolongée (24 h) des dépôts en milieu corrosif entraîne la perte quasi-totale de l'effet barrière.

Les essais réalisés pour la modification de la formulation initiale du dépôt, par l'incorporation soit d'un inhibiteur de corrosion tel que le nitrate de cérium, soit de groupes fonctionnels du type « phosphonate », nous ont conduits à l'obtention de résultats électrochimiques comparables à ceux du dépôt de base. Les aspects morphologiques tels que les faibles épaisseurs du revêtement et les phénomènes de fissuration, voire de délamination, semblent être, dans tous les cas, à l'origine des mauvaises performances. Il serait certes intéressant de rechercher l'origine du comportement singulier des systèmes phosphonatés PHS:TEOS de 1:3 et 1:4, en s'appuyant sur une caractérisation morphologique et chimique plus approfondie qui permettrait d'expliquer les causes de la dégradation rapide des propriétés anticorrosion, mais pour des raisons de temps nous avons choisi d'expérimenter un autre type de sol « base époxyde » dont les propriétés barrières ont été démontrées sur des alliages d'aluminium AA2024-T3.

4.2. Revêtement « base époxyde »

D'après la recherche bibliographique présentée au paragraphe §1.3.5.4.1, nous avons pu constater que les revêtements à « base époxyde » sont largement utilisés pour la protection de différents métaux, comme les aciers, le zinc et les alliages d'aluminium [29,143,180,208]. Ce type de revêtements a été étudié par Esteban [133], avec des résultats intéressants pour la protection anticorrosion de l'aluminium AA2024-T3. En se basant sur ces travaux, nous allons présenter ici l'adaptation de ce procédé à la protection contre la corrosion de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6.

4.2.1. Préparation des dépôts

Dans notre étude, la préparation de surface du substrat de magnésium EI21 coulé-T6 avant le dépôt du sol « base époxyde », a été choisie en fonction des résultats obtenus précédemment au paragraphe §3.2.2. La Figure 68 récapitule les différentes étapes qui conduisent à l'obtention du dépôt « base époxyde monocouche ». Les échantillons de magnésium EI21 ont été décapés mécaniquement avant un décapage chimique dans $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de HNO_3 pendant 2 min, et ensuite rincés par un jet d'éthanol puis séchés sous un flux d'air comprimé.

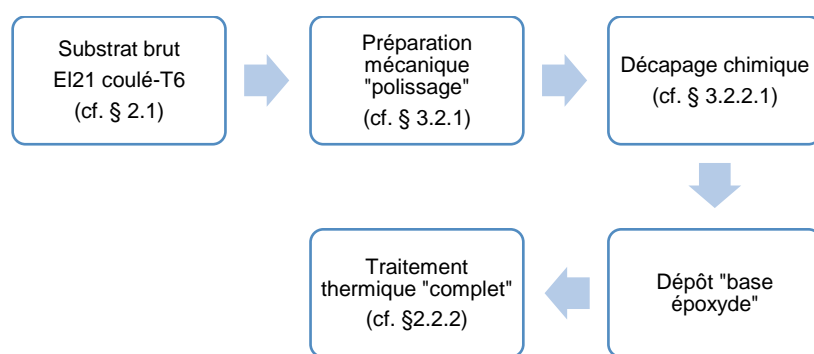


Figure 68. Protocole de préparation des dépôts « base époxyde ».

Les paramètres de dépôt retenus pour les premiers essais sont issus des travaux de Esteban [133] dans le cas d'alliages d'aluminium. Après 24 h de maturation du sol, le film « base époxyde » est déposé par dip-coating à une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un phénomène particulier est ici observé dans le cas de l'alliage de magnésium EI21, puisqu'il apparaît, pendant l'opération de dépôt, un dégagement gazeux dans le sol, initié à la surface du substrat de magnésium. Ce phénomène laisse ainsi supposer une réactivité du substrat de magnésium dans le milieu de dépôt majoritairement aqueux et de pH légèrement acide, égal à 4. Dans ce cas, la formation de dihydrogène est possible d'après les réactions anodiques et cathodiques décrites au paragraphe

§1.2.2.1. Après dépôt, un traitement thermique « complet » a été appliqué suivant la procédure décrite au paragraphe § 2.2.2.

4.2.2. Caractérisations morphologiques

La Figure 69 présente deux micrographies optiques caractéristiques du revêtement « base époxyde » déposé sur l'alliage EI21 décapé. Afin de rendre observable, par microscopie optique, ce revêtement naturellement transparent en lumière blanche, une couche d'or d'environ 20 nm d'épaisseur a été déposée par PVD à la surface du revêtement hybride. Comme expliqué précédemment (cf. §2.5.1), les fonctionnalités du microscope optique utilisé permettent de modifier la source de lumière, de façon à pouvoir observer la surface suivant un mode d'éclairage complet (Figure 69a) ou un mode d'éclairage partiel (Figure 69b).

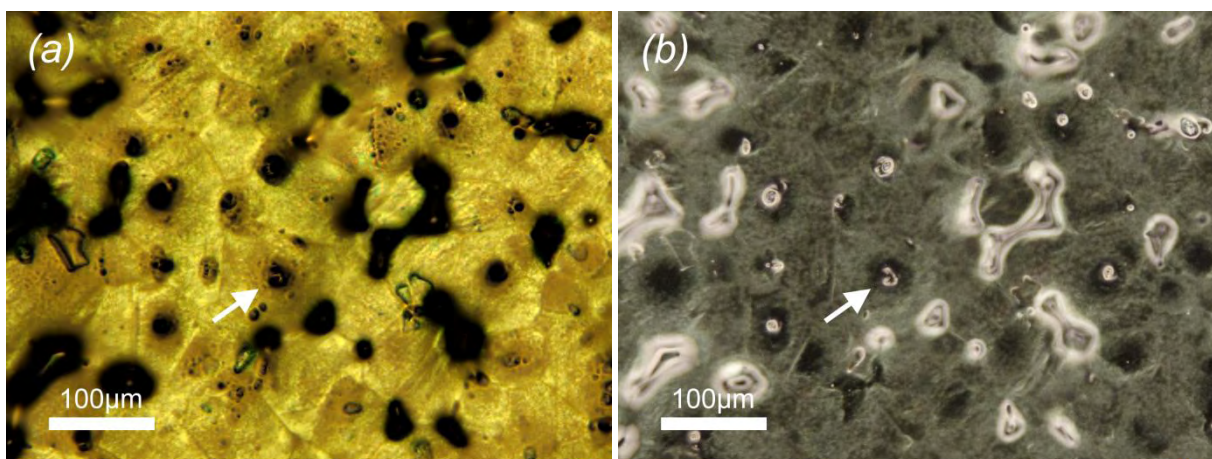


Figure 69. Observation par microscopie optique du revêtement « base époxyde », métallisé à l'or. (a) surface du revêtement (éclairage complet) ; (b) surface du substrat de magnésium EI21 (éclairage partiel).

L'image obtenue en éclairage complet, permet d'observer la surface du dépôt hybride et met en évidence des défauts (régions noires). Sur cette vue, nous pouvons deviner les joints de grains sous-jacents de l'alliage de magnésium sans faire de relation particulière entre ceux-ci et l'existence de défauts dans le revêtement. En revanche, l'observation de la même zone en mode d'éclairage partiel (Figure 69b) permet d'éliminer la réflexion du revêtement hybride et de mettre en évidence plus nettement la surface du substrat de magnésium située au-dessous. La microstructure observée ici au travers de la couche hybride correspond parfaitement à celle mise en évidence précédemment au §3.1 et permet de distinguer la microstructure de l'alliage EI21 : les grains de magnésium, les

composés intermétalliques de néodyme (zones claires) situés aux joints triples et les régions riches en zirconium (points noirs), localisées à l'intérieur des grains de magnésium.

Si l'on compare les images (a) et (b) de la Figure 69, nous pouvons constater que les défauts observés en surface du revêtement (points noirs, Figure 69a), coïncident avec la localisation exacte des régions riches en zirconium et des précipités de néodyme présents aux points triples. Une flèche blanche signale l'emplacement de l'un d'eux.

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) en surface et en coupe transverse a été effectuée sur les revêtements « base époxyde » déposés sur l'alliage El21 coulé-T6. La Figure 70 présente une micrographie de la surface (a,b) et de la section (c) du revêtement. Notons qu'à partir des observations en coupe des revêtements nous avons pu estimer l'épaisseur moyenne du revêtement à $5,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

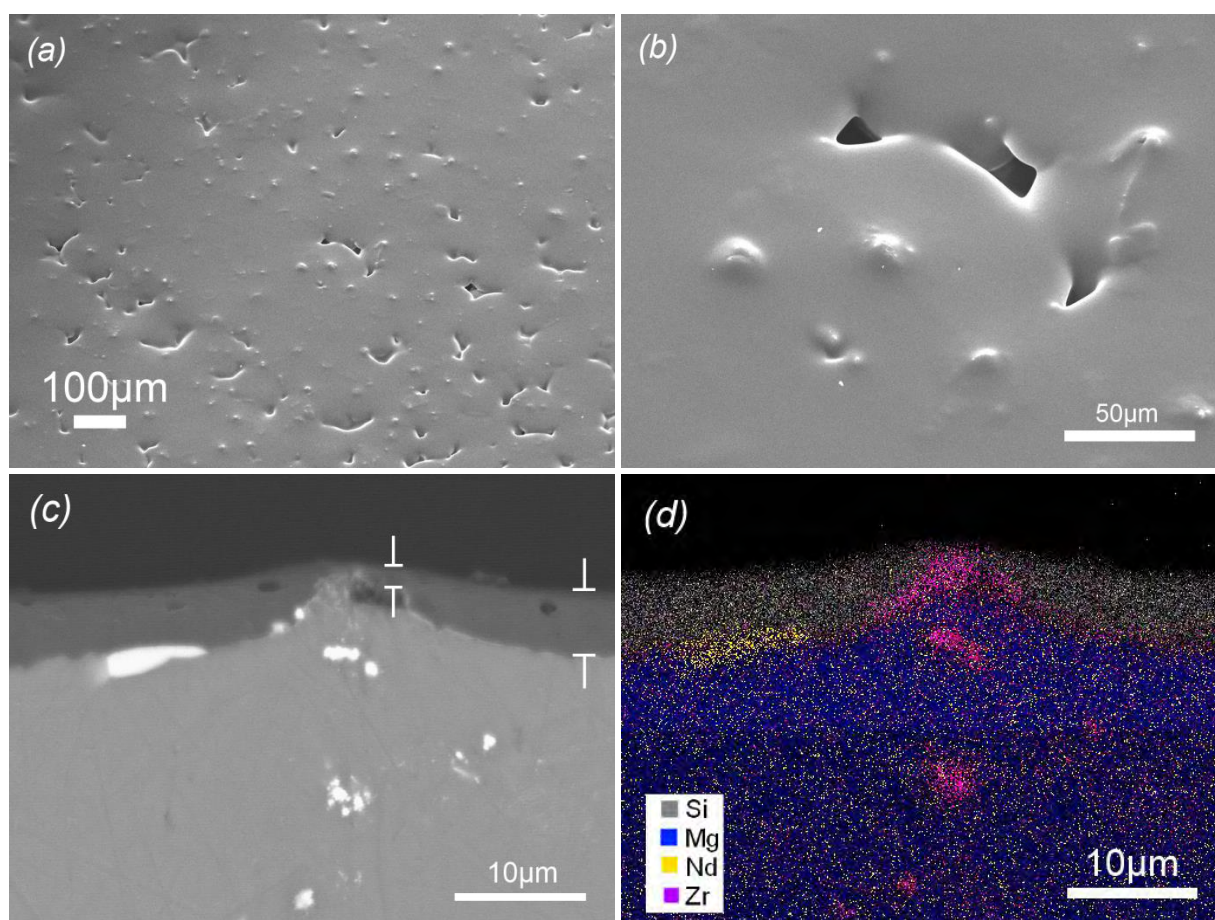


Figure 70. Observations par MEB du revêtement « base époxyde ». (a,b) surface ; (c) section transversale en mode BSE ; (d) cartographie élémentaire EDX.

Nous pouvons observer (Figure 70a et b) que la surface du dépôt présente des irrégularités, que nous pouvons classer en deux types : des macro-défauts de recouvrement (gris-foncé) et des protubérances (clair) ; l'observation en coupe met bien en évidence l'existence de ces dernières.

Le premier type de défaut peut être considéré comme une conséquence de la forte réactivité du substrat dans le sol. Une occlusion d'hydrogène au sein du revêtement et à l'interface substrat/revêtement hybride pourrait être à l'origine de contraintes suffisantes pour engendrer un phénomène de fissuration-écaillage du revêtement. Nous pouvons envisager également la possibilité que ces réactions continuent à se dérouler après le retrait du substrat du sol, alors que les solvants sont encore présents dans le dépôt hybride. Durant l'étape de séchage, la diffusion de ceux-ci à l'état liquide et/ou gazeux au sein du revêtement pourrait dans ce cas être également à l'origine des contraintes occasionnant un phénomène de fissuration-écaillage.

La Figure 70c présente une vue caractéristique en section transverse du substrat revêtu en mode électrons rétrodiffusés (BSE). Sur la micrographie, nous pouvons distinguer le substrat de magnésium (gris-clair), le revêtement hybride (gris), la résine d'enrobage (gris-foncé), ainsi que des zones claires (blanc) correspondant aux précipités intermétalliques. Une cartographie élémentaire réalisée par EDX (Figure 70d) nous permet de distinguer dans cette zone interfaciale, la présence des deux types de composés intermétalliques mis en évidence précédemment sur les substrats décapés chimiquement (cf. §3.2.2), à savoir le composé riche en néodyme (jaune) dont nous voyons ici qu'il est au même niveau que la surface de magnésium et l'autre riche en zirconium (magenta) correspondant à la zone où apparaissent les protubérances. Ces observations et analyses mettent donc bien en évidence l'origine des protubérances observées en surface et qu'à cet endroit la continuité du dépôt hybride est perturbée, ou dans le meilleur des cas, l'épaisseur de la couche est inférieure à celle observée dans une zone éloignée.

Une caractérisation topographique de la surface des revêtements « base époxyde » a été effectuée par interférométrie en lumière blanche. La Figure 71 montre une image 3D caractéristique du dépôt hybride « monocouche » (b), que nous comparons à celle de la surface de l'alliage de magnésium EI21 après décapage chimique (a) (cf. §3.2.2). Nous pouvons observer un changement topographique important en présence du revêtement hybride. La surface très irrégulière, met bien en évidence un grand nombre de protubérances qui dépassent le niveau moyen de la surface. Cette analyse est en bon accord avec les observations réalisées par MEB, où les protubérances à la surface du dépôt hybride créées par les intermétalliques riches en Zr sont mises en évidence. Il est également à noter, sur le relevé topographique effectué sur le revêtement, la présence d'un creux (région bleue), qui correspond à un macro-défaut de recouvrement observé par MEB (Figure 70a).

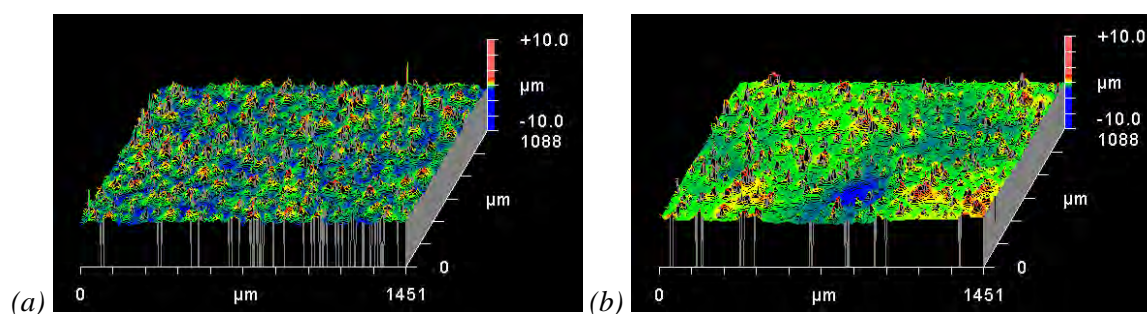


Figure 71. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche de la surface du substrat de magnésium EI21 : (a) après décapage chimique ; (b) revêtu du dépôt « base époxyde », d'épaisseur de 5,5 µm.

Les valeurs de Ra (rugosité arithmétique moyenne) et de Rtm (hauteur pic-vallée moyenne), calculées à partir des relevés topographiques du substrat décapé et du revêtement hybride sont rappelées dans le Tableau XIV. Nous rappelons que le paramètre Ra est une moyenne arithmétique du profil de la surface. Malgré des relevés topographiques différents, ces paramètres de rugosité ne sont pas modifiés par la présence du dépôt hybride ce qui confirme les observations précédentes montrant le mauvais recouvrement de la surface décapée et la présence des protubérances. Bien que les revêtements issus du procédé sol-gel soient connus pour leur effet auto-nivelant, nous voyons ici que l'épaisseur moyenne d'un revêtement de $5,5 \pm 0,5$ µm, ne peut être suffisante pour assurer le recouvrement complet de la microstructure de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6.

Tableau XIV. Critères de rugosité obtenus pour le magnésium EI21 décapé chimiquement, et revêtu du dépôt « base époxyde » d'épaisseur $5,5 \pm 0,5$ µm.

Rugosité	Substrat décapé (cf. §3.2.2)	« base époxyde monocouche »
Ra (µm)	0,46	0,44
Rtm (µm)	7,1	10,4

4.2.3. Comportement en corrosion

Tout d'abord, l'évolution du potentiel d'abandon de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6 revêtu du dépôt « base époxyde » a été suivie pendant 1 h d'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl, et comparée à celle du substrat nu après décapage (Figure 72).

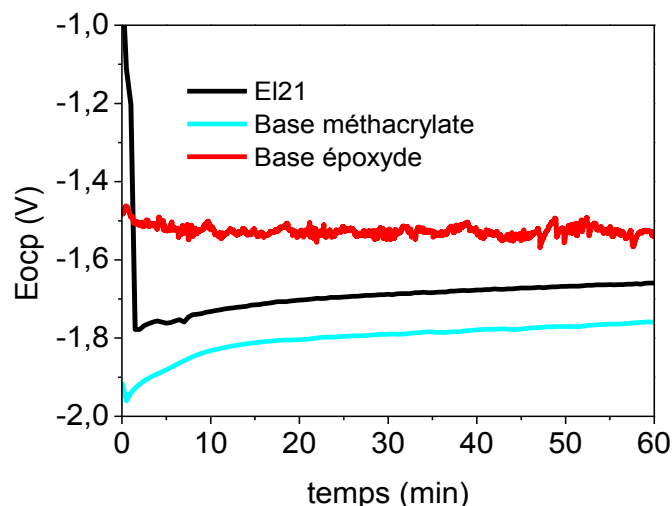


Figure 72. Evolution du potentiel d'abandon du substrat de magnésium El21 coulé-T6 revêtu ou non d'un dépôt « base époxyde » d'épaisseur 5,5 μm , dans une solution corrosive à 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Rappel des courbes obtenues pour le substrat nu et revêtu d'un dépôt « base méthacrylate » d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$.

D'abord, nous pouvons remarquer que la courbe relative au substrat revêtu d'un dépôt « base époxyde » d'épaisseur 5,5 μm présente une évolution différente de celles obtenues pour le substrat nu ou revêtu d'un dépôt « base méthacrylate » d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$. Comme nous l'avons décrit précédemment (cf. §3.3) ces courbes font apparaître les phénomènes de dépassivation/repassivation du substrat alors que pour le dépôt « base époxyde » nous obtenons un potentiel constant autour de -1,5 V dès les premiers instants de l'immersion. Ce comportement a été également observé par Barranco et al. [57] en milieu sulfate (0,5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4), pour des revêtements hybrides d'une épaisseur de 0,4 μm déposés sur l'alliage AZ91 de magnésium. Cependant, cette valeur de potentiel, bien que plus noble que celle du substrat nu reste proche de celle-ci.

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique du revêtement « base époxyde » a été effectuée après immersion de celui-ci dans une solution contenant 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 73 dans les représentations de Bode.

REVETEMENT « BASE EPOXYDE »

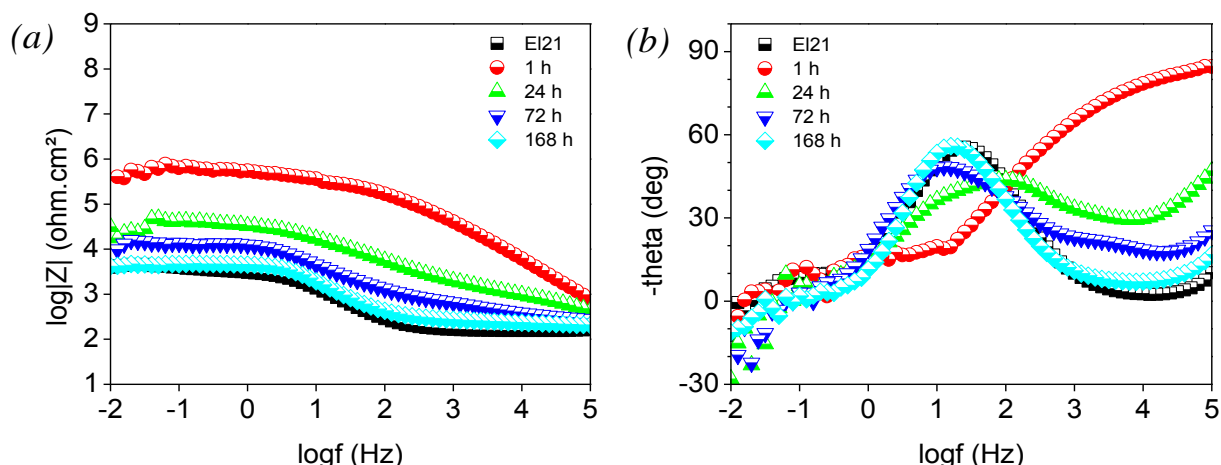


Figure 73. Caractérisation par SIE du revêtement « base époxyde ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Nous pouvons noter d'une part, qu'en début de test, la valeur du module à basse fréquence est de l'ordre de $3 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, soit 75 fois plus grande que celle du magnésium El21 nu ($4 \times 10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$) et plus élevée que celles déjà obtenues pour les différents revêtements étudiés jusqu'à présent. Nous rappelons que le module d'impédance est corrélé à la résistance ohmique du système et dans le cas des revêtements protecteurs contre la corrosion des métaux, il représente la résistance à la corrosion du système protecteur (cf. §2.9.2). Toutefois, cette valeur diminue très rapidement au cours des 168 heures d'immersion. Après 1 jour d'immersion, elles se situent en dessous de $3 \times 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$. La dégradation de celle-ci s'accroît ensuite après 168 heures d'immersion.

D'autre part, le graphique du déphasage nous permet d'identifier en début de test une constante de temps qui apparaît dans le domaine des hautes fréquences (100 – 1 kHz), avec une valeur de déphasage élevée (-82°). Ce phénomène est attribué dans la littérature à la réponse capacitive du revêtement hybride, caractéristique de l'effet barrière du dépôt protecteur [171,190,230,231].

Nous pouvons constater que la valeur de l'angle diminue considérablement après le premier jour d'immersion (1 jour). Le contact prolongé avec l'électrolyte entraîne la pénétration de ce dernier à travers le revêtement hybride, remplissant également les macro-porosités et les défauts mis en évidence précédemment. La présence de l'électrolyte conducteur dans le dépôt diminue la réponse capacitive du revêtement. Ce phénomène lié à la diffusion de la solution corrosive dans le revêtement est accentué avec le temps d'immersion.

Simultanément, nous pouvons noter l'apparition d'une deuxième constante de temps dans la région des moyennes fréquences (10-100 Hz). Celle-ci se situe dans le même domaine de fréquences que le phénomène noté précédemment dans le cas de l'alliage de magnésium E121 nu (cf. §3.3) en raison de la présence d'une couche passive naturellement formée sur ces alliages très réactifs. Ce phénomène déjà mis en évidence dans le cas du dépôt hybride « base méthacrylate » présenté au paragraphe §4.1.3, ainsi que pour des revêtements hybrides déposés sur d'autres alliages de magnésium [21,182,190], est attribué à la formation in-situ à l'interface substrat/revêtement d'une couche d'oxydation du substrat et constituée majoritairement d'oxydes et hydroxydes de Mg.

Lorsque l'immersion est prolongée, le déphasage à haute fréquence caractéristique de l'effet barrière diminue progressivement alors que l'intensité de la constante de temps correspondant à la couche d'oxydation présente à l'interface substrat/revêtement augmente progressivement, traduisant ainsi le développement de celle-ci.

Après 168 heures d'immersion, nous pouvons observer que les courbes du module d'impédance et du déphasage de l'échantillon revêtu ou non sont pratiquement superposables alors que le revêtement est toujours présent et adhérent au substrat. L'évolution rapide de ces deux constantes de temps laisse supposer une perméabilité importante du revêtement vis-à-vis des espèces corrosives.

Une caractérisation par MEB de la section transversale du revêtement hybride a été réalisée à la fin du test d'impédance (168 h d'immersion). La Figure 74 présente une image obtenue en mode BSE à la limite entre une piqûre de corrosion et une zone recouverte par le dépôt hybride « base époxyde ». Nous pouvons distinguer le substrat de magnésium, la résine d'enrobage, des zones riches en néodyme, le revêtement hybride et enfin une cavité de produits de corrosion. Il est remarquable que les intermétalliques riches en néodyme soient préservés à l'intérieur des produits de corrosion. Un comportement plus cathodique de ceux-ci par rapport à la matrice de magnésium pourrait être à l'origine de la formation d'une pile galvanique locale lorsque le milieu corrosif atteint le substrat. Un tel phénomène lié à la présence de composés riches en néodyme dans un alliage de composition similaire (Mg-Nd-Zn-Zr), a déjà été observé par Chang. et al. [41,46].

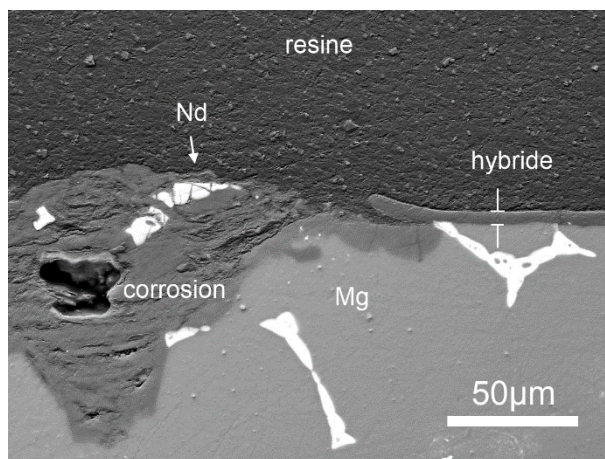


Figure 74. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) de la section transversale du revêtement « base époxyde » après 168 heures d'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Limite entre une piqûre de corrosion et une zone recouverte par le dépôt hybride.

4.2.4. Discussion

Nous avons montré dans ce paragraphe que la formulation « base époxyde » permet d'élaborer des revêtements ayant une épaisseur plus importante que la formulation « base méthacrylate ». Toutefois, les observations morphologiques réalisées pour le dépôt « base époxyde » montrent que les revêtements présentent une surface hétérogène, où deux types de défauts majeurs ont été identifiés : des défauts de recouvrement et des protubérances.

Les analyses électrochimiques ont montré que contrairement aux systèmes « base méthacrylate », le potentiel d'abandon en solution corrosive du système « base époxyde » ne subit pas de variation brutale dans les premières minutes d'immersion mais prend une valeur « moins négative » que celui du magnésium nu et stable traduisant un effet barrière plus marqué que pour les systèmes « base méthacrylate ». Les résultats obtenus par SIE en début d'immersion confirment l'effet barrière apporté par le revêtement « base époxyde » (angle de déphasage 80°) et la résistance globale du système, cependant lorsque l'immersion est prolongée, l'angle de déphasage et les valeurs du module d'impédance diminuent traduisant une dégradation des propriétés anticorrosion. L'évolution de ces caractéristiques dans le temps peut être facilement corrélée à la présence de défauts dans le revêtement hybride.

Ainsi, avec un revêtement hybride « base époxyde » de $5 \mu\text{m}$, nous avons mis en évidence un comportement en milieu corrosif amélioré par rapport aux revêtements « base méthacrylate » dont l'épaisseur n'excède pas $1 \mu\text{m}$, mais ces résultats ne sont pas ceux que nous aurions pu espérer au regard des travaux antérieurs sur les alliages d'aluminium [133], alliages de zinc [132] et aciers [183]. Dans le but d'accroître les performances anticorrosion du revêtement hybride « base

époxyde » plusieurs démarches ont été adoptées. D'une part, comme pour le sol « base méthacrylate », nous avons recherché quelle pourrait être l'influence d'un inhibiteur de corrosion tel que le cérium, ainsi que celle d'un alcoxyde phosphonaté incorporés dans le sol précurseur.

D'autre part, il nous a semblé intéressant d'augmenter l'épaisseur du dépôt hybride, afin de recouvrir la topographie accidentée du substrat et pour ce faire, nous avons élaboré des revêtements hybrides « bicouche ».

4.2.5. Influence de l'ajout de nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion dans le sol précurseur

En s'appuyant sur les travaux présentés dans l'analyse bibliographique (cf. §1.3.5.4.2), et sur ceux qui ont été menés au CIRIMAT [133,134,183], nous avons procédé à l'incorporation d'un inhibiteur de corrosion à la formulation « base époxyde », afin d'étudier les modifications de comportement électrochimique.

4.2.5.1. Préparation des dépôts

Le sol « base époxyde » dopé au cérium a été préparé selon la procédure décrite au paragraphe §2.2.3. Un sel de cérium, le nitrate de cérium $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, a été ajouté de façon à fixer les concentrations à 0,005, 0,01, 0,05 et 0,1 mol·L⁻¹.

La Figure 75 montre les résultats des mesures de viscosité et de pH des sols « base époxyde », en fonction de la concentration en cérium. Nous pouvons observer que la viscosité du sol augmente légèrement avec la teneur en cérium, alors que la valeur de pH est quasiment stable, voire diminue très légèrement. Cependant, cette valeur reste proche d'une valeur équivalente à 4, comme il a été également observé par Esteban [133].

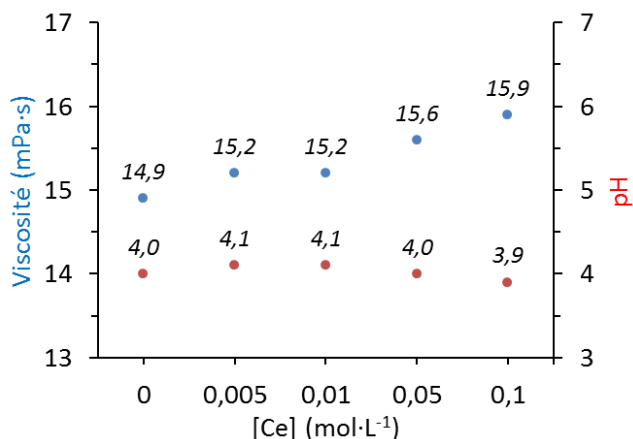


Figure 75. Valeurs de viscosité et de pH des sols « base époxyde » dopés au cérium en fonction de la concentration molaire.

Après 24 h de maturation des sols, les dépôts « base époxyde » ont été déposés par la technique de dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, et traités thermiquement à 50°C pendant 2 h, puis à 110°C pendant 3 h (cf. §2.2.2). Avant dépôt, le substrat est préparé uniquement par polissage au grade #1200 (cf. §3.2.1).

4.2.5.2. Caractérisations morphologiques

L'épaisseur des dépôts « base époxyde » dopés au cérium a été mesurée au moyen d'un appareil à induction magnétique, le Dualscope. La Figure 76 présente la valeur d'épaisseur moyenne de ces dépôts, en fonction de la concentration en cérium. Nous pouvons constater une augmentation de l'épaisseur du dépôt avec la concentration en cérium, ce qui est, comme le prévoit la loi de Landau-Levich, en bon accord avec le relevé de viscosité des sols (Figure 75). Cet effet d'augmentation de l'épaisseur des dépôts hybrides avec la teneur en cérium a été également observé dans d'autres travaux [133,185,186].

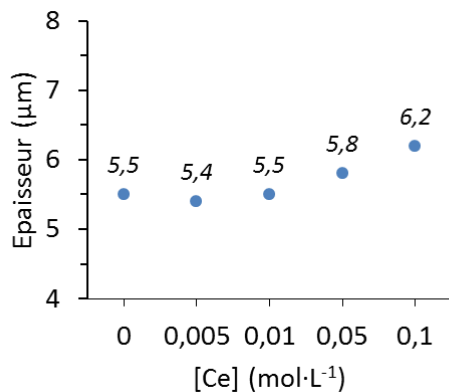


Figure 76. Epaisseur moyenne des dépôts « base époxyde » dopés au cérium en fonction de la concentration molaire.

La microstructure des revêtements obtenus a été caractérisée par MEB, et la Figure 77 présente des micrographies de la surface des dépôts, en fonction de la concentration en cérium. De manière générale, les revêtements présentent une morphologie similaire à celle du dépôt hybride non-dopé au cérium, et laisse apparaître des macro-défauts de recouvrement et des protubérances. En particulier, nous pouvons constater qu'à une concentration élevée en cérium ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), des excroissances formées à partir du substrat métallique soulèvent le revêtement hybride pour émerger à la surface de celui-ci. Cela avait déjà été observé dans le cas du dépôt « base méthacrylate » contenant la même concentration en cérium.

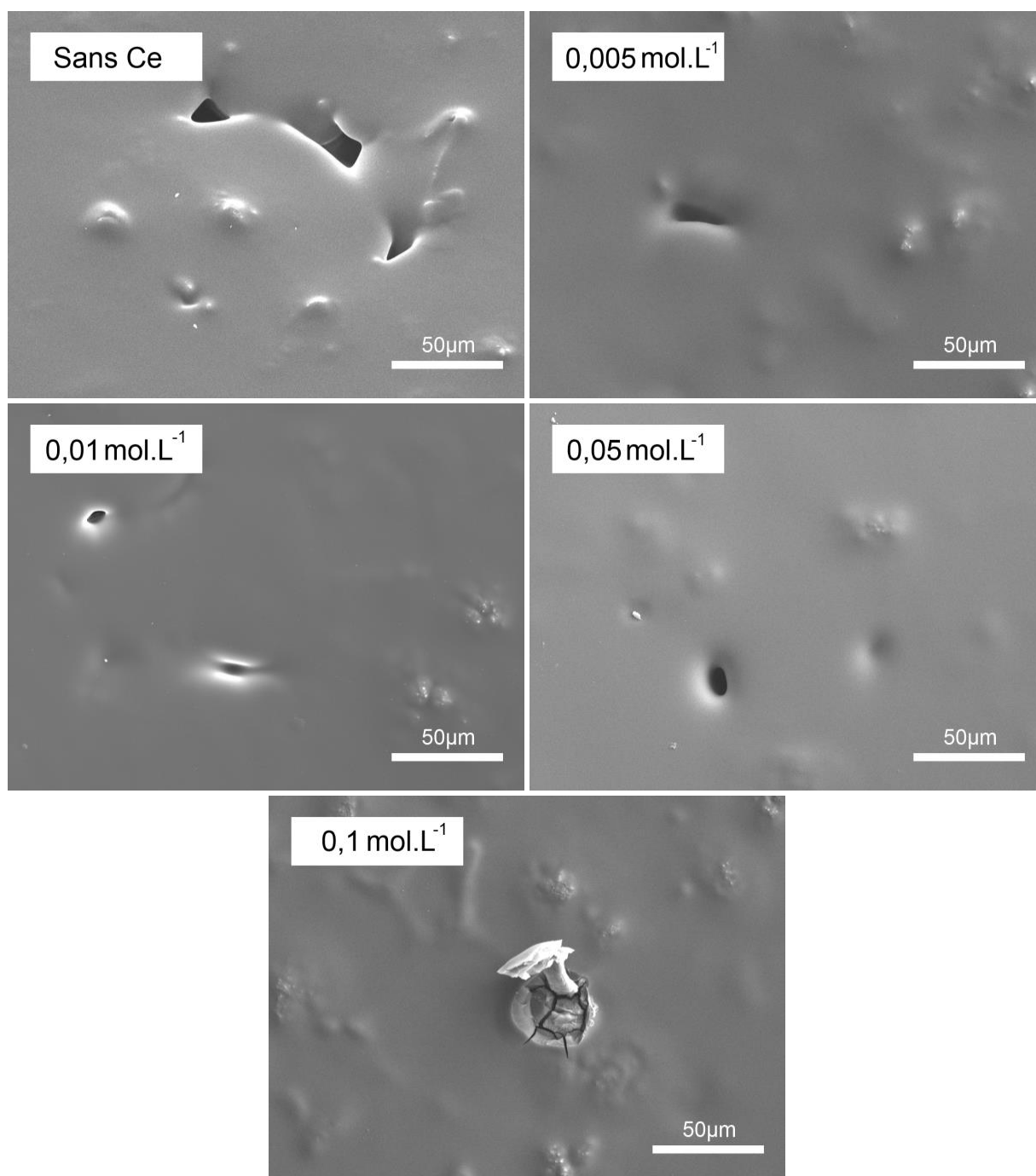


Figure 77. Observation par MEB de la surface de l'alliage de magnésium El21 coulé-T6 revêtu du dépôt « base époxyde », et du même revêtement dopé au cérium à différentes concentrations.

4.2.5.3. Comportement en corrosion

Tout d'abord, l'évolution du potentiel d'abandon E_{ocp} des différents revêtements « base époxyde » contenant du cérium a été suivie pendant l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en NaCl (Figure 78). Nous pouvons remarquer que ces revêtements présentent un comportement similaire à celui du dépôt hybride non-dopé, avec un potentiel stabilisé légèrement moins négatif que celui du substrat nu.

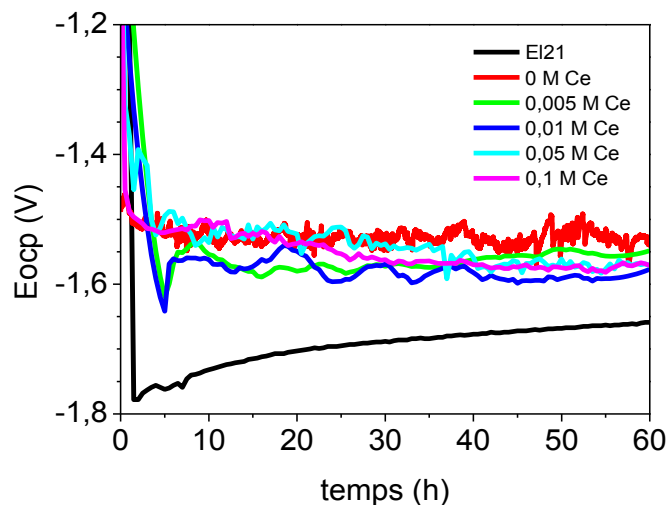


Figure 78. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) du revêtement « base époxyde » contenant différentes concentrations en nitrate de cérium, immergé pendant 1 h dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en NaCl. Comparaison avec celle obtenue pour le substrat nu.

Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été également réalisée sur ces revêtements hybrides obtenus avec différentes concentrations en sel de cérium, durant l'immersion dans la solution corrosive, et les résultats obtenus après la première heure d'immersion sont présentés sur la Figure 79. Le graphique du module d'impédance (a) nous permet d'observer qu'à basse fréquence l'ensemble des systèmes présente des résistances plus élevées que celle du substrat de l'alliage nu, mais qu'il n'y a pas d'évolution linéaire de la valeur du module à basse fréquence mais une valeur optimale obtenue pour une concentration en cérium de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ comme l'avait montré Esteban, Cambon et Meiffren [132,133,183] pour ce même sol mais pour des substrats de natures différentes. D'autre part, la représentation de Bode de l'angle de déphasage (b) montre que tous les dépôts hybrides, dopés et non dopés, présentent une constante de temps dans le domaine des hautes fréquences ($100 - 1 \text{ kHz}$), typiquement attribuée à la réponse capacitive du dépôt hybride [171,230,231]. Ici, le pic de déphasage correspondant au dépôt hybride dopé à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en cérium, présente une intensité considérablement élevée, et qui comprend une large gamme de fréquences ($100 \text{ kHz} - 100 \text{ Hz}$). En revanche, lorsque la concentration en cérium devient supérieure à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,05$ et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ce phénomène de déphasage est d'une intensité inférieure. Simultanément, nous pouvons constater l'apparition d'une deuxième constante de temps dans le domaine des moyennes fréquences ($\sim 100 \text{ Hz}$), qui est associée à la présence d'une couche de produits de corrosion [21,190].

L'immersion prolongée des dépôts dans la solution corrosive, entraîne une forte détérioration de ses propriétés électrochimiques, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 80, qui présente les résultats obtenus après 24 heures d'immersion. Le module d'impédance (a) et l'angle de déphasage correspondant à la réponse du revêtement (b), sont considérablement diminués pour l'ensemble de dépôts hybrides. Au bout de 168 heures d'immersion (Figure 81), nous pouvons remarquer que le module d'impédance de l'ensemble de dépôts hybrides est d'une valeur équivalente à celle du substrat nu, à l'exception de celle du revêtement dopé à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en cérium, qui est légèrement supérieure. D'autre part, le phénomène de déphasage du revêtement n'est plus visible (b), et une seule constante de temps à moyenne fréquence correspondant aux produits de corrosion formés est obtenue pour tous les systèmes de protection et superposée à celle du substrat nu. Cela signifie que le revêtement hybride a subi une perte quasi-totale de ses propriétés protectrices.

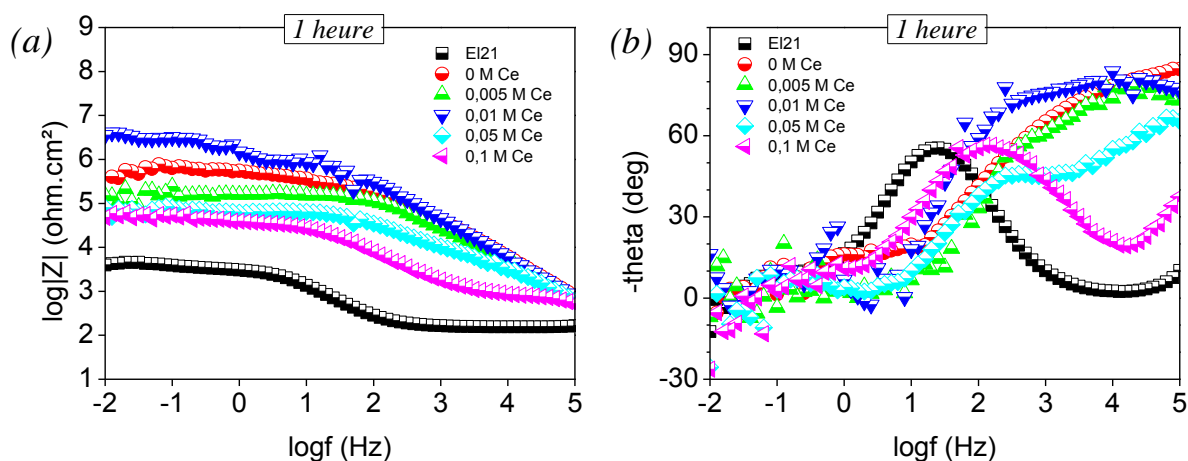


Figure 79. Caractérisation par SIE pour le revêtement « base époxyde » contenant du cérium à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 1 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

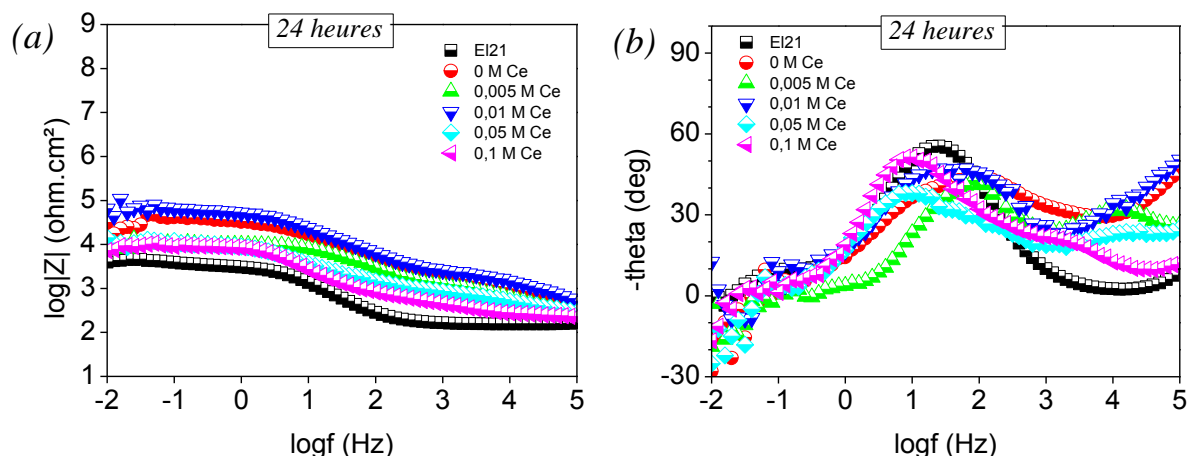


Figure 80. Caractérisation par SIE pour le revêtement « base époxyde » dopé au cérium à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 24 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

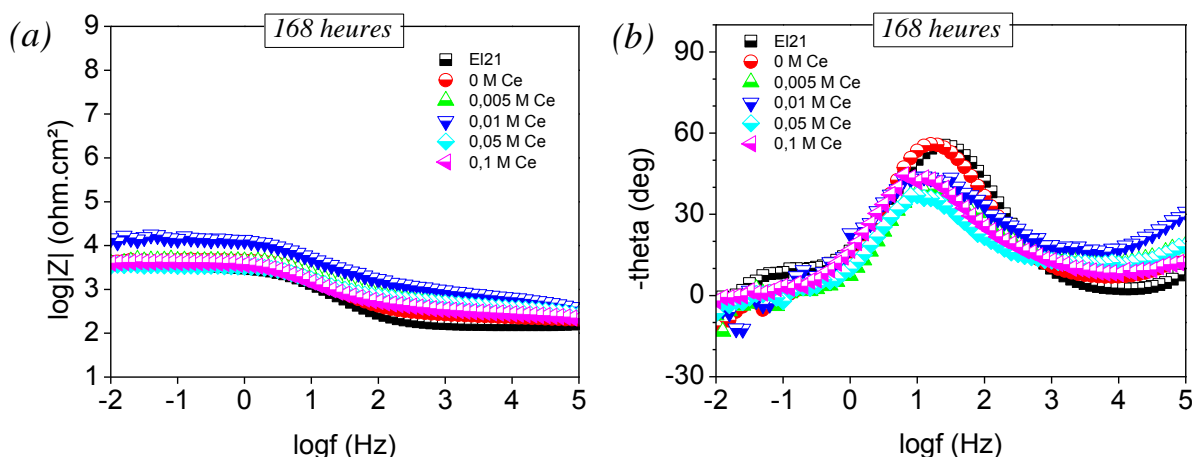


Figure 81. Caractérisation par SIE pour le revêtement « base époxyde » dopé au cérium à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 168 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

4.2.5.4. Discussion

Nous avons pu observer que l'épaisseur du revêtement hybride « base époxyde » augmente avec l'ajout de nitrate de cérium en raison d'un accroissement de la viscosité du sol. Cependant, la morphologie du dépôt dopé est toujours comparable à celle du dépôt non-dopé ; des macro-défauts de recouvrement et des protubérances sont toujours visibles à la surface de ceux-ci.

En termes de tenue contre la corrosion, les revêtements dopés présentent un comportement comparable au dépôt non-dopé. Toutefois, une légère amélioration de la résistance à la corrosion est constatée indépendamment de l'augmentation de l'épaisseur des dépôts, puisqu'un optimum

apparaît lorsque le dépôt est dopé à une concentration en cérium égale à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Des concentrations supérieures à celle-ci entraînent la dégradation des propriétés protectrices du revêtement. Cet optimum de propriété a été rapporté par Esteban, Cambon et Meiffren [132,133,183]. De plus, les travaux menés par Cambon et Esteban montrent que les propriétés mécaniques du revêtement hybride sont influencées par la teneur en inhibiteur de corrosion. A partir d'un seuil de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Cambon propose une polymérisation avancée du réseau silylé, qui contribue à la rigidité du réseau solide et donc de l'effet barrière du revêtement. Par contre, pour des concentrations supérieures à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le réseau de ponts siloxanes, Si-O-Si, serait perturbé par la présence en excès d'atomes de cérium en créant des discontinuités qui limitent ainsi la perméabilité du dépôt hybride.

Bien que la résistance du système et l'effet barrière de l'hybride soient augmentés pour une concentration en cérium de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ceux-ci ne sont pas suffisants pour assurer une protection contre la corrosion prolongée. En effet, les résultats obtenus par SIE, font apparaître une perte de caractéristiques quasi-totale après 168 heures d'exposition à l'électrolyte corrosif. Ceci constitue une différence importante avec les résultats obtenus pour ce même revêtement, déposé sur d'autres substrats tels que l'acier inoxydable [179,183] et l'alliage d'aluminium AA2024-T3 [133,180], on peut trouver une explication dans la présence de défauts dans ce type de revêtements.

4.2.6. Influence de l'ajout d'un alcoxyde phosphonaté dans le sol précurseur

De manière similaire à la préparation de dépôts de « base méthacrylate phosphonaté », présentés précédemment (cf. §4.1.6), nous avons entrepris l'élaboration de dépôts de « base époxyde phosphonaté », par incorporation du 2-(diéthylphosphatoéthyl)-triéthoxysilane (ou PHS) au sol précurseur. Nous rappelons que ces travaux s'appuient sur l'analyse bibliographique, où l'utilisation de groupes phosphonate pour la production de revêtements anticorrosion par voie sol-gel, a été étudiée par Khramov et al. [192].

4.2.6.1. Préparation des dépôts

La préparation des sols « base époxyde phosphonaté » a été effectuée selon la procédure décrite au paragraphe §2.2.4. Le précurseur PHS est incorporé au sol « base époxyde », tout en conservant les rapports molaires des composants de base, GPTMS/ASB. L'ajout de PHS dans la formulation est ensuite réalisé à des rapports molaires PHS:GPTMS de 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4, respectivement.

Des mesures rhéologiques et de pH ont été réalisées sur les sols, et les résultats sont présentés sur la Figure 82. Nous pouvons observer que la viscosité de ces sols est comparable à celle de la formule « base époxyde » originale, voisine à 15 mPa.s. Néanmoins, l'incorporation du PHS dans le sol entraîne l'acidification de celui-ci. Avec une valeur de pH 4,4 pour le sol « base époxyde » non-phosphonaté, l'ajout de PHS dans le sol à un rapport PHS:GPTMS de 1:1 fait diminuer le pH à une valeur de 3.

Les sols phosphonatés ont été déposés par la technique de dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, et ensuite traités thermiquement à 50°C pendant 2 h, puis à 110°C pendant 3 h (cf. §2.2.4).

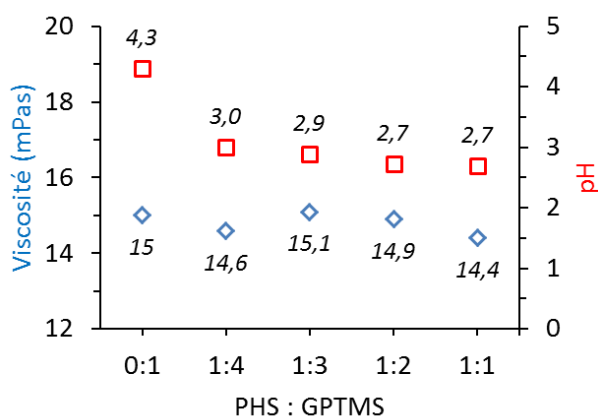


Figure 82. Valeurs de viscosité et de pH du sol « base époxyde » et celle du sol « base époxyde phosphonaté », à différents rapports molaires PHS : GPTMS.

4.2.6.2. Caractérisations morphologiques

D'autre part, des mesures d'épaisseur ont été effectuées à l'aide du Dualscope. L'épaisseur moyenne des dépôts phosphonatés est similaire à celle du dépôt non-phosphonaté (Figure 83).

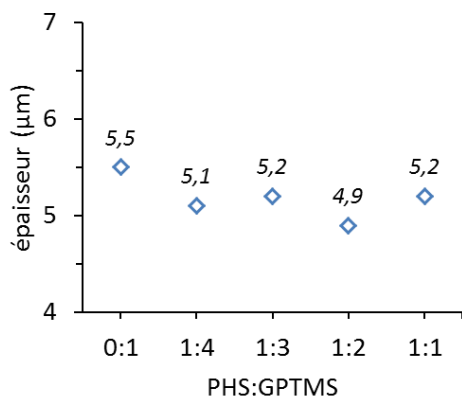


Figure 83. Epaisseur moyenne du dépôt « base époxyde » et celle des revêtements « base époxyde phosphonaté » en fonction du rapport PHS : GPTMS.

4.2.6.3. Comportement en corrosion

Le comportement électrochimique des dépôts « base époxyde phosphonaté » a été tout d'abord caractérisé par chrono-potentiométrie lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 84).

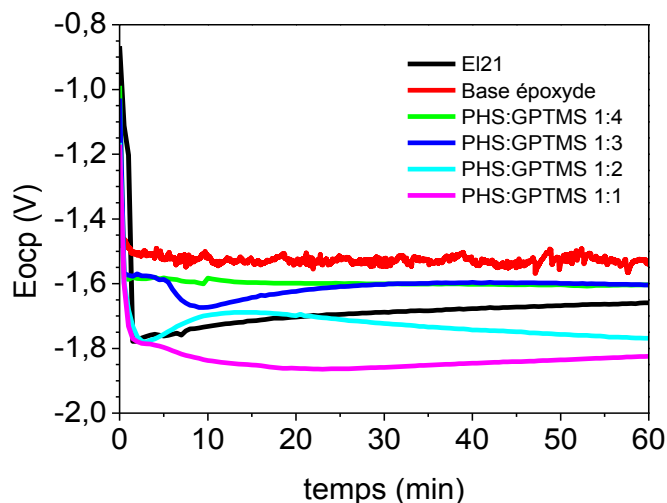


Figure 84. Evolution du potentiel d'abandon du dépôt « base époxyde phosphonaté », en fonction du rapport PHS : GPTMS, lors de l'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

A faible teneur en phosphonate, l'évolution du potentiel E_{ocp} est similaire à celle du sol époxy de base (-1,5 V). Lorsque la concentration en phosphonate augmente, la diminution du potentiel d'abandon devient de plus en plus marquée et le potentiel devient plus négatif pour un rapport PHS : GPTMS égal 1:1. Ceci laisse supposer une faible résistance du film hybride dans le milieu corrosif.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées sur ces dépôts hybrides phosphonatés. Les représentations de Bode de ces résultats (Figure 85 et Figure 86) nous renseignent sur l'évolution en corrosion de ces systèmes. Les diagrammes relatifs au module d'impédance après 1 h d'immersion (Figure 85a) obtenus pour des revêtements « phosphonatés » présentent une résistance ohmique comparable à celle du substrat nu, de l'ordre de 10^4 ohm·cm².

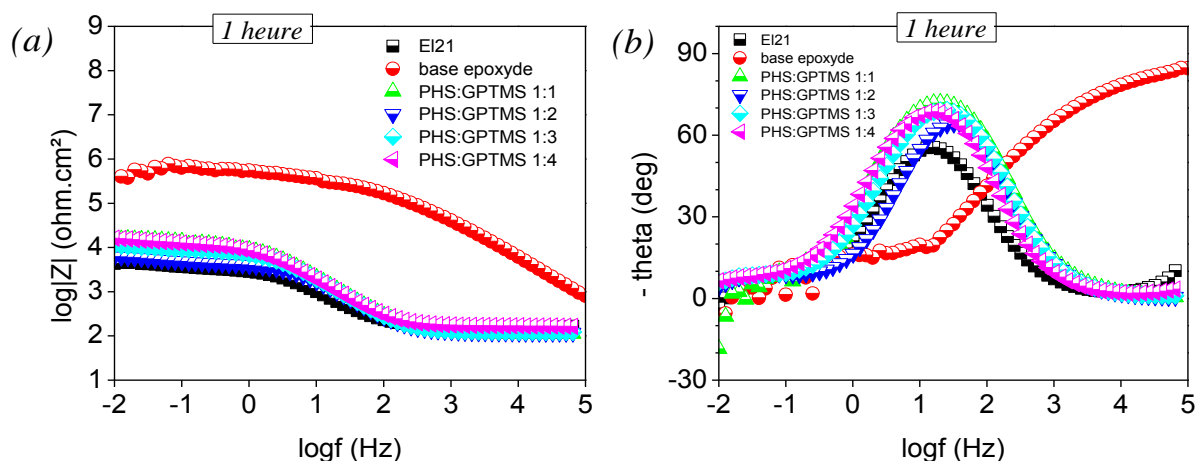


Figure 85. Caractérisation par SIE du revêtement « base époxyde » fonctionnalisé avec des groupes phosphonates à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 1 h d'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Le graphique du déphasage (Figure 85b) montre une seule constante de temps dans la région des moyennes fréquences, comparable à celle obtenue pour le magnésium EI21 nu, alors que pour le dépôt « base époxyde » original elle se situe dans le domaine des hautes fréquences, associée à l'effet barrière du revêtement hybride. Cela signifie que les revêtements « base époxyde phosphonaté », présentent des propriétés barrières moins efficaces que le dépôt « base époxyde » original pour le même temps d'immersion.

Après 24 h d'immersion, nous pouvons constater une remontée de la valeur du module d'impédance à faible fréquence pour les systèmes « phosphonatés » (Figure 86a). Cette augmentation est attribuée au développement de produits de corrosion à l'interface métal/revêtement, qui augmentent la résistance globale du système. D'autre part, nous pouvons observer sur le graphique du déphasage (Figure 86b) que la valeur de la constante de temps à moyenne fréquence augmente, malgré un décalage vers les basses fréquences. Ce phénomène confirme donc la présence de produits de corrosion à l'interface substrat/revêtement et leur proportion plus importante après 24h d'immersion.

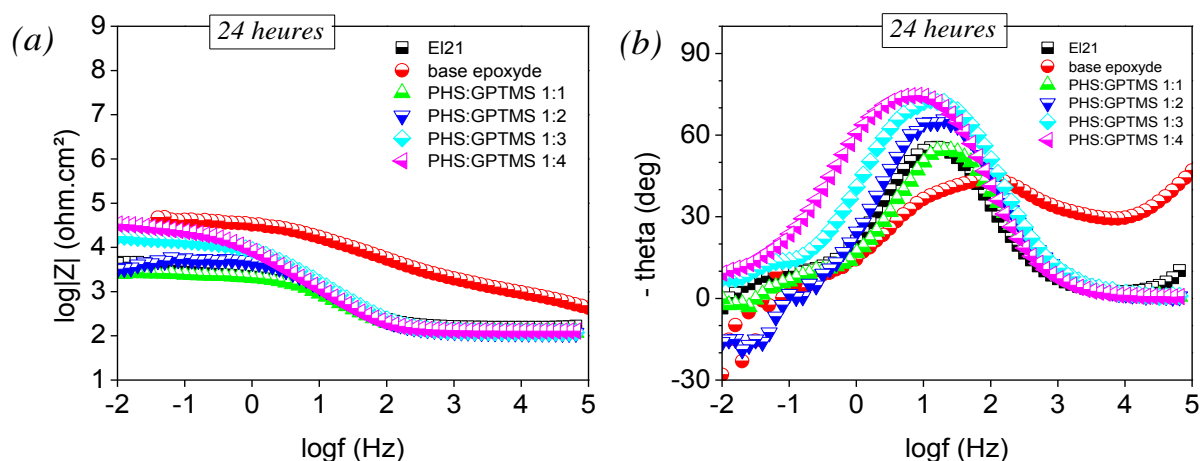


Figure 86. Caractérisation par SIE du revêtement « base époxyde » fonctionnalisé avec des groupes phosphonates à différentes concentrations molaires. Spectres d'impédance obtenus après 24 h d'immersion dans une solution corrosive à 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

4.2.6.4. Discussion

Rappelons que l'objectif de cette étude était d'incorporer à la formulation un précurseur phosphonaté dans le but d'accroître les liaisons entre revêtement et substrat par la formation de complexe magnésium-phosphate [192,193]. Notons que le changement du pH du sol précurseur « base époxyde » vers des valeurs plus acides, indique que la vitesse d'hydrolyse et de condensation du sol a été modifiée [139]. Nous aurions pu chercher à corréliser les évolutions structurales de l'hybride et la présence de complexes phosphatés aux évolutions du comportement électrochimique mais compte tenu des faibles performances de ces revêtements, nous avons décidé d'écarter cette voie.

4.2.7. Bilan

Contrairement à la formulation « base méthacrylate », nous avons montré que la formulation « base époxyde » permet d'obtenir des couches hybrides d'épaisseur (5µm) supérieure à celle obtenue avec un sol « base méthacrylate ». Par contre, le substrat de magnésium EI21 présente une forte réactivité dans le sol précurseur à pH 4 avec dégagement d'hydrogène et il apparaît de nombreux défauts dans les dépôts. Malgré cela, le comportement électrochimique dans les premiers instants d'immersion dans une solution corrosive montre une potentialité certaine pour constituer une couche barrière à la corrosion. Toutefois, les défauts de surface sont préjudiciables à la durabilité de l'effet protecteur.

Dans la suite, nous avons étudié une modification de la formulation du sol « base époxyde » par ajout d'un inhibiteur de corrosion, en l'occurrence le nitrate de cérium. Au-delà de l'effet sur la viscosité du sol et de l'accroissement d'épaisseur qui en découle, la morphologie du dépôt dopé au cérium est comparable à celle du dépôt non-dopé ; les défauts de recouvrement et les protubérances sont toujours présents. En terme de tenue contre la corrosion, les revêtements dopés présentent un comportement comparable au dépôt non-dopé. Toutefois, une légère amélioration de la résistance à la corrosion est constatée avec l'accroissement de la concentration en cérium et un optimum apparaît pour $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cérium dans le sol, alors que des concentrations supérieures à celle-ci entraînent la dégradation des propriétés protectrices du revêtement comme cela a déjà été constaté par Esteban, Cambon et Meiffren [132,133,183].

Malgré cet optimum des caractéristiques du dépôt hybride, et compte-tenu des défauts de surface du revêtement, l'effet barrière de l'hybride « base époxyde » n'est pas encore suffisant pour assurer une protection contre la corrosion durable. La durée de vie de celui-ci est encore inférieure à celle reportée dans la littérature, lorsqu'il est déposé sur des aciers [179] ou des alliages d'aluminium [180] à une épaisseur de $3 \mu\text{m}$, où ce type de revêtement a été immergé dans une solution corrosive similaire pendant plusieurs semaines sans perte importante des performances anticorrosives.

Ainsi, les défauts du revêtement qui résultent de la topographie de surface du substrat d'alliage EI21 décapé et de sa réactivité dans le sol, semblent avoir une influence importante sur la dégradation des performances anticorrosives dans le temps. Il est donc nécessaire de développer des voies qui permettraient de s'affranchir de ces contraintes topographiques et de la réactivité du substrat. L'épaississement du dépôt pourrait être obtenu en augmentant la viscosité du sol, la vitesse de retrait ou en effectuant plusieurs dépôts successifs. Nous avons choisi cette dernière voie, en effectuant un premier dépôt dont le but est de limiter la réactivité du substrat suivi d'un deuxième dépôt apportant l'épaisseur nécessaire pour couvrir les imperfections topographiques laissées à l'issue du premier dépôt. Nous proposons donc d'étudier un revêtement « base époxyde » à architecture « bicouche ». Pour la suite de l'étude et afin d'établir des comparaisons, les revêtements base époxyde élaborés jusqu'à présent seront nommés revêtements « base époxyde monocouche », ou « M ».

4.3. Systèmes hybrides à architecture « bicouche »

4.3.1. Revêtement base époxyde « bicouche »

Nous pouvons retrouver dans la littérature des travaux réalisés pour la protection d'alliages de magnésium par le biais de revêtements hybrides d'architecture « bicouche ». Tan et al. [195] ont déposé un revêtement anticorrosion complexe sur l'alliage AZ91D de magnésium, constitué d'une couche anodique et d'un dépôt hybride produit par voie sol-gel. Les résultats obtenus par SIE montrent une amélioration importante des propriétés anticorrosives du système lorsqu'on passe d'un dépôt hybride « monocouche », vers un revêtement de configuration « bicouche ».

Nous proposons ici d'étudier un système d'architecture bicouche. La fonction de la première couche déposée, appelée Couche 1, sera de faire réagir le substrat avec le sol, afin de provoquer ensuite un « inertage partiel » de la surface ; la deuxième, appelée Couche 2, visant à « épaisir » le revêtement et « niveler » les composés intermétalliques en surface et riches en zirconium. La Figure 87 schématise le système base époxyde « bicouche », étudié ici.

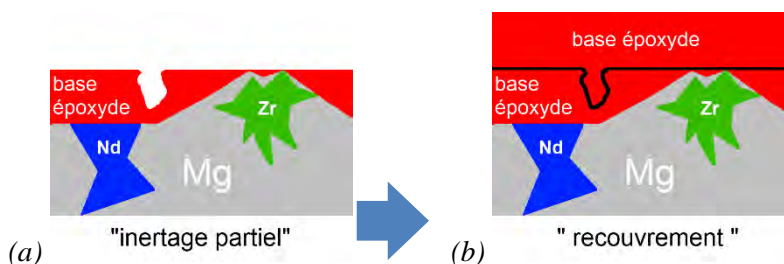


Figure 87. Représentation schématique de l'architecture du système « base époxyde bicouche ».

Dans un premier temps, nous garderons l'épaisseur de la Couche 1 équivalente à celle du dépôt précédent « base époxyde monocouche », pour différentes épaisseurs de la Couche 2. Cela est effectué en faisant varier la vitesse de retrait du sol, comme l'indique la loi de Landau-Levich (cf. §1.3.5.2), où des paramètres tels que la viscosité du sol ou la vitesse appliquée lors du retrait, permettent d'obtenir des couches d'épaisseur plus importante [142].

4.3.1.1. Préparation des dépôts

Les dépôts sont effectués à partir du sol « base époxyde ». La couche d'« inertage » ou Couche 1, est déposée à une vitesse de retrait de $200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, alors que la Couche 2 ou de « recouvrement », quant à elle, est déposée à des vitesses de 50, 100, 200 et $400 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les systèmes résultant de cette configuration sont appelés A, B, C et D, respectivement. Il est à noter que le système « C »

comporte deux couches hybrides déposées à des vitesses de retrait identiques ($200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement).

Après chaque couche déposée, le système est traité thermiquement avec un cycle « complet », c'est-à-dire séché à 50°C pendant 2 h puis traité à 110°C pendant 3 h (cf. §2.2.2). La Figure 88 présente un organigramme du protocole de préparation des revêtements « bicouche », et les paramètres de préparation des systèmes A, B, C, et D sont rappelés dans le Tableau XV.

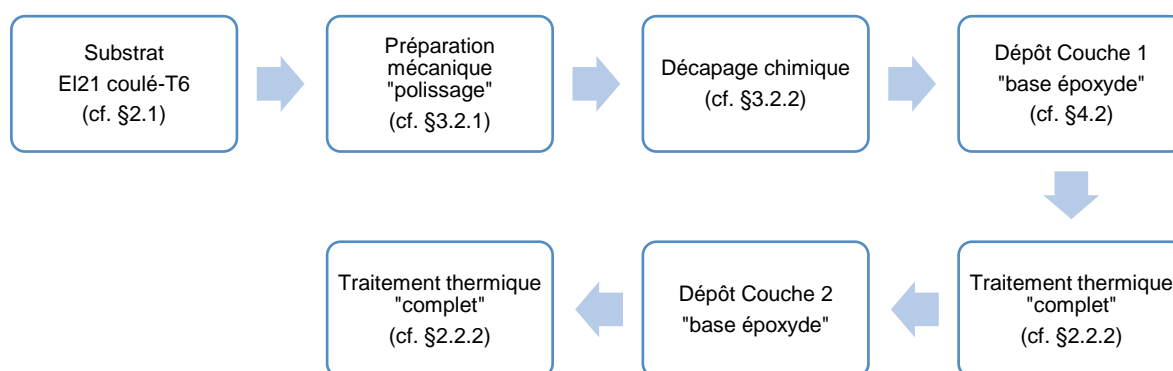


Figure 88. Protocole de préparation des revêtements « bicouche » pour le magnésium EI21 coulé-T6.

Tableau XV. Paramètres de préparation des différents systèmes « bicouche ».

Revêtement « base époxyde »	Couche 1		Couche 2	
	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique
Monocouche	M	200	-	-
Bicouche	A	200	50	Complet
	B	200	100	Complet
	C	200	200	Complet
	D	200	400	Complet

4.3.1.2. Caractérisations morphologiques

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transverse (Figure 89) a été effectuée sur les revêtements base époxyde « bicouche » déposés sur l'alliage EI21 coulé-T6. L'observation de la section transversale (en mode BSE) nous permet de relever l'épaisseur globale des revêtements hybrides (Figure 89). Les images présentent le substrat de magnésium, le revêtement hybride et la résine d'enrobage. Il est à noter que dans certains cas, nous pouvons distinguer l'interface entre les deux dépôts qui constituent le revêtement « bicouche », ce qui permet

d'estimer l'épaisseur individuelle de chaque couche. La Figure 90 regroupe l'épaisseur moyenne des différents systèmes bicouche, relevés à partir des micrographies obtenues par MEB. En effet, l'épaisseur de couche obtenue est en bon accord avec la loi de Landau-Levich et avec la vitesse de retrait appliquée au dépôt par dip-coating (Figure 91).

Notons aussi que le dépôt bicouche « C », pour lequel les couches hybrides ont été déposées à des vitesses de retrait équivalentes ($200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), a une épaisseur globale de $11\pm 0,5 \mu\text{m}$, soit le double d'un dépôt hybride « monocouche » ($5,5\pm 0,5 \mu\text{m}$). Ce résultat montre que l'épaisseur déposée est indépendante dans ce cas de la nature de la surface recouverte (surface métallique ou surface revêtue d'un premier dépôt hybride).

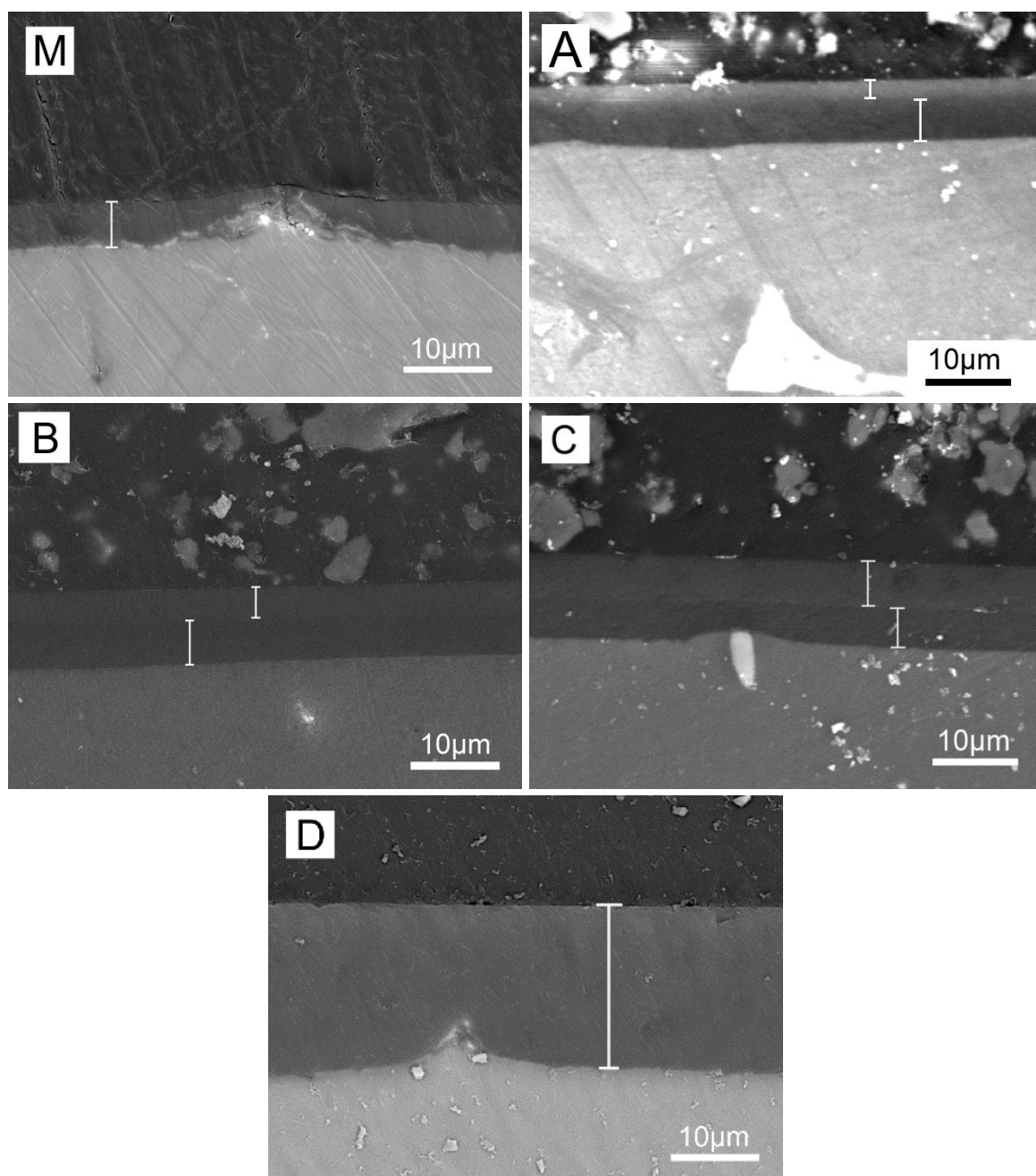


Figure 89. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) de la section transversale des différents systèmes « bicouche ».

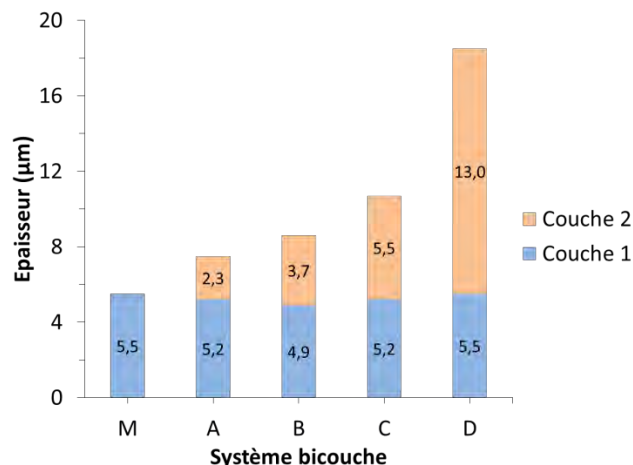


Figure 90. Epaisseur des Couches 1 et 2 de l'ensemble des systèmes « bicouche ». Comparaison avec celle du dépôt « monocouche ».

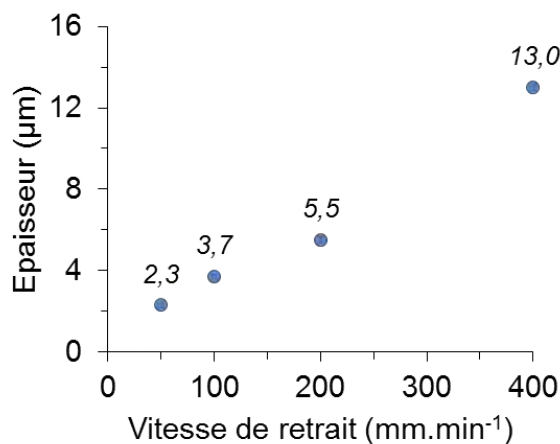


Figure 91. Epaisseur de couche obtenue en fonction de la vitesse de retrait appliquée lors du dépôt par dip-coating de la Couche 2 du système « base époxyde bicouche ».

Dans un premier temps, la surface des différents systèmes « bicouche » a été observée par microscopie optique (Figure 92) sous éclairage complet, celle-ci ayant été métallisée à l'or selon la procédure décrite au paragraphe §2.5.2. Ici, les régions noires observées sous éclairage complet sont associées à des défauts du revêtement hybride. Il est à noter qu'à mesure que l'épaisseur globale du dépôt augmente, ces défauts sont de moins en moins visibles, ce qui conduit à une surface plus homogène. Néanmoins, ces imperfections sont toujours présentes même pour l'épaisseur de revêtement bicouche la plus importante ici étudiée (~18 µm, bicouche « D »).

Comme pour les observations par microscopie optique du dépôt hybride « monocouche » décrites au paragraphe §4.2.2, l'observation de la surface sous éclairage partiel met en évidence la surface du substrat de magnésium El21 située au-dessous du dépôt hybride. A titre d'exemple, la Figure 93 présente deux micrographies du système bicouche « C » obtenues sous éclairage complet (Figure

93a) et partiel (Figure 93b). Ici à nouveau, la comparaison entre les deux images permet de montrer que les défauts du dépôt hybride (régions noires, Figure 93a) coïncident avec la localisation exacte des régions riches en zirconium du substrat (Figure 93b).

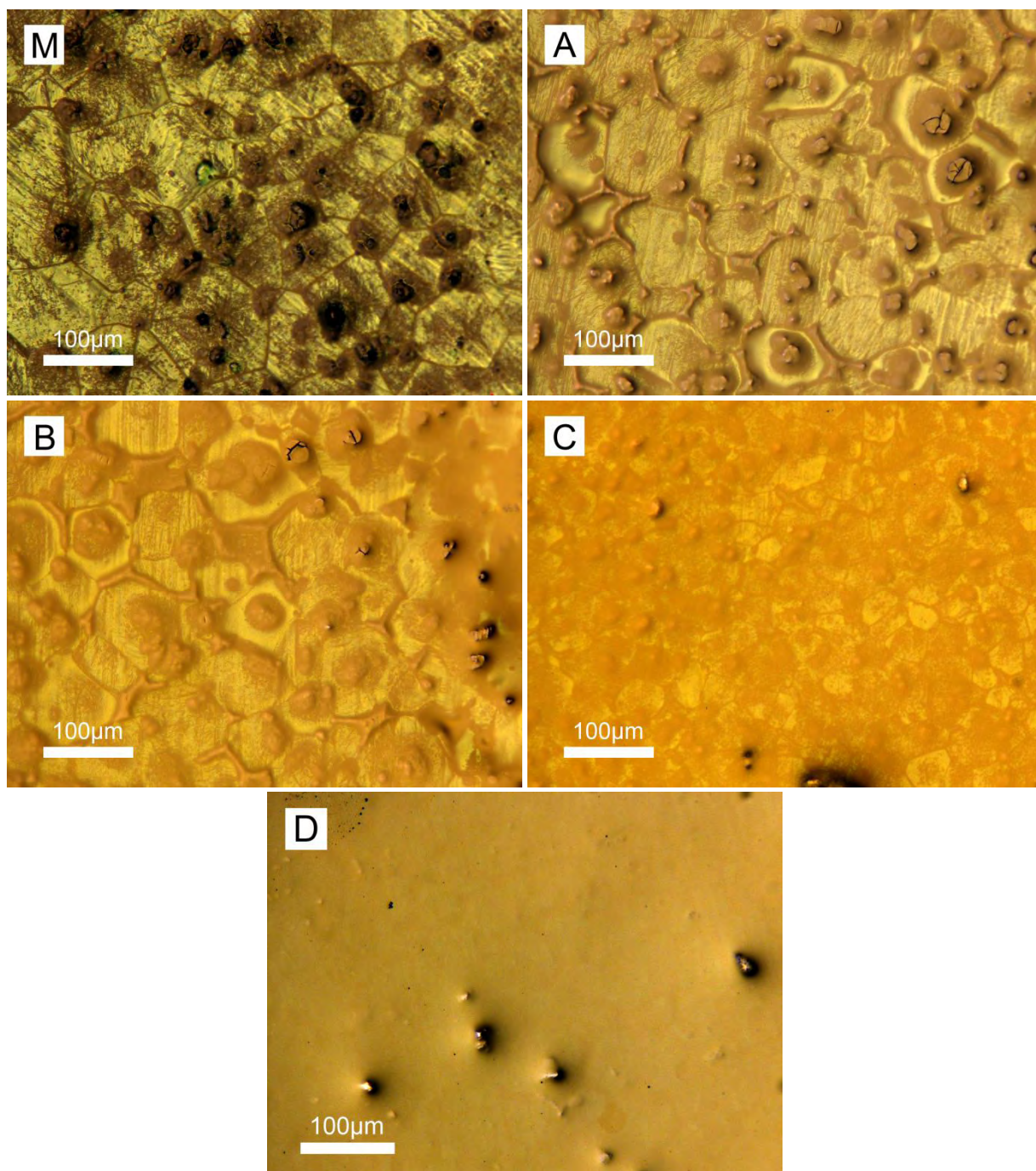


Figure 92. Observation par microscopie optique en mode d'éclairage complet, de la surface des systèmes « bicouche » métallisés à l'or. Comparaison avec celle du dépôt « monocouche ».

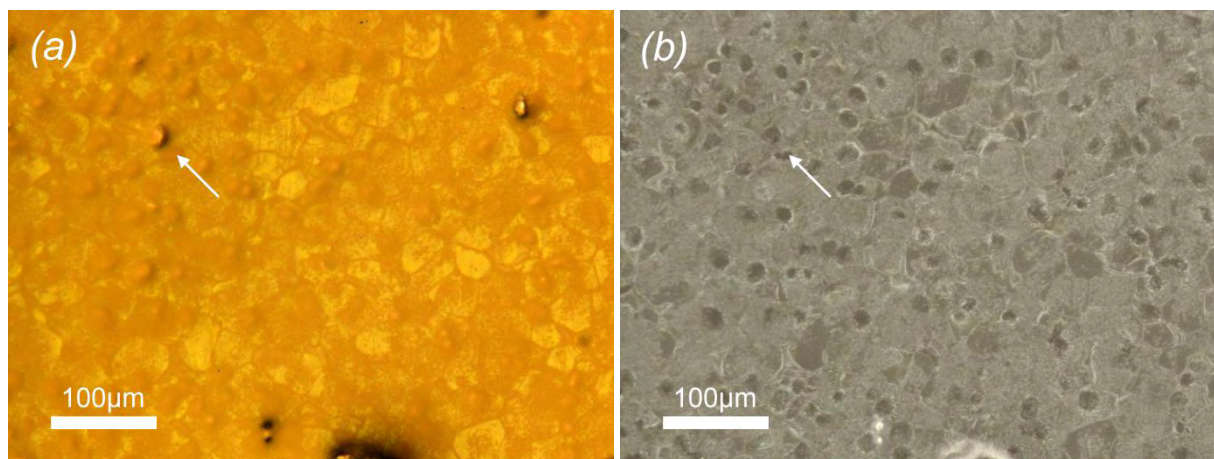


Figure 93. Observation par microscopie optique du système bicouche « C », métallisé à l'or. (a) surface du revêtement (éclairage complet) ; (b) surface du substrat de magnésium El21 (éclairage partiel).

La surface des dépôts bicouche a été également observée par MEB. La Figure 94 présente une micrographie de chaque système « bicouche » en surface. Comme nous l'avons constaté précédemment sur les clichés de microscopie optique, les systèmes bicouche présentent une surface exempte de macro-défauts de recouvrement, contrairement aux dépôts « base époxyde monocouche ». Cela représente donc une amélioration de l'homogénéité de la surface du dépôt hybride lorsqu'on dépose une couche hybride supplémentaire. Les images nous permettent également de distinguer des zones claires, qui semblent être en surépaisseur par rapport au niveau moyen de la surface. Nous pouvons constater que ces régions sont moins visibles pour les systèmes ayant une épaisseur plus importante (C, et D), et comme nous pourrions le supposer, celles-ci correspondraient à la localisation d'une zone riche en zirconium du substrat de magnésium El21.

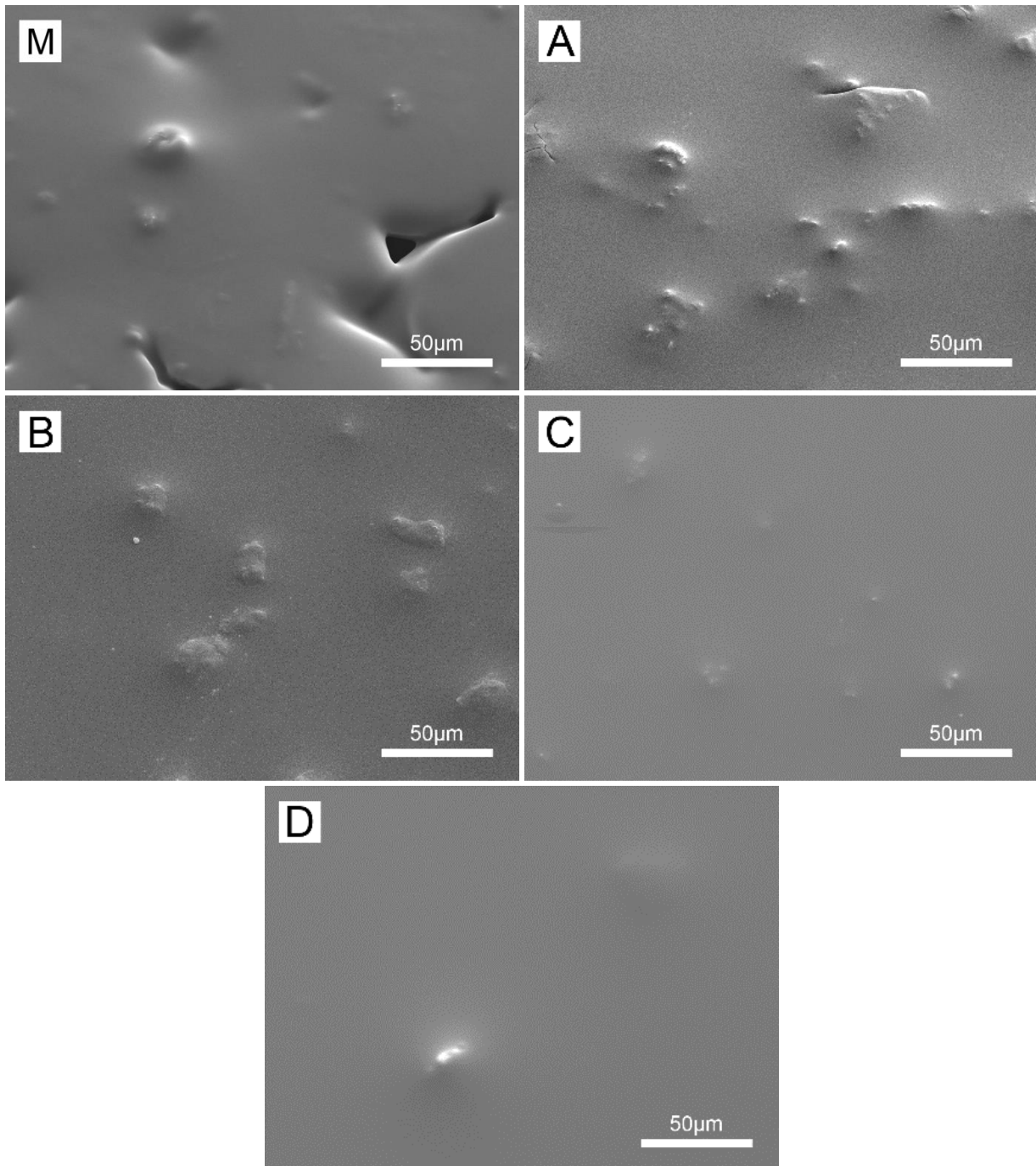


Figure 94. Observation par MEB de la surface des différents systèmes « bicouche ». Comparaison avec celle du dépôt « monocouche ».

Des analyses de la surface de ces systèmes ont été réalisées par interférométrie en lumière blanche. La Figure 95 présente une image en 3D représentative de chaque système de protection. Nous pouvons constater que les systèmes ayant une épaisseur plus importante, présentent des surfaces plus homogènes. Cependant, il est à noter l'existence de protubérances qui apparaissent à la surface du dépôt, quel que soit le dépôt hybride. Le Tableau XVI regroupe les résultats de rugosité obtenus pour les différents systèmes bicouche.

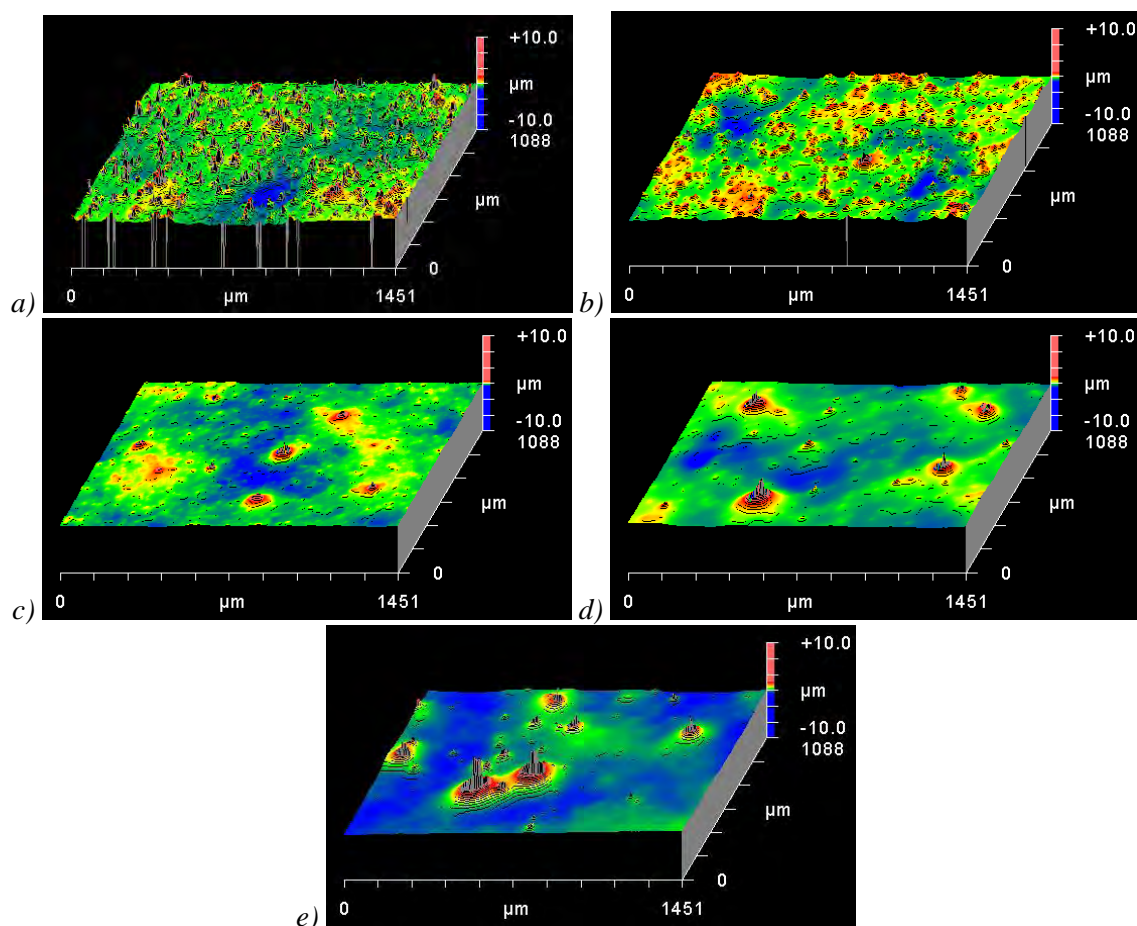


Figure 95. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche des systèmes bicouche, comparés à celui du système « monocouche ». (a) dépôt « monocouche » ; (b) bicouche « A » ; (c) bicouche « B » ; (d) bicouche « C » ; (e) bicouche « D ».

Tableau XVI. Critères de rugosité obtenus par interférométrie en lumière blanche des systèmes « base époxyde bicouche ».

Rugosité	Système hybride				
	M	A	B	C	D
Ra (μm)	0,44	0,32	0,30	0,29	0,33
Rtm (μm)	10,4	5,56	4,3	7,1	5,8

4.3.1.3. Comportement en corrosion

Dans un premier temps, le comportement en corrosion des systèmes bicouche a été caractérisé par chrono-potentiométrie en milieu chloruré. La Figure 96 montre le potentiel d'abandon du substrat de magnésium EI21 nu, et des différentes architectures du système « bicouche », en immersion dans une solution corrosive de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Ici, le relevé de potentiel du substrat de magnésium nu et celui du système « monocouche », a été tracé à titre comparatif.

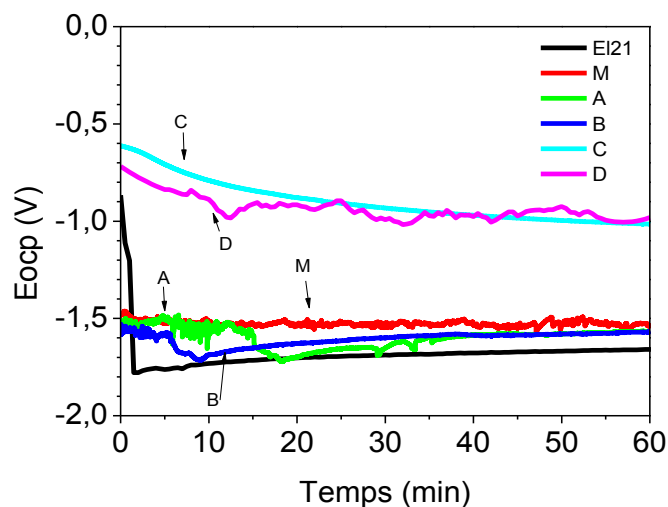


Figure 96. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) de l'ensemble des systèmes « bicouche », enregistré durant 1 heure d'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celui du substrat nu et revêtu du dépôt « monocouche ».

Le graphique nous permet de distinguer deux groupes de courbes d'allures différentes. Le premier groupe, présente une évolution de potentiel d'abandon semblable à celle du substrat de magnésium, dans un domaine de potentiels autour de -1,5 V. Le deuxième groupe, en revanche, est situé dans une région de potentiel plus noble, entre -1,0 et -0,6 V.

Notons que le premier groupe est constitué des systèmes bicouche A, B et le système « monocouche ». Quant au deuxième groupe, il est constitué des systèmes bicouche C et D. Il est à noter également que le groupe de systèmes ayant une épaisseur globale plus importante, présente des potentiels E_{ocp} plus élevés, malgré la diminution progressive de celui-ci pendant la première heure d'immersion. Ceci nous donne un premier indice sur l'effet barrière apporté par les dépôts bicouche, à condition d'avoir une épaisseur importante.

Une caractérisation par SIE a été effectuée sur les différents systèmes « bicouche », au cours de l'immersion dans un milieu corrosif à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 97 et la Figure 98 présentent les résultats obtenus pour les systèmes bicouche « A » et « B », respectivement. Nous pouvons constater que ces deux systèmes de protection montrent une évolution semblable. Le module d'impédance (a), élevé en début d'immersion, diminue considérablement après 24 h d'immersion, et au bout de 168 h d'immersion il se stabilise à une valeur comparable à celle du substrat de magnésium nu. En parallèle, la constante de temps attribuée au dépôt hybride [171,230,231] diminue d'amplitude avec le temps d'immersion.

SYSTÈME BICOUCHE « A »

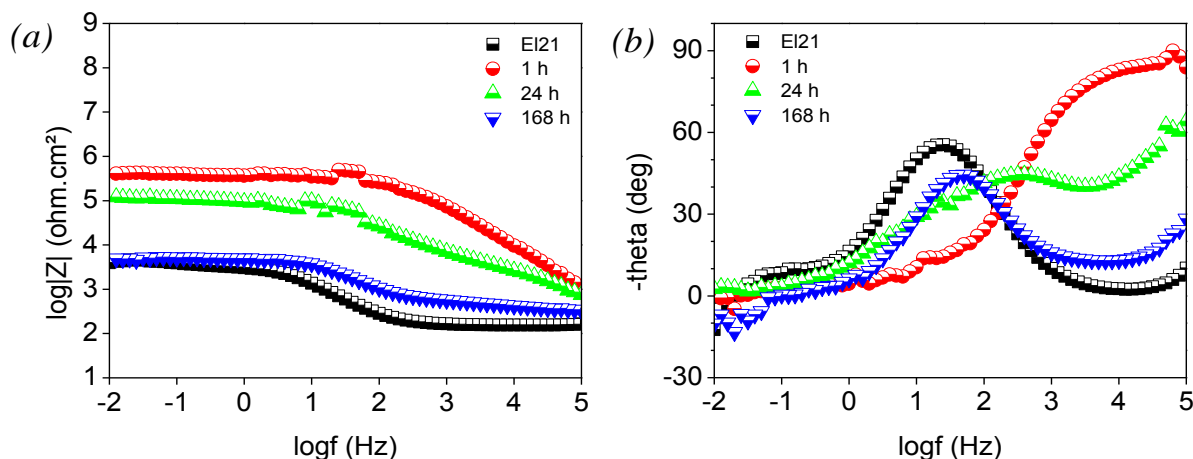


Figure 97. Caractérisation par SIE du système bicouche « A ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

SYSTEME BICOUCHE « B »

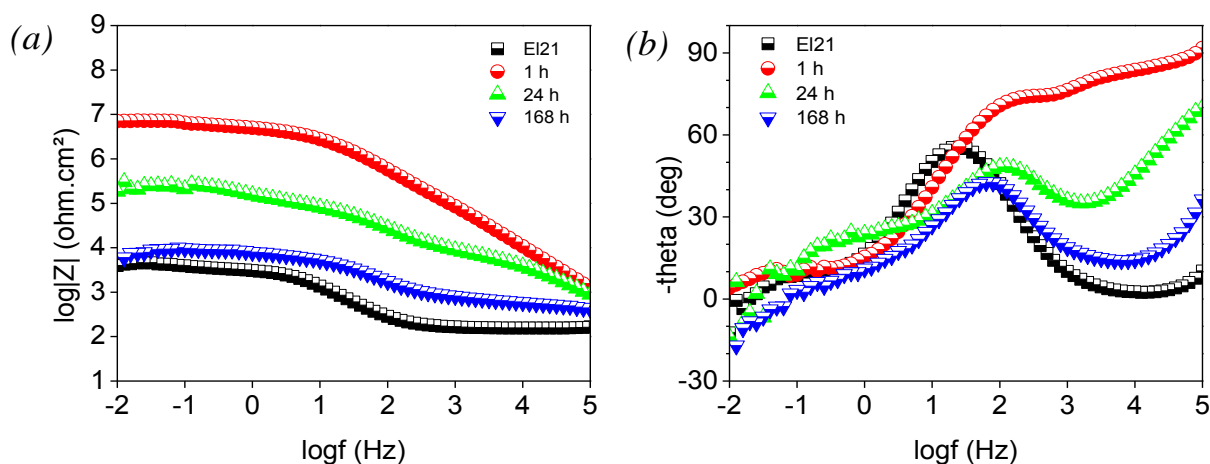


Figure 98. Caractérisation par SIE du système bicouche « B ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Les résultats obtenus pour le système « C » sont présentés sur la Figure 99. Tout d'abord, nous pouvons remarquer la forte valeur du module d'impédance à basse fréquence du système après la première heure d'immersion dans la solution corrosive (Figure 99a). Cette valeur peut être considérée comme élevée par rapport aux valeurs de la littérature, pour des systèmes de protection d'autres alliages de magnésium (AZxx et WE43), ayant été étudiés dans des électrolytes similaires et pour des temps d'immersion comparables [171,188,195,199]. Ceci est un premier indice de l'efficacité du revêtement hybride en architecture « bicouche », puisqu'il témoigne de la haute

résistance ohmique, par rapport au dépôt « monocouche » (cf. §4.2.3). Néanmoins, celle-ci décroît progressivement au cours de l'immersion prolongée (168 h).

Le second graphique, qui présente l'angle de déphasage (Figure 99b), nous permet d'apprécier l'évolution des phénomènes capacitifs du système. Après la première heure d'immersion, une seule constante apparaît dans le domaine des hautes/moyennes fréquences (100 kHz-100 Hz), attribuée à la réponse du revêtement hybride [170,198,230]. Une diminution de l'intensité de celle-ci est observée au cours de l'immersion. Simultanément à ceci, nous constatons l'apparition d'une deuxième constante de temps dans la région des moyennes fréquences (100 – 10 Hz), associée à l'apparition d'une couche de produits de corrosion à l'interface métal/hybride comme nous l'avons décrit précédemment [21,182,227]. La présence d'une troisième constante de temps à basse fréquence est attribuée aux phénomènes de relaxation d'espèces à l'interface substrat/électrolyte [191].

SYSTEME BICOUCHE « C »

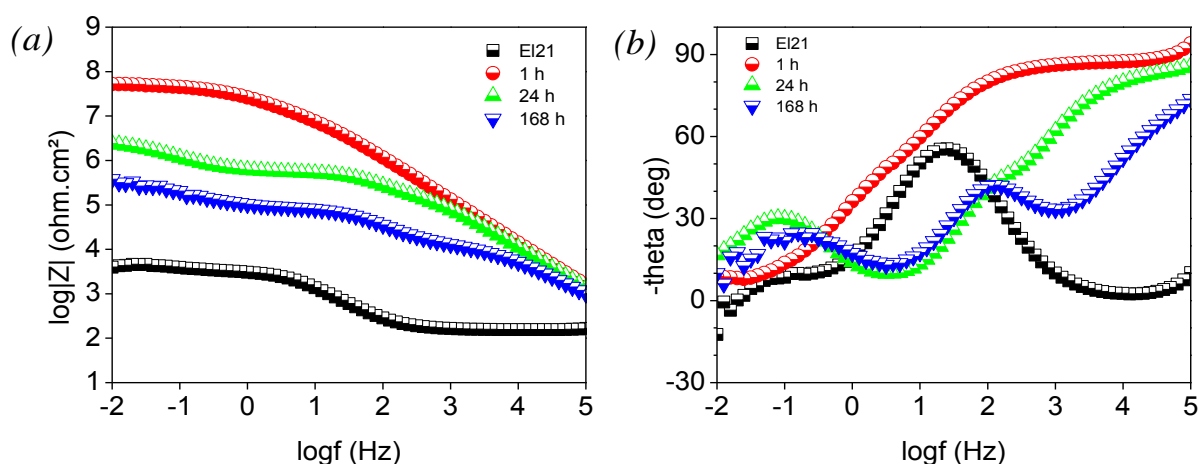


Figure 99. Caractérisation par SIE du système bicouche « C ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

La Figure 100 présente les résultats obtenus pour le système bicouche « D ». La valeur du module d'impédance du système décroît d'une valeur initiale de $10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ à $10^6 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, après 168 h d'immersion dans l'électrolyte (Figure 100a). D'autre part, le graphique de l'angle de déphasage (Figure 100b) montre un phénomène singulier dans la région des hautes fréquences (100 kHz), accompagné d'un pic dans la région des basses fréquences ($\sim 10 \text{ mHz}$). Notons ici qu'à la différence des systèmes hybrides présentés précédemment, la réponse capacitive retrouvée typiquement dans le domaine des moyennes fréquences ($\sim 30 \text{ Hz}$), associée aux produits de corrosion, n'est pas apparent sur les courbes du déphasage. Ceci signifie que pour 168 h d'immersion, le substrat

métallique n'a pas développé ces composés de réaction avec la solution corrosive, et donc fait preuve d'un bon effet barrière.

SYSTEME BICOUCHE « D »

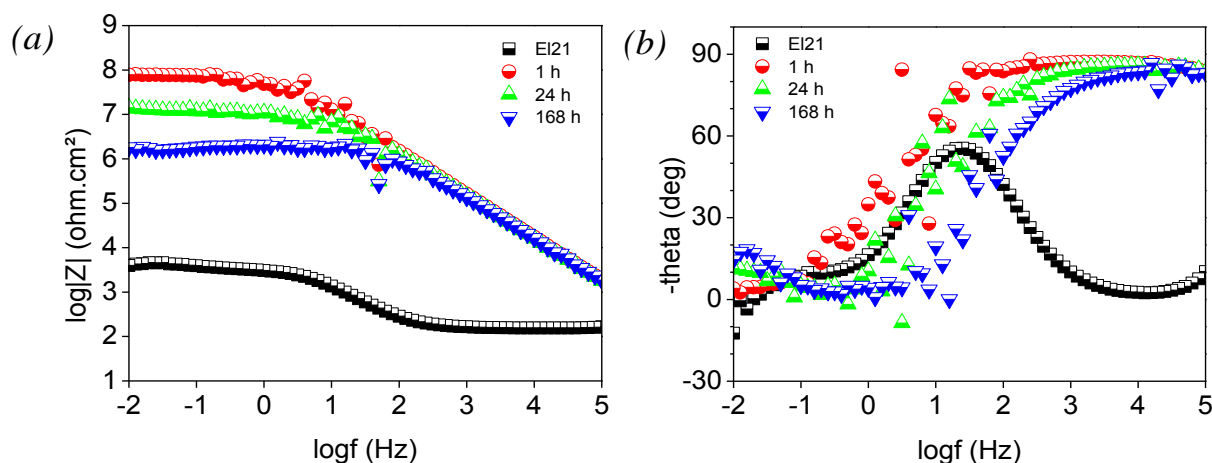


Figure 100. Caractérisation par SIE du système bicouche « D ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Nous avons vu à présent l'évolution des spectres d'impédance au cours de l'immersion dans la solution corrosive. Dans un but comparatif, la Figure 101 regroupe l'ensemble des systèmes bicouche en début d'immersion (1 h) et après exposition prolongée au milieu agressif (168 h). Cela nous permet d'apprécier les caractéristiques électrochimiques des systèmes de protection avant et après la dégradation occasionnée par la solution de chlorures.

Nous pouvons observer que pendant la première heure du test, tous les revêtements opposent une résistance élevée (a) ainsi qu'un effet barrière important (b), indiqué par la constante de temps à haute fréquence (100 kHz). Après 168 h, la résistance des systèmes « A » et « B » présentent des valeurs de module d'impédance (c) équivalents à celui du substrat nu, alors que les systèmes « C » et « D » montrent des valeurs considérablement supérieures (environ 250 fois). Par ailleurs, ces derniers conservent la réponse capacitive à haute fréquence (d), mettant en évidence l'effet barrière du revêtement hybride. Ce dernier phénomène est plus intense pour le système « D ». De manière comparable aux enregistrements de l'évolution du potentiel E_{ocp} , deux systèmes se détachent du reste du groupe : les systèmes « C » et « D ». Même après immersion prolongée dans la solution corrosive, l'effet barrière de ces systèmes se manifeste par la présence d'un pic de déphasage à haute fréquence, en parallèle avec un module d'impédance à basse fréquences élevé qui témoigne de la résistance du revêtement.

SYSTEMES BICOUCHE

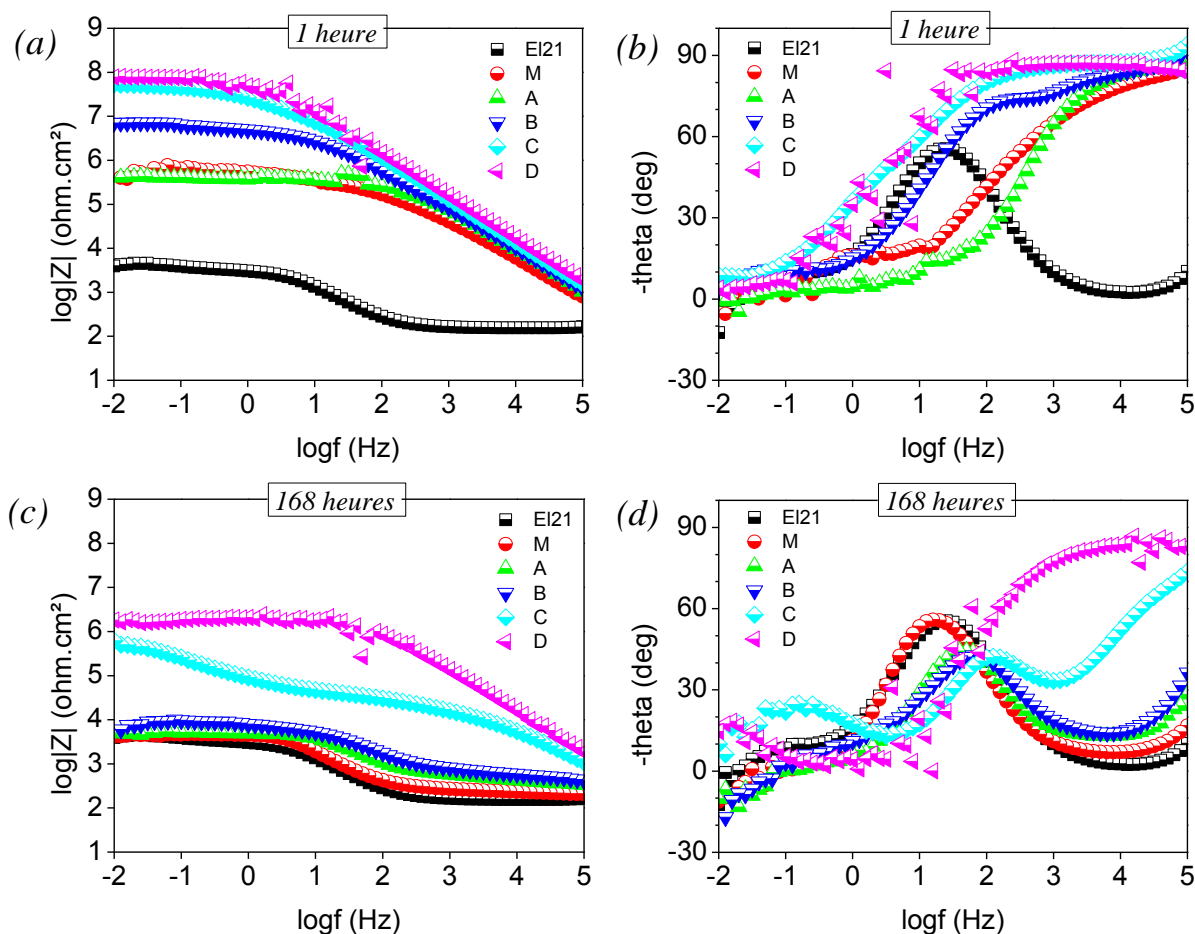


Figure 101. Représentations de Bode du module d'impédance et du déphasage des résultats obtenus par SIE des différents systèmes hybrides « bicouche ». Spectres d'impédance après 1 h (a,b) et 168 h (c,d) d'immersion dans 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl. Comparaison avec ceux obtenus pour le dépôt « base époxyde monocouche ».

4.3.1.4. Discussion

Cette étude nous a permis d'évaluer les caractéristiques morphologiques et électrochimiques du dépôt base époxyde par la superposition de deux couches de même nature. La loi de Landau-Levich a été vérifiée en faisant varier la vitesse de retrait de dépôt par dip-coating, ce qui nous a permis d'obtenir des épaisseurs de couche différentes. Notons que le dépôt du revêtement hybride est également réalisable soit sur le substrat métallique, soit sur une surface recouverte d'un premier dépôt de même nature.

Les observations réalisées par MEB et par interférométrie en lumière blanche, mettent en évidence la diminution de la rugosité de la surface du dépôt hybride avec l'augmentation de l'épaisseur de la Couche 2 de nivellement. Malgré la présence persistante de défauts (protubérances) sur les dépôts bicouche, ceux-ci présentent une surface plus homogène que les dépôts « monocouche » présentés

précédemment. Cela est clairement observable au niveau des macro-défauts de recouvrement, qui ne sont plus présents lorsqu'on applique une deuxième couche hybride.

De plus, nous avons pu constater que le système hybride bicouche n'a des répercussions positives sur les propriétés anticorrosives du revêtement qu'à partir d'une épaisseur critique. Après immersion prolongée, les systèmes bicouche « A » et « B » (7,5 et 8,6 μm , respectivement) présentent des caractéristiques électrochimiques équivalentes au dépôt « monocouche » (5,5 μm), malgré leur épaisseur globale plus importante. A l'inverse, lorsque l'épaisseur globale est égale ou supérieure à 11 μm (bicouche C), une augmentation considérable des caractéristiques électrochimiques (mesurées par E_{ocp} et SIE) est observée. Cela peut être lié d'une part à l'épaisseur globale du dépôt hybride, qui apporte un meilleur effet isolant vis-à-vis de l'électrolyte, mais aussi au meilleur recouvrement des protubérances qui perturbent l'homogénéité du revêtement.

Nous concluons cette partie en mettant en évidence l'existence d'une épaisseur critique (environ 11 μm), qui permet d'obtenir une protection anticorrosive efficace. Nous verrons par la suite les répercussions de la variation de l'épaisseur des couches d'inertage et de nivellement sur les caractéristiques des systèmes hybrides bicouche.

4.3.2. Influence des épaisseurs de couche d'« inertage » et de « nivellement »

A l'issue de l'étude précédente, il semble donc intéressant d'évaluer des systèmes bicouche hybrides d'une épaisseur globale similaire, mais d'épaisseur des couches d'« inertage » et de « nivellement » différente. Nous étudierons deux exemples de systèmes bicouche hybrides dérivés des systèmes bicouche présentés auparavant.

4.3.2.1. Préparation des dépôts

La procédure de préparation des dépôts bicouche présentés ici diffère de celle décrite au paragraphe précédent. La configuration bicouche est composée d'une couche d'« inertage » d'épaisseur différente de celle des systèmes bicouche présentés auparavant. Pour cela, cette couche a été déposée à des vitesses de 50 et 400 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, suivi du dépôt de « nivellement » déposé à une vitesse de 200 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous appellerons ces systèmes A' et D', respectivement, car ces systèmes constituent une variante des systèmes A et D. Un traitement thermique « complet » a été appliqué pour chaque dépôt hybride déposé, comme décrit au paragraphe §2.2.2.

Les paramètres de préparation des systèmes A' et D' sont rappelés dans le Tableau XVII.

Tableau XVII. Paramètres de préparation systèmes bicouche « A' » et « D' ». Comparaison avec ceux des systèmes « A » et « D ».

Revêtement « base époxyde »		Couche 1		Couche 2	
		Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique
Monocouche	M	200	Complet	-	-
	A	200	Complet	50	Complet
Bicouche	D	200	Complet	400	Complet
	A'	50	Complet	200	Complet
	D'	400	Complet	200	Complet

4.3.2.2. Caractérisations morphologiques

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transverse (Figure 102) et en surface (Figure 104) a été effectuée sur les revêtements base époxyde bicouche « A' » et « D' » déposés sur l'alliage El21 coulé-T6. L'observation de la section transversale (ici en mode BSE) nous permet de relever l'épaisseur globale des revêtements hybrides. Il est à noter que nous obtenons des revêtements ayant une épaisseur globale similaire (A' et D'), même si l'ordre des couches a été inversé. De plus, pour une même vitesse de retrait, l'épaisseur de couche individuelle obtenue est identique (ex. A et A'). Cela nous permet de confirmer que l'épaisseur de couche est en bon accord avec la loi de Landau-Levich et dépend de la vitesse de retrait appliqué au dépôt par dip-coating. La Figure 103 regroupe l'épaisseur moyenne des systèmes A' et D', relevée à partir des observations MEB.

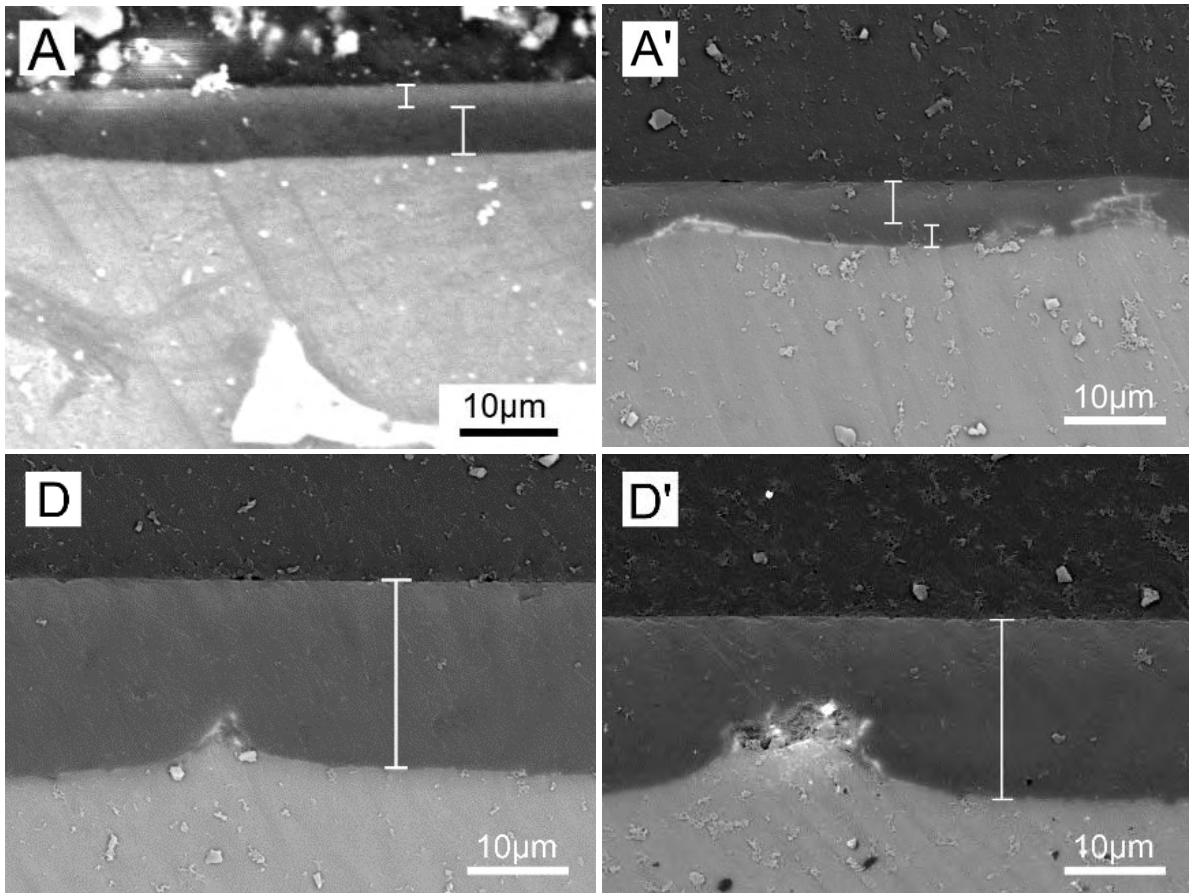


Figure 102. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) de la section transversale des systèmes bicouche « A » et « D' ». Comparaison avec celle des systèmes « A » et « D ».

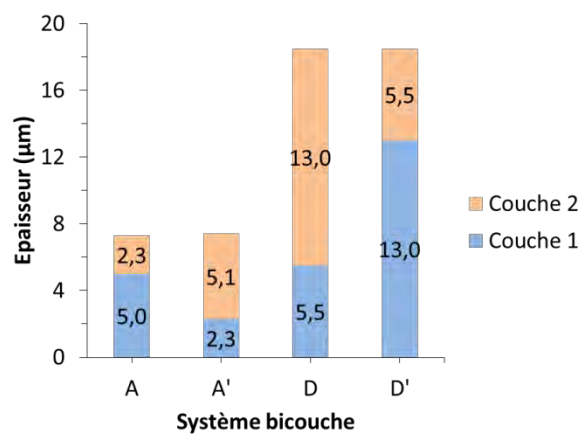


Figure 103. Epaisseur des Couches 1 et 2 des systèmes bicouche « A' » et « D' ». Comparaison avec celle des systèmes « A » et « D ».

L'observation de la surface des systèmes A' et D' par MEB en mode SEI (Figure 104), montre que ces systèmes présentent un état de surface équivalent aux systèmes A et D, présentés précédemment. Cela peut être corrélé au relevé topographique réalisé par interférométrie en lumière blanche (Figure 105), qui montre une variation négligeable des valeurs de rugosité Ra et Rtm (Tableau XIII) entre les surfaces des systèmes A et A', et D et D'.

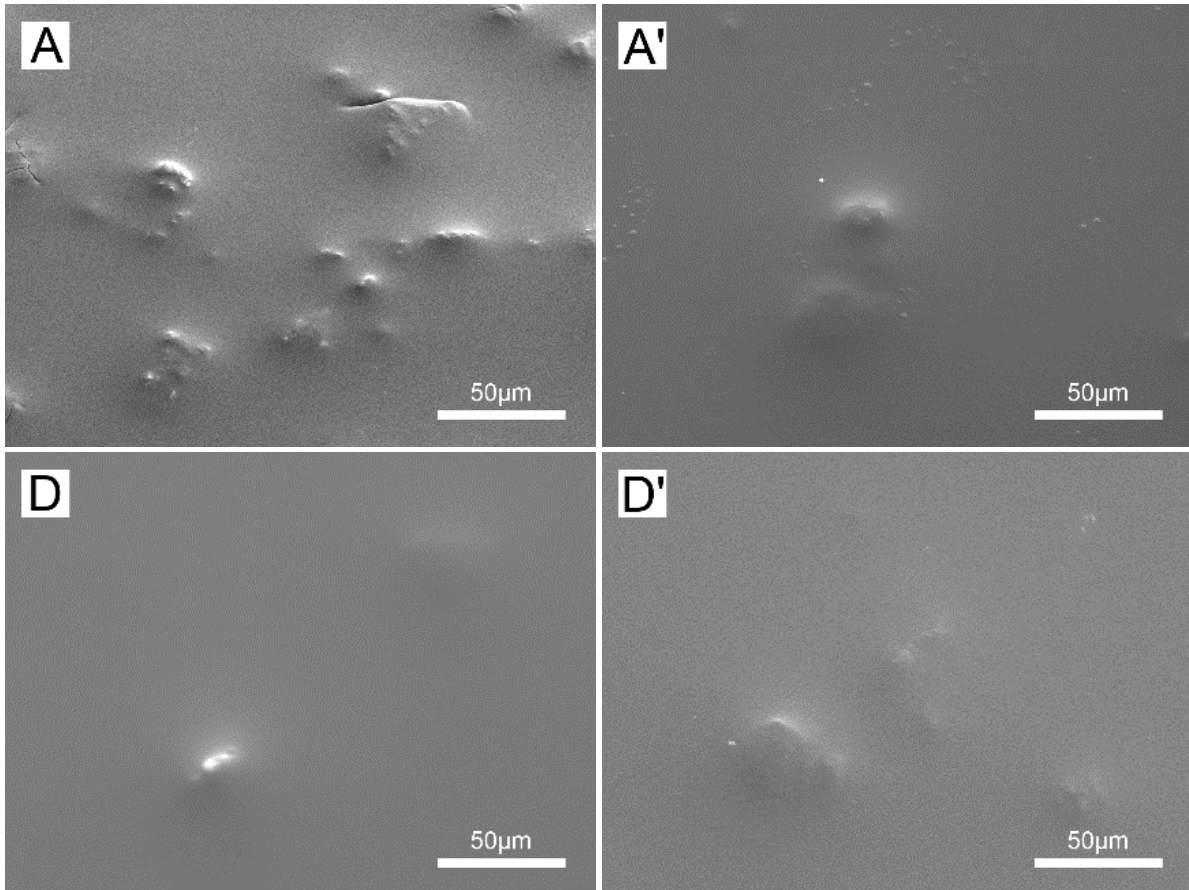


Figure 104. Observation par MEB de la surface des des systèmes bicouche « A' » et « D' ». Comparaison avec celle des systèmes « A » et « D ».

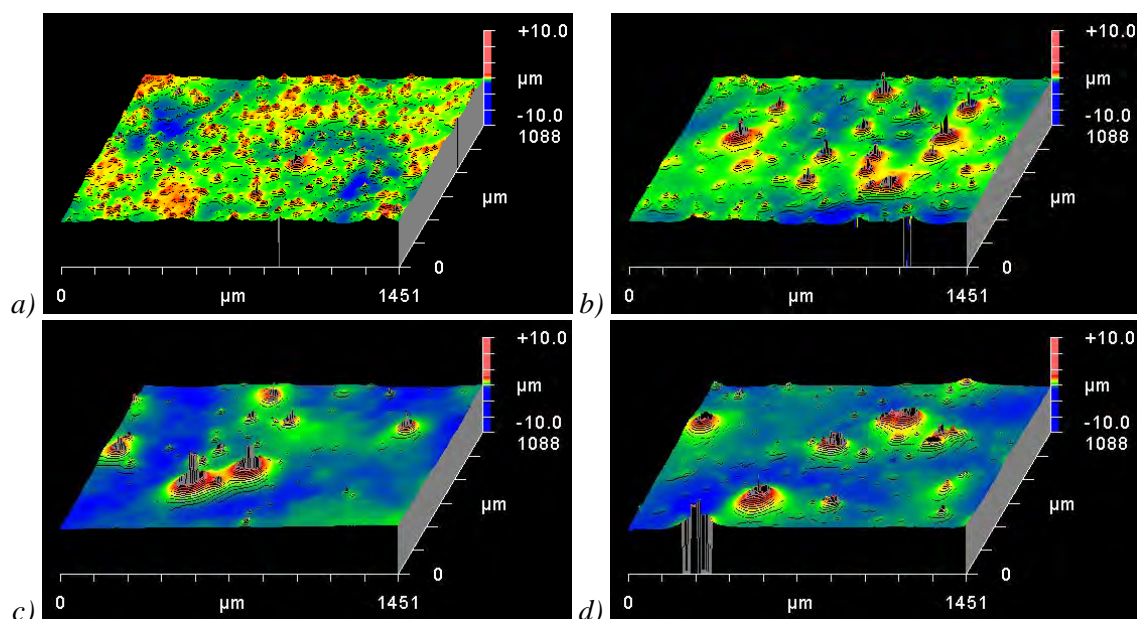


Figure 105. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche des systèmes bicouche (a) « A » ; (b) « A' » ; (c) « D » et (d) « D' ».

Tableau XVIII. Critères de rugosité obtenus par interférométrie en lumière blanche des systèmes bicouche « A' » et « D' ». Comparaison avec ceux des systèmes « A » et « D ».

Rugosité	Système bicouche					
	A	B	C	D	A'	D'
Ra (μm)	0,32	0,30	0,29	0,33	0,29	0,35
Rtm (μm)	5,56	4,3	7,1	5,8	5,63	5,6

4.3.2.3. Comportement en corrosion

Le suivi de l'évolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) des systèmes A' et D', est présenté sur la Figure 106. Le potentiel des systèmes est relativement stable tout au long de la première heure d'immersion, à l'exception de la courbe du système « A' » qui montre une diminution brutale du potentiel dans les premières minutes de l'immersion. Cela peut être dû à l'effet barrière du dépôt hybride retardant la pénétration de l'électrolyte jusqu'au substrat métallique, qui n'est pas observable cependant dans le cas du système « A ».

D'autre part, le potentiel du système « D' » est équivalent à celui du système « D », D et D' étant d'ailleurs les systèmes ayant une épaisseur globale plus importante, et qui montrent un potentiel plus positif que le reste des courbes.

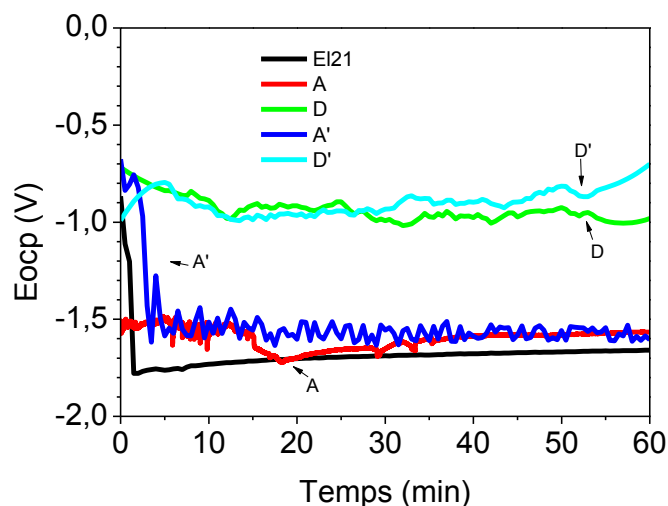


Figure 106. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) de l'ensemble des systèmes bicouche « A' » et « D' », enregistré durant 1 heure d'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celui du substrat nu.

Une caractérisation par SIE a été réalisée également sur ces systèmes bicouche, dans la même solution corrosive. L'évolution des résultats obtenus par SIE pour les systèmes « A' » et « D' » au cours de l'immersion sont présentés sur la Figure 107 et la Figure 108 respectivement. La courbe d'impédance de ces systèmes évolue de manière classique, en diminuant progressivement ses valeurs de module et d'angle de déphasage, jusqu'à l'obtention de valeurs comparables à celles du substrat nu au bout de 168 h.

SYSTEME BICOUCHE « A' »

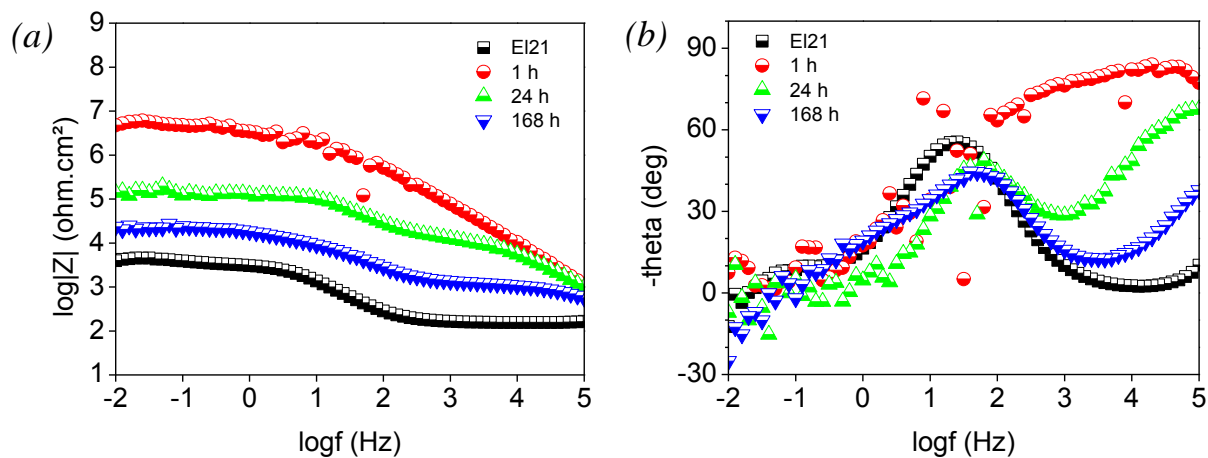


Figure 107. Caractérisation par SIE du système bicouche « A' ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

SYSTEME BICOUCHE « D' »

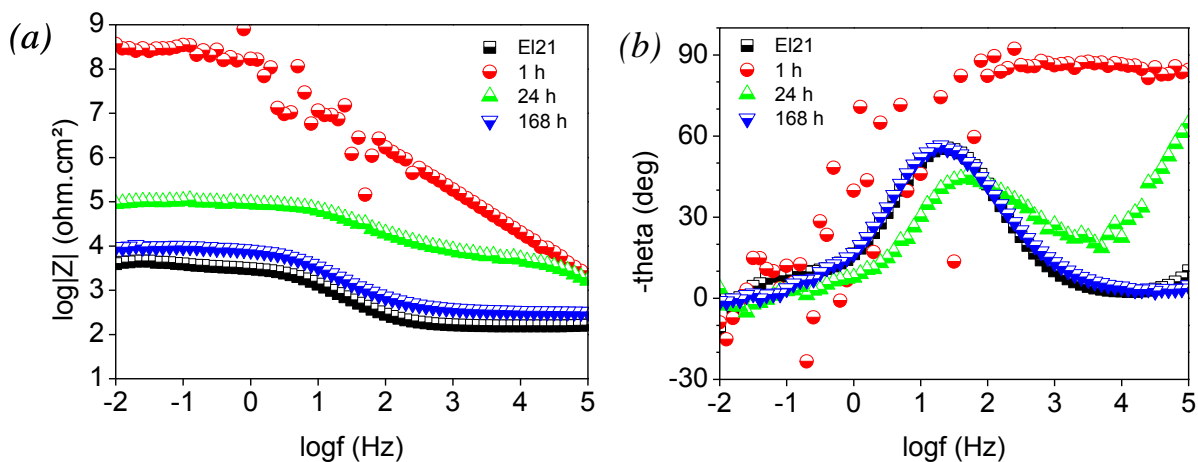


Figure 108. Caractérisation par SIE du système bicouche « D' ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Dans le but de comparer les systèmes hybrides d'une épaisseur similaire (A/A' et D/D'), la Figure 109 regroupe les résultats obtenus par SIE après 1 h et 168 h d'immersion dans la solution corrosive. Dans le cas des systèmes de faible épaisseur (A et A'), l'évolution du spectre d'impédance est similaire. Par contre, dans le cas des systèmes à forte épaisseur (D et D'), nous pouvons remarquer un comportement considérablement différent. En début d'immersion, ces systèmes montrent des valeurs de module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b) élevés. Après 168 h d'exposition au milieu corrosif, le système « D » conserve des valeurs plus élevées que celles du substrat nu, tandis que le système « D' » présente des valeurs équivalentes. Bien que ces systèmes de protection (D et D') présentent des épaisseurs globales similaires, leur comportement électrochimique en corrosion est différent.

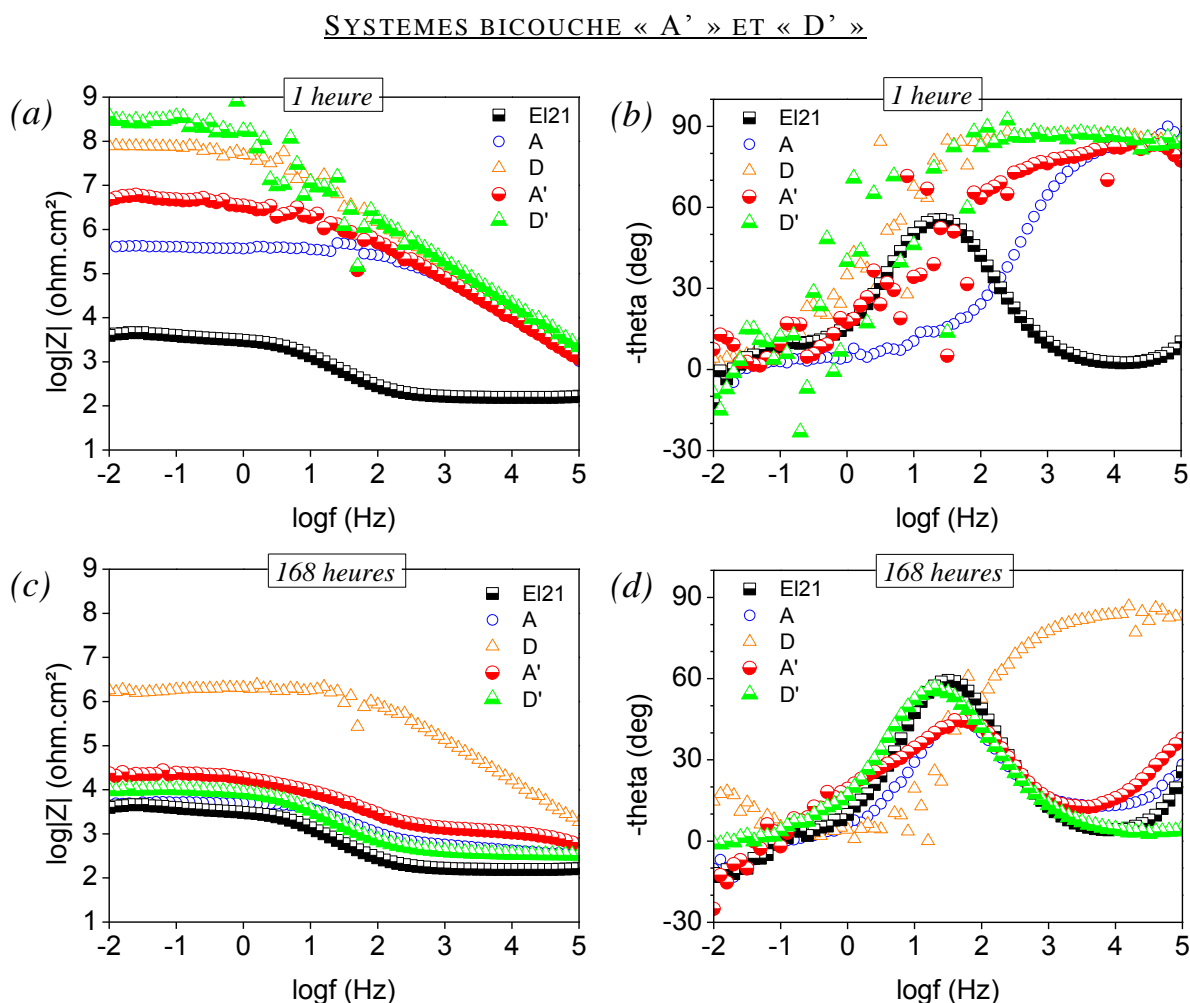


Figure 109. Représentations de Bode du module d'impédance et du déphasage des résultats obtenus par SIE des systèmes bicouche « A' » et « D' ». Spectres d'impédance après 1 h (a,b) et 168 h (c,d) d'immersion dans 0,05 mol.L⁻¹ de NaCl.

4.3.2.4. Discussion

Cette étude nous a permis de montrer la possibilité d'obtenir des systèmes hybrides « bicouche » d'épaisseur globale identique, pour des couches individuelles d'inertage et de nivellement variables. Les systèmes ici étudiés : A / A', et D / D', présentent des épaisseurs équivalentes respectivement, mais cependant le dépôt des couches 1 et 2 a été réalisé différemment.

Dans le cas des systèmes A / A', les caractéristiques électrochimiques du système bicouche ne montrent pas de différence remarquable lorsqu'on inverse l'épaisseur de couche individuelle, tandis que pour les systèmes D / D', nous avons constaté un changement brutal des propriétés. Rappelons que lors du dépôt de la Couche 1 par dip-coating, des réactions se produisent avec le substrat de magnésium avec dégagement d'hydrogène. Ces réactions ont lieu pendant les étapes de dépôt et séchage du revêtement, lorsque la phase liquide du gel coexiste avec la phase condensée. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cela induit la formation de sous-produits de réaction à l'interface métal/hybride. Ainsi, pour une couche hybride d'épaisseur plus importante, la quantité de composés disponibles pour ces réactions est supérieure, ce qui augmente aussi la quantité de sous-produits de corrosion et un dégagement d'hydrogène plus important.

En conclusion de cette partie, nous considérons donc une influence de la Couche 1, dite d'inertage, qui pourrait être à l'origine des changements de performance du système bicouche.

Pour la suite de l'étude, nous nous intéresserons à l'influence d'un paramètre important pour la préparation des revêtements hybrides produits par voie sol-gel : le traitement thermique. Une étude de l'optimisation du temps de préparation d'un dépôt « bicouche » est présentée.

4.3.3. Influence du traitement thermique du dépôt hybride « bicouche »

Etant donné que la durée des processus (en particulier thermiques) est un aspect important en vue d'un transfert industriel, nous nous intéressons à l'optimisation du temps de préparation des revêtements issus de la voie sol-gel. Le traitement thermique du dépôt « base époxyde » est une étape d'une durée d'environ 5 h. Cette étape est constituée de deux sous-étapes, qui consistent en un « séchage », suivi d'une « polymérisation » à plus haute température. Ce traitement thermique, appelé « TTh_{complet} », a été décrit au paragraphe §2.2.2. D'autres travaux portent sur l'étude des conditions de traitement thermique de revêtements époxydes, produits par voie sol-gel [135,208,232,233]. Dans notre étude, nous proposons un traitement thermique court pour le système bicouche.

4.3.3.1. Préparation des dépôts

Pour ce faire, les paramètres de dépôt du système bicouche « C » (cf. § 4.3.1), ont été utilisés comme référence, exceptées les conditions de traitement thermique intermédiaire. Ici, la première couche déposée (Couche 1), a suivi uniquement un séchage (2 h à 50°C), appelé « $TTh_{\text{séchage}}$ » (cf. §2.2.2). Après dépôt de la deuxième couche (Couche 2), un « TTh_{complet} » a été appliqué au système. Le système résultant sera appelé « bicouche E ». Le Tableau XIX regroupe les conditions de dépôt des systèmes « monocouche », bicouche « C » et « E ».

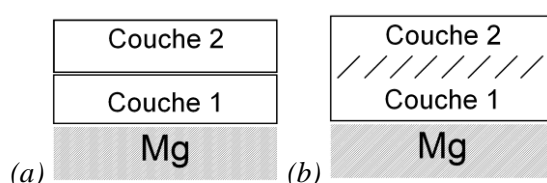


Figure 110. Représentation schématique des systèmes « C » et « E ».

Tableau XIX. Paramètres de préparation des systèmes monocouche et bicouche « C » et « E ».

Revêtement hybride	Couche 1		Couche 2	
	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique	Vitesse de retrait (mm/min)	Traitement thermique
Monocouche M	200	Complet	-	-
Bicouche	C	Complet	200	Complet
	E	Séchage seul	200	Complet

4.3.3.2. Caractérisations morphologiques

La microstructure du système bicouche « E » a été analysée par MEB. Les images obtenues de la surface (a) et de la coupe transversale (b) du dépôt sont présentées sur la Figure 111. D'abord, nous pouvons observer que l'épaisseur globale du dépôt hybride est d'environ 11 μm (Figure 111b). Cette épaisseur est en bon accord avec l'épaisseur obtenue pour un dépôt « monocouche », égal à environ 5,5 μm (cf. §4.2.2). D'autre part, nous pouvons remarquer que le revêtement hybride recouvre de manière homogène la surface du substrat de magnésium (a), malgré la présence de zones claires qui suggèrent la présence de protubérances sous le dépôt hybride. Ceci a été également observé dans le cas du système bicouche « C » (Figure 94, p. 154).

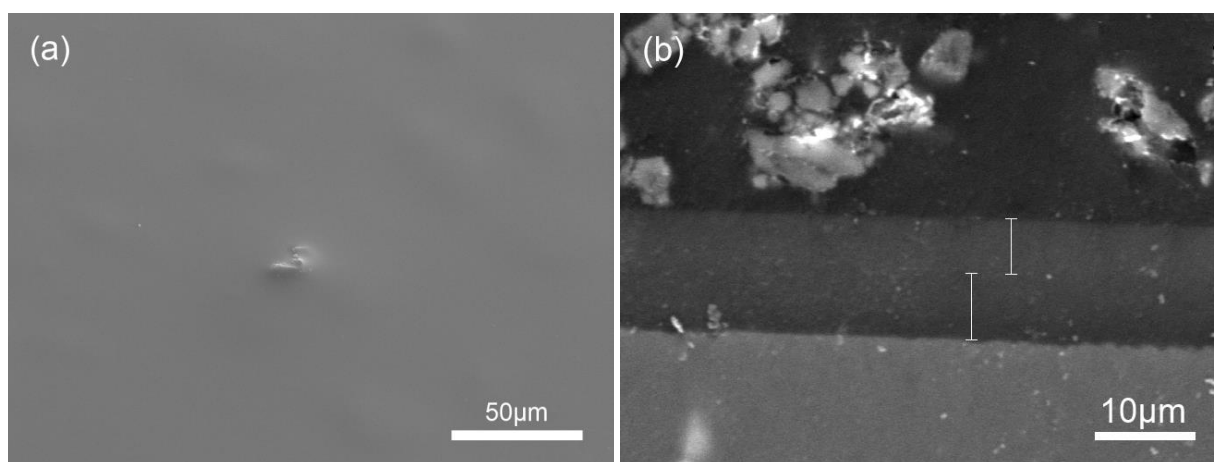


Figure 111. Observation par MEB de la surface du système « bicouche E ». (a) surface recouverte par le dépôt ; (b) section transversale en mode BSE.

Une caractérisation par interférométrie en lumière blanche a été également réalisée. La Figure 112 montre une image 3D de la surface du dépôt, et les valeurs de rugosité obtenues pour ce système sont regroupées dans le Tableau XX. Nous pouvons constater que les valeurs de rugosité sont comparables à celles du dépôt bicouche « C ». Ici, la présence de défauts du type « protubérances », est mise en évidence.

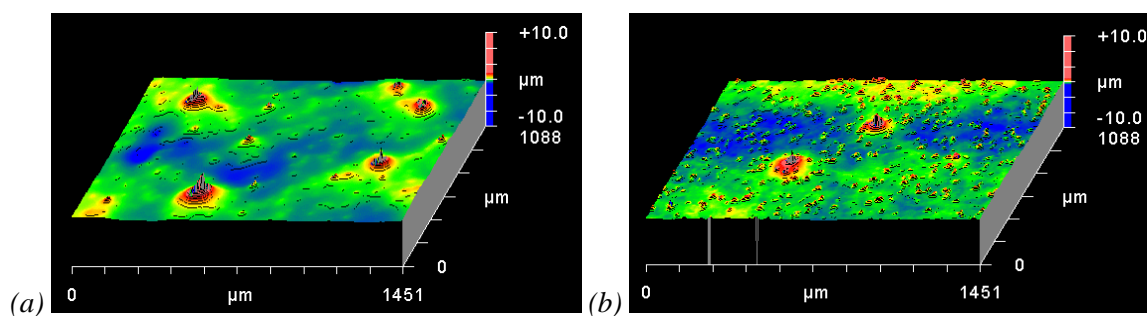


Figure 112. Relevés topographiques obtenus par interférométrie en lumière blanche du système bicouche « C » (a) et bicouche « E » (b).

Tableau XX. Critères de rugosité du système bicouche « E », comparés à ceux d'autres systèmes de protection.

Rugosité	Système bicouche							
	Monocouche	A	B	C	D	A'	D'	E
Ra (μm)	0,44	0,32	0,30	0,29	0,33	0,29	0,35	0,25
Rtm (μm)	10,4	5,56	4,3	7,1	5,8	5,63	5,6	8,7

4.3.3.3. Comportement en corrosion

Des caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur ce système bicouche « E », dans une solution corrosive contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. En premier lieu, nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon du dépôt lors de la première heure d'immersion, et les résultats sont présentés sur la Figure 113. Nous pouvons observer d'abord que le potentiel de ce système bicouche se stabilise autour d'une valeur de $-1,75 \text{ V}$. Cette valeur est équivalente à la valeur prise par le substrat de magnésium nu. Dans un but comparatif, nous avons tracé également la courbe présentée précédemment pour le système bicouche « C ». Il est à noter que le système « E » montre un potentiel E_{ocp} très inférieur à celui du système « C ».

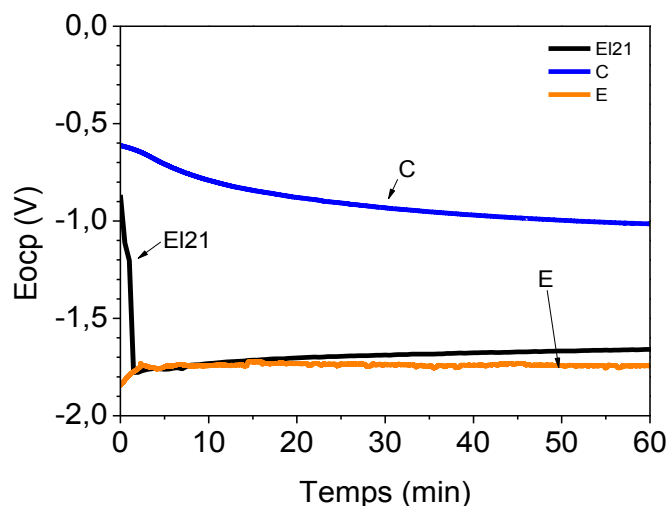


Figure 113. Evolution du potentiel d'abandon des systèmes bicouche « C » et « E », lors de l'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Comparaison avec celle du substrat à nu.

Une étude par SIE a été également réalisée lorsque le substrat est immergé dans la solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 115 montre l'évolution progressive de la résistance et de l'angle de déphasage du dépôt hybride, qui diminuent avec le temps d'exposition à l'électrolyte corrosif.

Il est intéressant de comparer les comportements électrochimiques des systèmes « C » et « E », étant données leurs épaisseurs globales équivalentes. La Figure 115 présente les résultats obtenus par SIE pour ces deux systèmes, après 1 h et 168 h d'immersion dans la solution de NaCl. Durant la première heure du test, les deux systèmes présentent des valeurs de module d'impédance élevées (a), ainsi qu'une constante de temps (b) à haute fréquence (100 kHz) d'intensité importante. Après 168 h, nous pouvons remarquer la dégradation de la résistance des films protecteurs, mise en évidence par le module d'impédance (c), simultanément avec la diminution de l'angle de déphasage à haute fréquence (d). Ici, il est à noter la différence d'évolution entre les spectres du système « C » et « E », même si leurs épaisseurs globales sont identiques.

SYSTEME BICOUCHE « E »

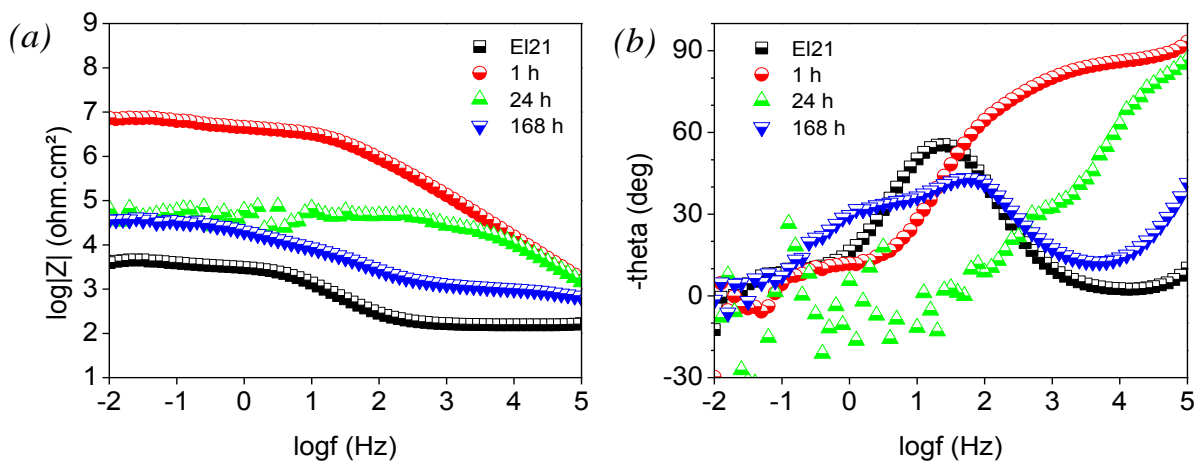


Figure 114. Caractérisation par SIE du système bicouche « E ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b)

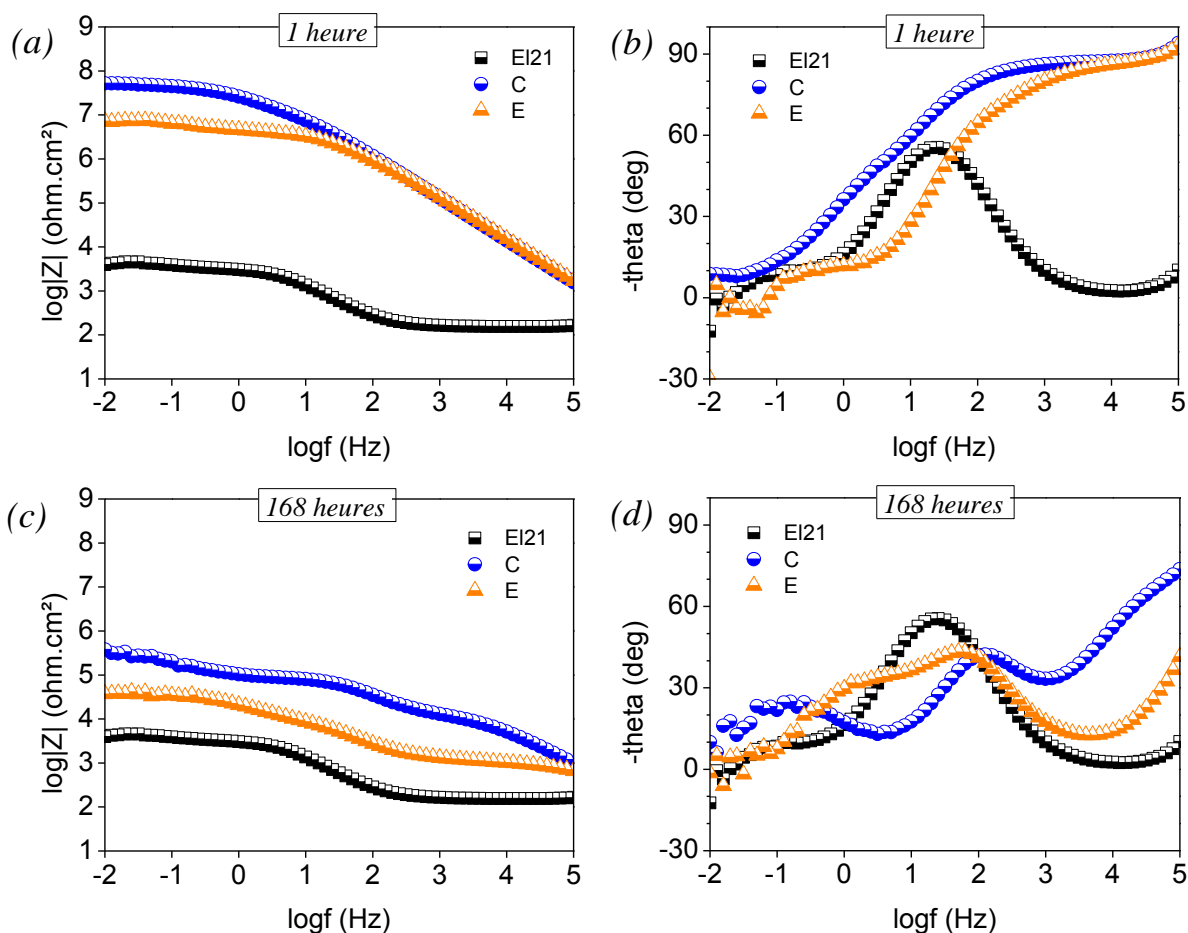


Figure 115. Représentations de Bode du module d'impédance et du déphasage des résultats obtenus par SIE des systèmes bicouche « C » et « E ». Spectres d'impédance après 1 h (a,b) et 168 h (c,d) d'immersion dans $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

4.3.3.4. Discussion

Nous avons pu constater que le traitement thermique appliqué au système bicouche n'entraîne pas de modifications sur l'épaisseur. L'épaisseur globale des systèmes bicouche « C » et « E » est équivalente. D'autre part, le relevé topographique et l'observation par MEB de la surface du dépôt montre un état de surface similaire entre ces deux systèmes de protection. Toutefois, le comportement en corrosion du système bicouche « E » est considérablement moins performant. Ceci pointe le fait que le traitement thermique des revêtements déposés par voie sol-gel est un paramètre crucial pour la consolidation des propriétés finales de ceux-ci. En particulier, l'étape de « polymérisation », effectuée à température plus élevée (110°C), permet d'accélérer la réticulation du réseau solide et de générer des liaisons chimiques supplémentaires au sein du réseau [145,176]. Le système ici présenté a exclu le traitement à haute température de la Couche 1, alors que pour le système bicouche « C », cette couche a subi deux montées en température qui peuvent lui avoir permis de consolider et de renforcer le réseau solide.

4.3.4. Bilan

Dans cette partie nous avons montré l'augmentation de l'épaisseur du revêtement base époxyde, grâce à la superposition de deux couches hybrides de même nature, la première ayant une fonction d'« inertage », et la deuxième de « nivellement ». Les épaisseurs de couche individuelle obtenues, sont identiques dans le cas du dépôt sur le substrat métallique, ou sur la surface revêtue du dépôt hybride. De plus, nous avons pu constater que les macro-défauts de recouvrement présents dans la couche d'inertage, ne sont plus visibles à la surface du dépôt de nivellement. Par contre, les imperfections provoquées par les protubérances du substrat ne sont que partiellement recouvertes.

Bien que ce dépôt bicouche présente toujours quelques défauts, les performances anticorrosives de celui-ci sont considérablement améliorées par rapport à celles du dépôt monocouche. Cependant, nous avons pu observer l'existence d'une épaisseur globale critique (environ 11 μm) qui définit l'efficacité du dépôt bicouche. Des épaisseurs globales inférieures à cette valeur, donnent des performances voisines de celles du dépôt « monocouche ». Il est donc important d'obtenir une épaisseur globale de dépôt hybride « bicouche » égale ou supérieure à 11 μm .

D'autre part, il existe une influence de l'épaisseur de la couche d'inertage sur les propriétés anticorrosives du système bicouche et nous avons démontré qu'une épaisseur supérieure à $\sim 5,5 \mu\text{m}$, entraîne la dégradation rapide des performances du système bicouche en milieu corrosif, comme nous avons pu l'observer dans le cas du système « D' ».

Enfin, les essais réalisés sur l'optimisation du temps de préparation du dépôt bicouche, ont montré que la durée du traitement thermique du dépôt bicouche est un paramètre influençant fortement les propriétés protectrices de celui-ci. Ici, l'application d'un traitement thermique complet entre chaque dépôt, c'est-à-dire, un séchage à 50°C pendant 2 h suivi d'une montée en température à 110°C pendant 3 h, est absolument nécessaire pour la consolidation du système « bicouche » et la garantie des performances finales.

Nous avons évoqué précédemment la haute réactivité du substrat de magnésium vis-à-vis du sol « base époxyde », et nous avons proposé l'incorporation d'une première couche hybride visant l'inertage partiel de la surface de magnésium. Dans la suite de l'étude, nous proposons une voie alternative de traitement de la surface du substrat : la conversion chimique par phosphatation. Cela est envisagé dans la perspective d'obtenir d'une part, une surface plus noble, et d'autre part d'augmenter les propriétés anticorrosives du système de protection à base époxyde.

4.4. Systèmes duplex

4.4.1. Système duplex : couche de conversion phosphatée + revêtement base époxyde « monocouche »

Dans les paragraphes précédents, nous avons montré l'intérêt d'un système hybride « bicouche », dans lequel la première couche permet un inertage partiel de la surface du magnésium avant le deuxième dépôt permettant l'épaississement et l'obtention d'un effet barrière important. Une autre démarche visant à rendre la surface de l'alliage moins réactive dans le sol consiste à développer à la surface de celui-ci une couche plus stable chimiquement par conversion chimique.

En se basant sur l'étude présentée au paragraphe §3.4.2, nous avons entrepris d'élaborer un système complexe de protection anticorrosion, constitué d'une couche de conversion phosphatée et d'un dépôt hybride produit par voie sol-gel. Ce système sera appelé « système duplex » (Figure 116).

4.4.1.1. Préparation des dépôts

L'élaboration du système duplex s'effectue suivant le protocole décrit sur la Figure 116. Les couches de conversion phosphatées ont été réalisées selon la procédure décrite au paragraphe §3.4.2 avec différentes concentrations de H_3PO_4 : 0,5, 1, 3 et $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, avec une durée de traitement de 2 minutes, suivie d'un rinçage par jet d'eau déminéralisée puis d'éthanol, et enfin un séchage à l'air.

Ensuite, une couche du dépôt hybride base époxyde a été appliquée sur la couche de conversion précédente, selon la procédure décrite au paragraphe §4.2.1. Un délai de 2 minutes est respecté avant le dépôt du film hybride par dip-coating, avec une vitesse de retrait de $200\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La viscosité et le pH du sol sont égales à $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ et à 4, respectivement (cf. §2.2.2).

Le protocole de préparation des systèmes duplex est schématisé sur la Figure 117. Au total, 4 systèmes duplex avec dépôt base époxyde monocouche ont été testés. La configuration de ces systèmes est listée dans le Tableau XXI.

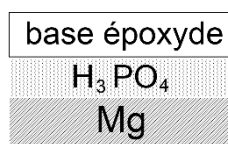


Figure 116. Représentation schématique du « système duplex », composé d'une couche de conversion phosphatée (traitement avec H_3PO_4) et d'un dépôt hybride base époxyde « monocouche ».

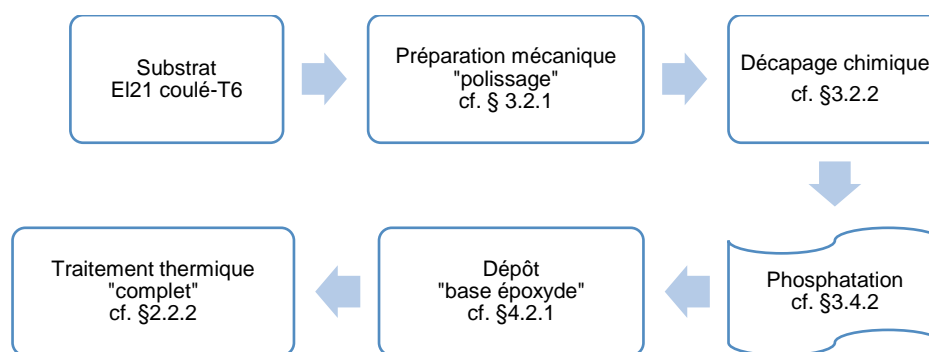


Figure 117. Protocole de préparation du « système duplex ».

Tableau XXI. Tableau regroupant la configuration des systèmes duplex avec dépôt hybride base époxyde « monocouche ».

Système duplex	Couche de conversion phosphatée			Dépôt hybride « base époxyde monocouche »
	H ₃ PO ₄ (g·L ⁻¹)	Temps d'immersion (min)	Epaisseur (µm)	
Duplex 0,5	0,5	2	1,0	pH = 4 viscosité ~15 mPa·s Vitesse de retrait : 200 mm·min ⁻¹
Duplex 1	1	2	1,7	
Duplex 3	3	2	3,1	
Duplex 10	10	2	5,3	

4.4.1.2. Caractérisations morphologiques

Tout d'abord, la surface des systèmes duplex a été observée par microscopie optique. La Figure 118 présente les micrographies obtenues pour le système appelé duplex10, métallisé à l'or (selon §2.5.2). Cette surface est représentative de l'ensemble des systèmes duplex.

Comme nous l'avons présenté précédemment (cf. §4.2.2), l'éclairage du microscope optique peut être basculé entre l'éclairage complet (a) et l'éclairage partiel (b), ce qui nous permet d'observer alternativement la surface du dépôt hybride ou celle de la couche de conversion située au-dessous. La surface du dépôt (a) très irrégulière, présente un grand nombre de défauts (points noirs). Le mode « d'éclairage partiel » du microscope (b), met en évidence la microstructure de la couche phosphatée sous-jacente. Si l'on compare les deux images, nous pouvons constater que les points noirs observés à la surface du dépôt (a) coïncident, comme nous l'avons déjà observé pour le revêtement monocouche, avec les zones où sont présents les composés riches en zirconium de l'alliage. Une flèche blanche repère la localisation d'un même point sur les deux images.

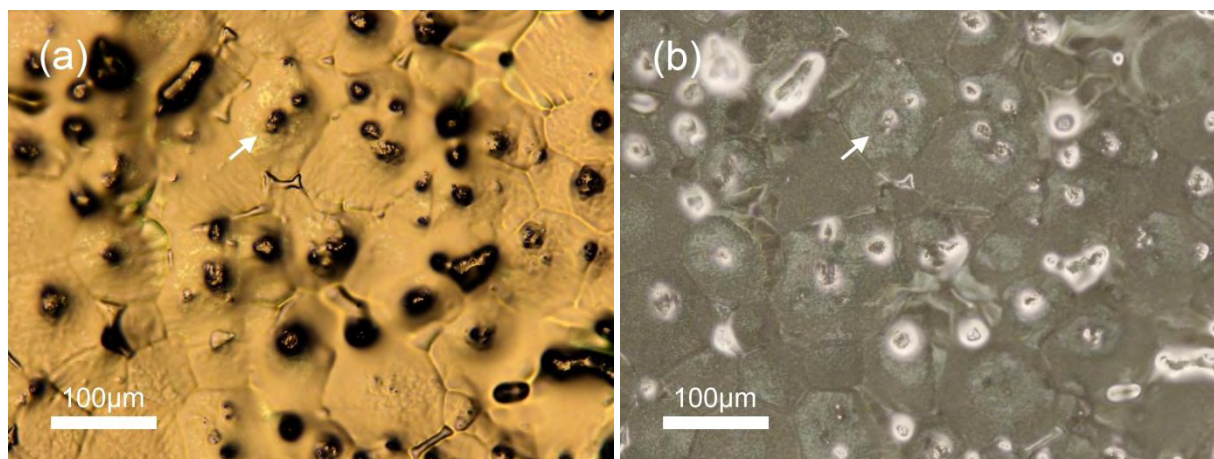


Figure 118. Observation par microscopie optique du système duplex10 métallisé à l'or par PVD. (a) surface du revêtement (éclairage complet) ; (b) surface du substrat de magnésium EI21 (éclairage partiel).

Une caractérisation par MEB a été également réalisée sur les systèmes « duplex ». A titre d'exemple, la Figure 119 montre la surface (a) et la coupe transversale (b) du système duplex10. Tout d'abord, le phénomène de transparence électronique nous permet d'identifier la microstructure du substrat de magnésium EI21 située au-dessous du dépôt hybride. Nous pouvons distinguer également la couche phosphatée à l'intérieur des grains, visible grâce aux fissures caractéristiques de cette couche.

La Figure 119b montre la section transversale du même échantillon observée par MEB en mode BSE. Sur la micrographie, nous pouvons distinguer le substrat gris-clair et un composé intermétallique de Nd (blanc), le dépôt hybride gris, avec à l'interface la couche de conversion phosphatée gris-clair, dont nous apercevons la fissuration régulière perpendiculairement à la surface.

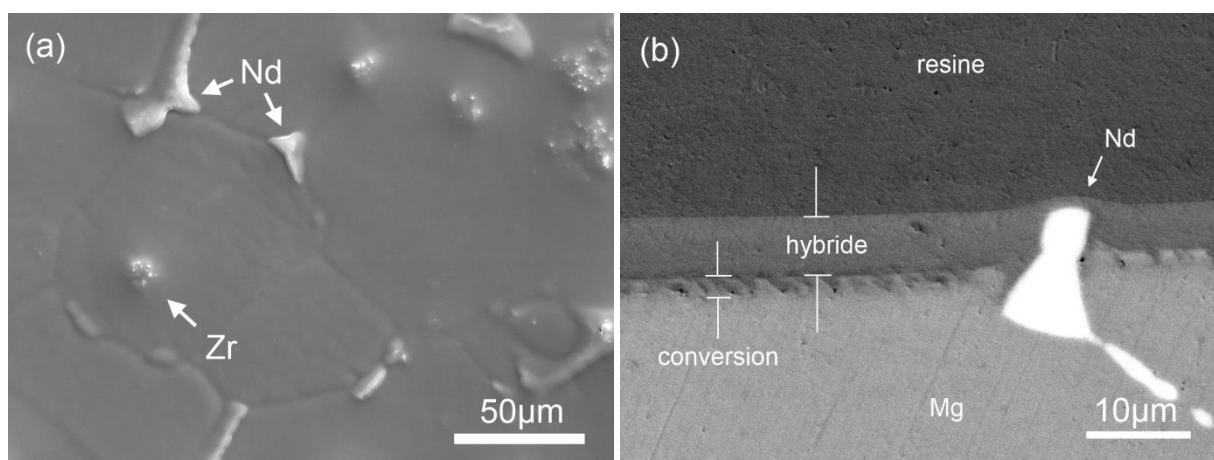


Figure 119. Observation par MEB de la surface de l'alliage de magnésium EI21 coulé-T6 revêtu du système « duplex10 ». (a) surface du dépôt ; (b) section transversale en mode BSE.

Notons que le revêtement « base époxyde » ne présente pas de phénomènes d'écaillage et qu'il montre une bonne interaction avec la couche de conversion phosphatée dont il pénètre les fissures. Le caractère nivelant du dépôt hybride permet également de recouvrir les irrégularités topographiques du substrat de magnésium EI21 et en particulier les précipités de néodyme. Ainsi, les relevés topographiques effectués sur ce revêtement ne montrent pas de différence avec ceux du dépôt base époxyde « monocouche ». Cependant nous pouvons constater dans ces zones, la faible épaisseur du revêtement hybride.

4.4.1.3. Comportement en corrosion

Des caractérisations électrochimiques ont été effectuées sur les différents systèmes duplex. En premier lieu, nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon des systèmes pendant l'immersion dans une solution corrosive contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (Figure 120). Nous pouvons constater que le potentiel des systèmes suit une évolution proche de celle du système base époxyde monocouche et ne montre pas d'évolution particulière liée à la présence de la couche de conversion phosphatée.

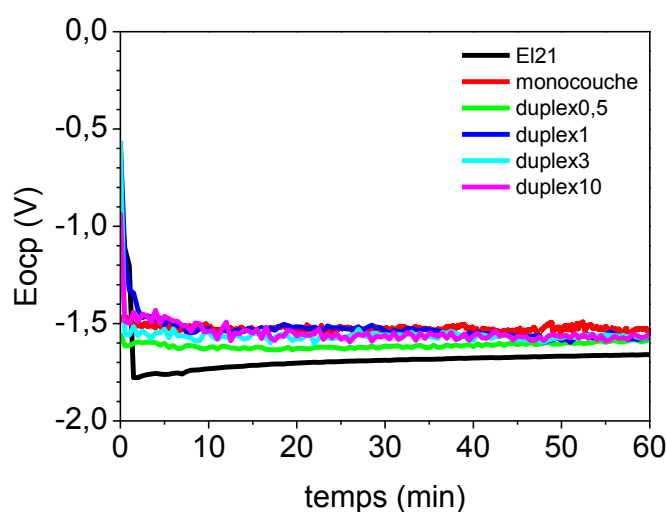


Figure 120. Evolution du potentiel d'abandon des systèmes « duplex » lors de l'immersion dans une solution contenant $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

Afin de faire une évaluation des caractéristiques électrochimiques des systèmes duplex, des analyses SIE ont été faites après une exposition prolongée en milieu corrosif. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 121, en représentation de Bode du module d'impédance et du déphasage, pour un temps d'immersion de 1 h (a,b) et 168 h (c,d).

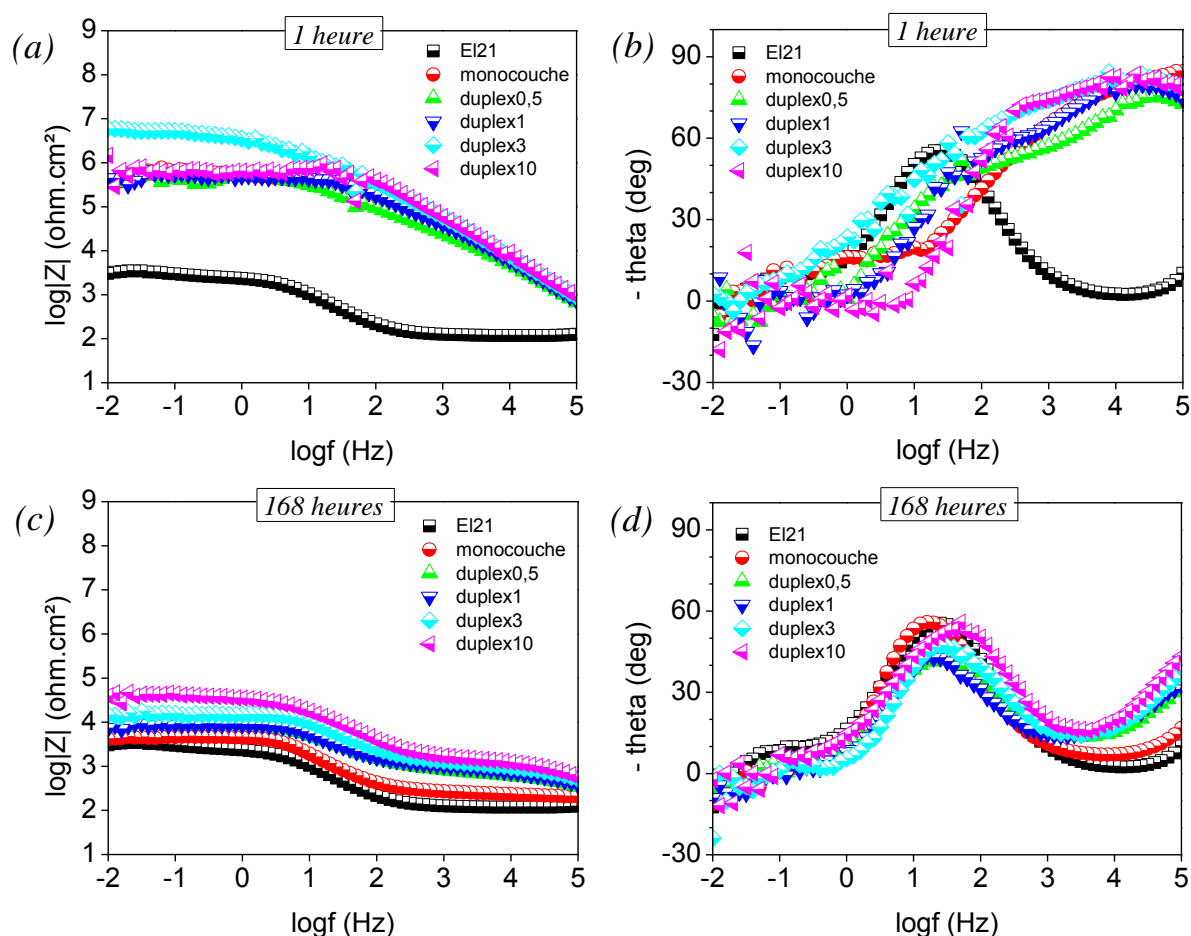


Figure 121. Représentations de Bode du module d'impédance et du déphasage des résultats obtenus par SIE des systèmes « duplex ». Spectres d'impédance après 1 h (a,b) et 168 h (c,d) d'immersion dans 0,05 mol·L⁻¹ de NaCl.

Nous pouvons constater qu'en début d'immersion (a) la valeur du module d'impédance pour tous les systèmes « duplex » est supérieure à celle du substrat nu, et équivalente à celle du revêtement « base époxyde monocouche ». De même, au niveau du déphasage, ils présentent tous une constante de temps à haute fréquence, caractéristique de l'effet barrière du revêtement. Ces valeurs sont plus importantes pour les systèmes qui comportent les couches de conversion les plus épaisses.

Après 168 h d'immersion, on notera que l'ensemble des systèmes présentent un module d'impédance plus faible (c), ainsi qu'une constante de temps à 100 kHz de faible intensité, caractéristique de la dégradation du dépôt protecteur par action de l'électrolyte. D'autre part le système comportant une couche de conversion épaisse (duplex10), montre les caractéristiques électrochimiques les plus élevées. De ce fait, nous nous intéressons plus particulièrement à ce système pour la suite de l'étude.

L'évolution du spectre d'impédance pour ce système au cours de l'immersion dans la solution corrosive est présentée sur la Figure 122. Des phénomènes typiques tels que la diminution du

module d'impédance (a), peuvent être identifiés simultanément avec la diminution de l'intensité du pic de déphasage associé au dépôt hybride (b), et l'apparition d'une deuxième constante de temps à moyenne fréquence.

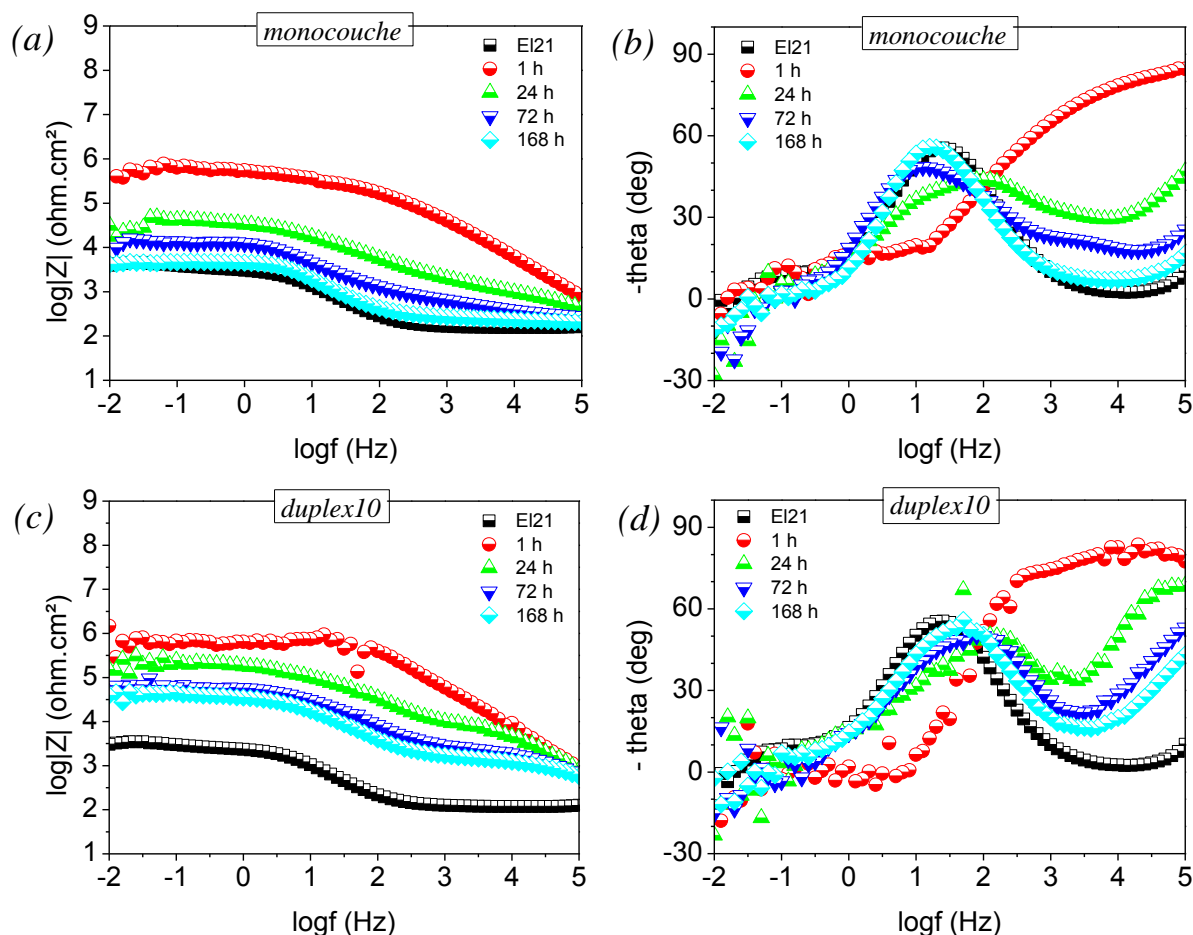


Figure 122. Caractérisation par SIE du système « duplex10 » (c,d). Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b). Comparaison avec celle du système base époxyde « monocouche » (a,b).

La Figure 122 présente également l'évolution du spectre d'impédance du dépôt base époxyde « monocouche » (c,d). Il est à noter qu'après 168 h d'immersion, la valeur du module d'impédance du dépôt base époxyde « monocouche » est équivalente à celle du substrat nu, alors que pour le système « duplex10 » elle est approximativement d'un ordre de grandeur supérieure. Nous pouvons observer aussi que ce dernier présente une constante de temps à haute fréquence d'une intensité plus élevée que celle associée au dépôt hybride « monocouche ». Ici, la présence de la couche phosphatée a une influence sur l'évolution des caractéristiques du revêtement hybride en immersion prolongée dans la solution corrosive.

Une caractérisation par MEB de la section transversale du système duplex10 à la fin du test de SIE (168 h d'immersion dans $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl) a été réalisée. La Figure 123 présente deux micrographies obtenues en mode BSE, à la limite entre une piqûre de corrosion et une zone recouverte par le revêtement « duplex10 ». Sur l'image, nous pouvons distinguer le substrat de magnésium (gris-clair), un composé de néodyme (blanc), le dépôt hybride « base époxyde » en monocouche (gris), la couche de conversion phosphatée (gris-clair), et les produits de corrosion (gris). Nous constatons qu'après formation de la piqûre, la corrosion se propage au-dessous de la couche de conversion parallèlement à la surface. Notons que la couche de conversion et le revêtement hybride restent intimement liés.

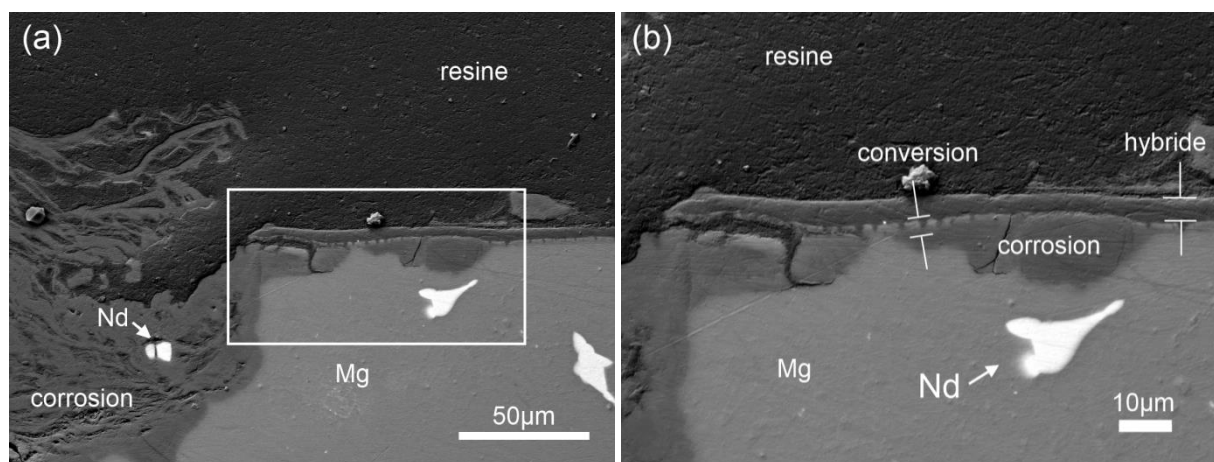


Figure 123. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (BSE-contraste chimique) du système « duplex10 » après 168 h d'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. (a) limite entre le revêtement et une piqûre de corrosion ; (b) corrosion développée au-dessous du revêtement.

4.4.1.4. Discussion

L'analyse par SIE montre que la résistance globale du système est plus élevée en présence des couches de conversion et qu'elle augmente avec l'épaisseur de celle-ci alors que l'effet sur le déphasage est peu apparent.

Nous avons pu confirmer que le revêtement hybride « base époxyde » possède un bon pouvoir couvrant puisqu'il pénètre les fissures caractéristiques de la couche de phosphatation. Les observations réalisées par MEB de la section transverse du système « duplex10 », après formation d'une piqûre, montrent que la couche de conversion est stable dans le milieu corrosif puisqu'elle est toujours présente alors que la corrosion progresse dans l'alliage.

A partir de ces résultats, nous nous sommes intéressés à un nouveau système duplex constitué d'une couche de conversion phosphatée et d'un dépôt base époxyde « bicouche ».

4.4.2. Système duplex : couche de conversion phosphatée + revêtement base époxyde « bicouche »

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la conversion chimique du substrat de magnésium par le biais d'un traitement de phosphatation, entraîne la formation d'une couche de composés chimiquement plus stables que le substrat métallique de magnésium et partiellement couvrante. La superposition d'un revêtement hybride déposé par voie sol-gel permet de pénétrer les fissures de la couche phosphatée et de niveler en partie les défauts présents au sein de celle-ci. Ce système appelé « duplex » montre des caractéristiques électrochimiques supérieures à celles du dépôt hybride déposé directement sur la surface métallique de magnésium. Cependant, celles-ci sont limitées après 168 h d'immersion.

Par ailleurs, nous avons montré au paragraphe précédent (cf. §4.3) qu'un système hybride en architecture « bicouche », présente des propriétés anticorrosion intéressantes même après exposition prolongée en environnement corrosif. En se basant sur ces résultats, nous proposons d'étudier ici un nouveau système duplex comportant un traitement de phosphatation du substrat et un dépôt hybride base époxyde en architecture « bicouche ». Ce système sera appelé « duplex/bicouche ».

4.4.2.1. Préparation des dépôts

Le revêtement « duplex/bicouche » (Figure 124) est réalisé selon le protocole décrit sur la Figure 125. Le substrat de magnésium El21 est d'abord traité selon la procédure de phosphatation décrite au paragraphe §3.4.2.1, avec une concentration d'acide phosphorique de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pendant 2 min. Ensuite, un dépôt hybride bicouche du type « C », d'environ $11 \mu\text{m}$ d'épaisseur (cf. §4.3.1, Tableau XV) est déposé sur le substrat.

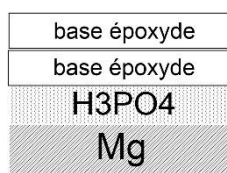


Figure 124. Représentation schématique du système duplex avec dépôt « base époxyde bicouche ».

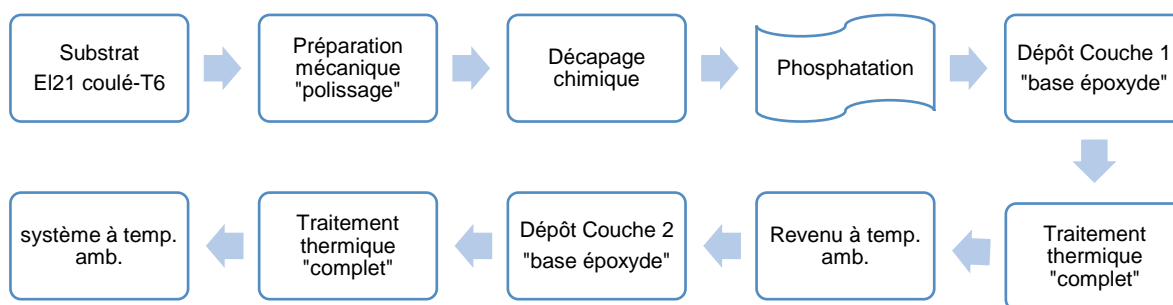


Figure 125. Protocole de préparation du système duplex avec dépôt hybride « base époxyde bicouche ».

4.4.2.2. Caractérisations morphologiques

Des observations par microscopie optique ont été réalisées sur le système « duplex/bicouche », métallisé à l'or selon la procédure décrite au paragraphe §2.5.2, sous éclairage « complet » (a) et « partiel » (b). Nous les comparons sur la Figure 126 au revêtement « duplex10 monocouche » déjà présenté (cf. §4.4.1) Comme nous l'avons expliqué précédemment (cf. §4.2.2), le changement d'angle d'incidence de la lumière nous permet de mettre en valeur soit la surface du dépôt hybride, soit la surface de la couche phosphatée et du substrat de magnésium sous-jacent. Nous constatons que pour le revêtement « duplex/bicouche », il apparaît des régions sombres, que nous associons à des défauts au sein du revêtement. Les défauts (taches noires) observés sur le revêtement « duplex/monocouche », ne sont plus émergents car recouverts de la deuxième couche d'hybride. Notons également que la transparence à la lumière du dépôt hybride nous permet d'observer la microstructure de la couche phosphatée et de l'alliage de magnésium sous-jacent.

En basculant l'éclairage vers un « éclairage partiel » (b), nous pouvons observer clairement la microstructure du substrat métallique. Il est également possible de distinguer des alignements à l'intérieur des grains, que nous pouvons attribuer aux fissures typiques de la couche de conversion phosphatée. Nous pouvons bien mettre en évidence la relation entre la présence des précipités intermétalliques riches en zirconium, la zone de réaction constituée de grain fins et à une certaine distance les alignements parallèles caractéristiques de la couche de conversion phosphatée.

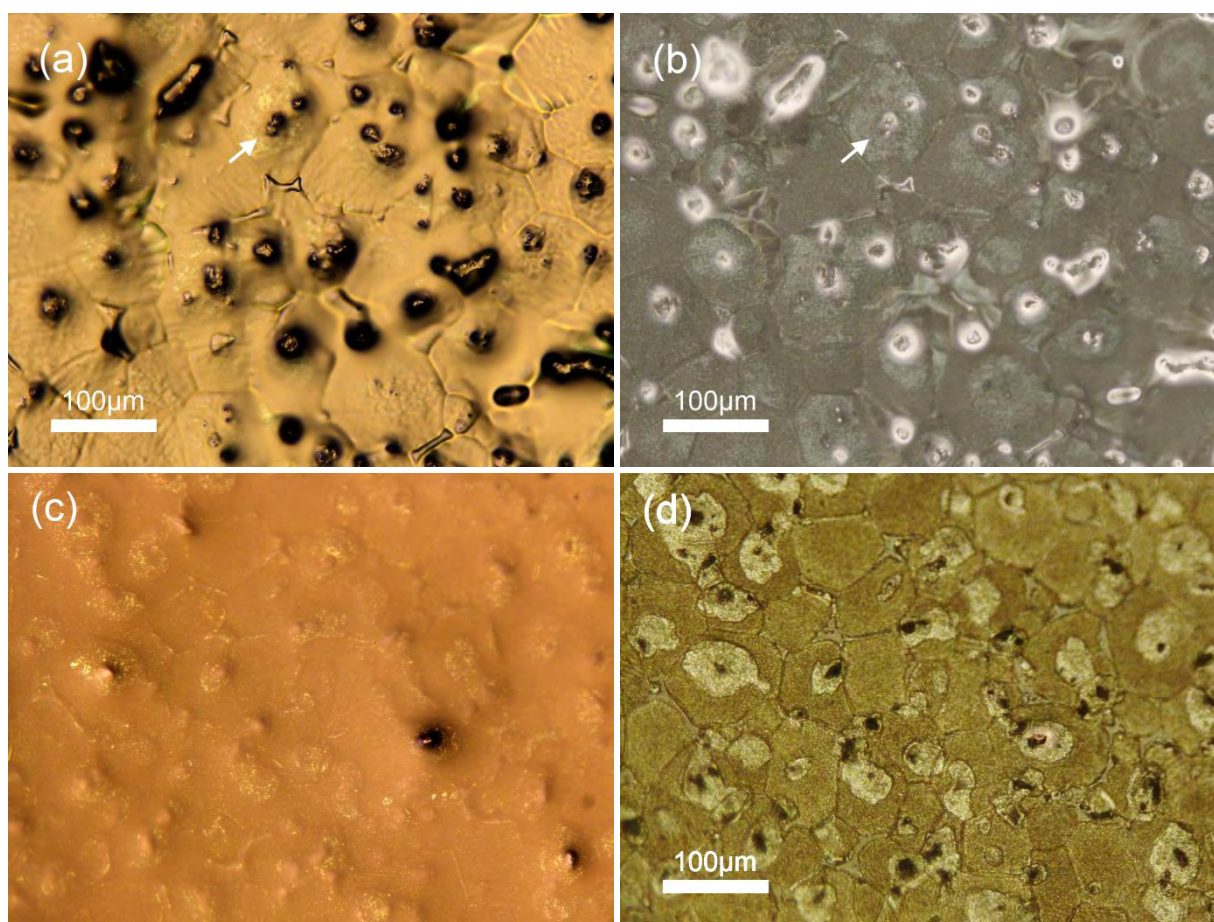


Figure 126. Observation par microscopie optique du système « duplex10/monocouche » (a,b) et « duplex10/bicouche » (c,d), sous éclairage complet (a,c) et éclairage partiel (b,d).

Des observations par MEB ont été réalisées sur le magnésium EI21 revêtu du système « duplex/bicouche » (Figure 127). L'observation de la surface montre que celle-ci ne présente plus les défauts qui apparaissaient sur les revêtements « bicouche » (cf. Figure 94, p. 154) et sur les revêtements « duplex/monocouche » (cf. Figure 119, p. 181). Le revêtement « duplex/bicouche » présenté ici montre donc des caractéristiques morphologiques de surface favorables à un meilleur effet barrière. La coupe transverse (b) nous permet de distinguer les différents éléments qui constituent le système de protection : la couche de conversion, et le double dépôt hybride « base époxyde ». Il est à noter que ce dernier recouvre bien les fissures et défauts de la couche de conversion, et nivelle la surface. L'épaisseur globale moyenne relevée à partir de cette image pour le dépôt hybride est de $10,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

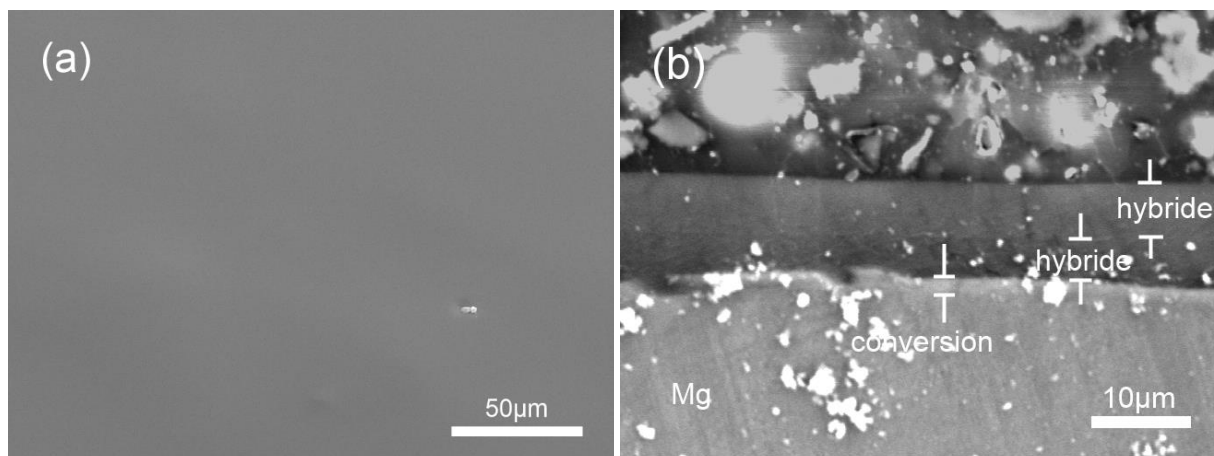


Figure 127. Observation par MEB du système « duplex/bicouche » : (a) surface ; (b) section transversale en mode BSE.

4.4.2.3. Comportement en corrosion

Des caractérisations électrochimiques ont été réalisées sur le système « duplex10/bicouche », afin d'évaluer son comportement en milieu corrosif chloruré ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl). En premier lieu, nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon du substrat de magnésium revêtu de ce système, pendant la première heure d'immersion dans la solution corrosive (Figure 128).

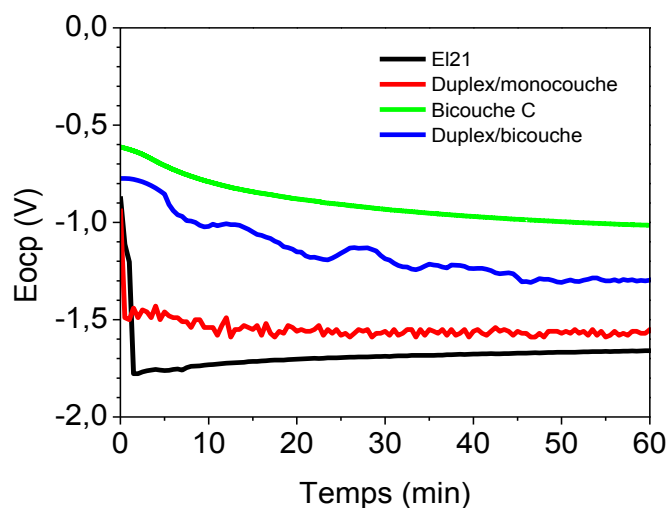


Figure 128. Evolution du potentiel d'abandon (E_{ocp}) du système « duplex10/bicouche » lors de l'immersion dans une solution à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

Nous pouvons constater que le potentiel pris par ce système de protection dans les premiers instants d'immersion évolue différemment de celui du substrat nu et du système recouvert d'un revêtement « duplex/monocouche ». Il n'apparaît pas de chute brutale dans les premières minutes et il reste plus noble pendant toute la durée du test (60 min). Malgré une diminution progressive du potentiel, celui-ci semble se stabiliser autour de -1,3 V après 45 min d'immersion. Il est à noter que

ce comportement est d'une allure similaire à celle montrée par les systèmes bicouche « C » présentés précédemment (cf. §4.3.1.3) mais avec un potentiel légèrement plus négatif.

Des analyses par SIE ont été réalisées lorsque ce système est immergé dans la solution corrosive. La Figure 129 montre les résultats ainsi obtenus en représentation de Bode du module d'impédance (a) et du déphasage (b). Nous pouvons observer qu'au début de l'immersion, les valeurs de résistance et de déphasage sont élevées. Toutefois, le contact avec l'électrolyte pendant les premières 24 h entraîne une diminution importante de ces caractéristiques électrochimiques, notamment de la résistance ohmique caractérisée par le module d'impédance à basse fréquence et de l'effet barrière caractérisé par l'intensité du déphasage à haute fréquence. Nous pouvons constater parallèlement à la réduction progressive de l'effet barrière du revêtement l'apparition à moyenne fréquence d'une constante de temps caractéristique de la couche de conversion présente à la surface de l'alliage.

SYSTEME « DUPLEX/BICOUCHE »

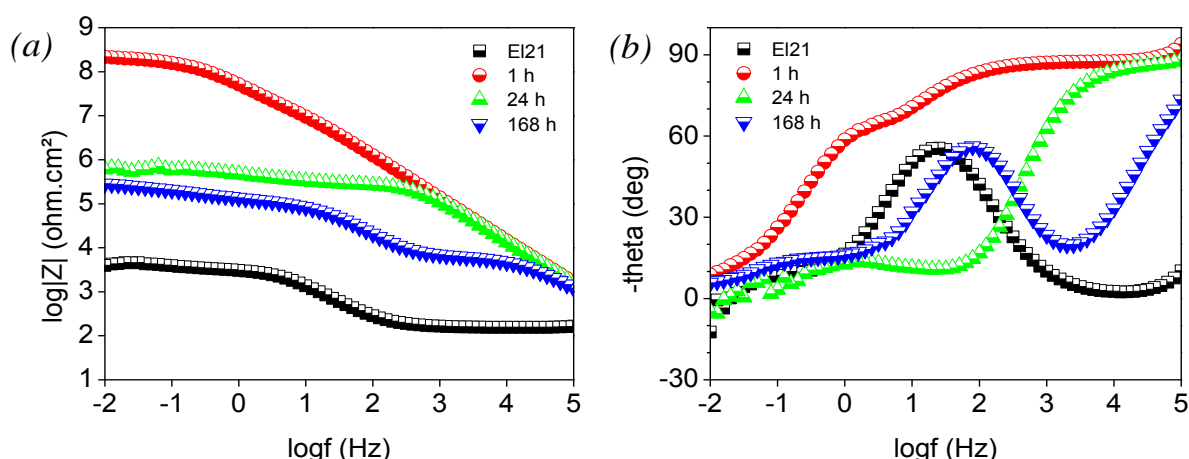


Figure 129. Caractérisation par SIE du système « duplex/bicouche ». Evolution du spectre d'impédance lors de l'immersion dans une solution corrosive à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Représentations de Bode du module d'impédance (a) et de l'angle de déphasage (b).

Etant donné que ce système de protection a été conçu sur la base de préparation des systèmes base époxyde « monocouche » et « bicouche », et « duplex/monocouche », il est intéressant de comparer les caractéristiques électrochimiques de ces systèmes de protection. La Figure 130 regroupe les résultats obtenus par SIE après 1 h et 168 h d'exposition au milieu corrosif (électrolyte à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl).

Le graphique de Bode du module d'impédance (a) nous permet d'observer qu'en début d'immersion, les valeurs de résistance des systèmes comportant un dépôt hybride « bicouche » et « duplex/bicouche » sont équivalentes, et supérieures à celle des systèmes « monocouche » et « duplex10 ». D'autre part, le diagramme de déphasage montre une constante de temps dans la

région de hautes fréquences (100 kHz), pour tous les systèmes de protection, et une autre à moyenne/basse fréquence pour le système « duplex/bicouche » (1 Hz). Ces phénomènes de déphasage sont respectivement associés à la capacitance du revêtement hybride et, dans le cas du système « duplex/bicouche », la constante à moyenne/basse fréquence à la couche poreuse constituée par la couche de conversion et les produits de corrosion formés à l'interface métal/hybride. L'intensité des pics de déphasage ($\sim -90^\circ$) à haute fréquence témoigne de la haute capacitance des revêtements hybrides.

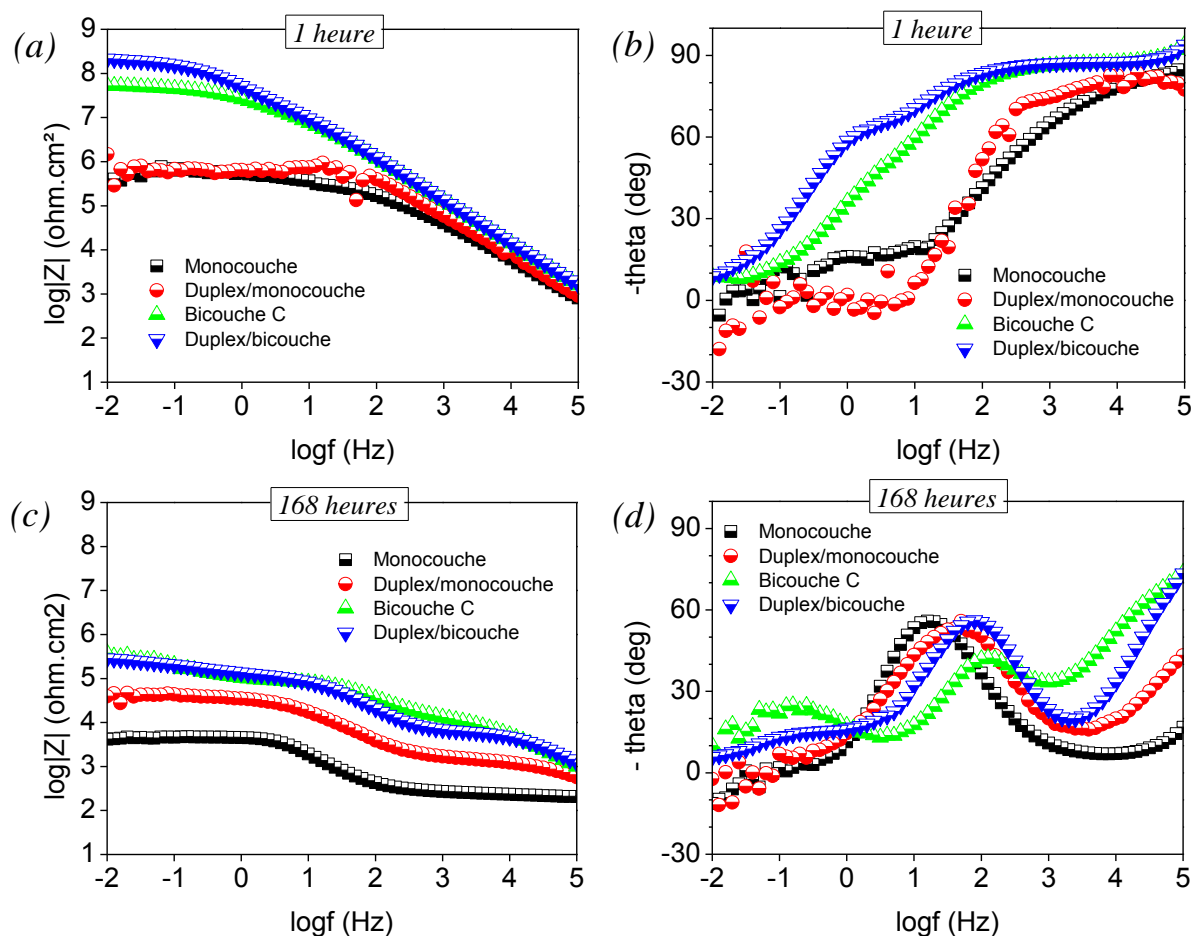


Figure 130. Représentations de Bode du module d'impédance et du déphasage des résultats obtenus par SIE des systèmes « monocouche », « bicouche », « duplex/monocouche » et « duplex/bicouche ». Spectres d'impédance après 1 h (a,b) et 168 h (c,d) d'immersion dans $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl.

Le tracé du module d'impédance (c) après immersion prolongée dans l'électrolyte (168 h), nous permet d'observer que la valeur des systèmes « duplex/bicouche » et « bicouche C » est équivalente. Cela signifie que pour un même dépôt hybride bicouche, la présence de la couche de conversion phosphatée n'entraîne pas de changement à la résistance globale du système. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les valeurs de résistance des systèmes de protection évoluent dans l'ordre suivant : **duplex/bicouche et bicouche C** > **duplex/monocouche** > **monocouche**.

Notons que dans le cas des revêtements comportant une seule couche hybride (duplex/monocouche et monocouche), la présence de la couche phosphatée augmente la résistance du système protecteur.

De plus, au niveau de l'angle de déphasage (d) la constante de temps à haute fréquence (100 kHz) associée à l'effet barrière du dépôt hybride est d'une intensité supérieure pour les systèmes « duplex/bicouche » et « bicouche C », suivi de celle du système « duplex/monocouche » et enfin le dépôt hybride « monocouche ». Dans tous les cas, une constante de temps à moyenne fréquence (20~100 Hz) est retrouvée pour l'ensemble des systèmes. La différence en intensité de cette dernière entre les systèmes « duplex/bicouche » et « bicouche C » peut être attribuée à la réponse en parallèle de la couche de conversion phosphatée et celle des produits de corrosion, qui pourraient coexister à l'interface métal/hybride sous la forme d'une couche de composition mixte.

4.4.2.4. Discussion

A partir des observations réalisées par microscopie optique et électronique, nous pouvons indiquer que ce système de protection duplex montre un état de surface plus homogène que celui du dépôt « bicouche C » présenté précédemment (cf. §4.3.1). Avec une épaisseur similaire (d'environ 11 μm), ces systèmes de protection sont constitués d'un double dépôt hybride qui permet de niveler et homogénéiser la surface du substrat.

Nous avons pu également constater que les caractéristiques électrochimiques du système « duplex/bicouche » sont similaires à celles du système « bicouche C ». Ici, malgré la présence de la couche de conversion, l'évolution du module d'impédance des deux systèmes au cours de l'immersion dans la solution corrosive conduit à l'obtention de valeurs équivalentes. Rappelons que les valeurs d'impédance obtenues pour la couche de conversion seule sont de l'ordre de grandeur de celle du substrat nu (cf. §3.4.2.4), et fortement inférieures à celles du dépôt hybride bicouche. De ce fait, la réponse résistive de la couche de conversion serait masquée par celle du revêtement hybride « bicouche ».

Une autre hypothèse pourrait être associée aux résultats montrés dans les paragraphes précédents, où la couche de conversion phosphatée améliore la résistance à la corrosion du système « duplex/monocouche » (cf. §4.4.1). Dans ce cas-là, la formation de produits de corrosion à l'interface métal/hybride serait plus importante que pour le système « duplex/bicouche », étant donné que l'épaisseur de la couche barrière hybride est plus épaisse pour ce dernier. Ces produits de corrosion coexisteraient avec la couche de conversion phosphatée, et conduiraient à l'augmentation globale de la résistance du système de protection « duplex/monocouche ».

4.4.3. Bilan

Cette partie concernant l'investigation des systèmes duplex, nous a permis de montrer que la couche de conversion phosphatée est entièrement recouverte par le dépôt hybride « monocouche ». Ce dernier recouvre la totalité de la couche de conversion, et pénètre les fissures de celle-ci. Cependant, les deux types de défauts morphologiques, déjà mis en évidence dans les dépôts monocouches, bien que diminués, apparaissent toujours, à savoir ceux de type morphologique (précipités de zirconium et de néodyme peu ou pas attaqués durant l'opération de décapage) et ceux liés à la réactivité des précipités intermétalliques riches en zirconium durant le dépôt du sol hybride. Malgré cela, après comparaison avec un dépôt hybride monocouche, nous avons montré une amélioration des caractéristiques électrochimiques du système duplex d'autant plus nette que l'épaisseur de la couche de conversion phosphatée augmente.

Toutefois, les investigations menées sur un système « duplex/bicouche », témoignent que la présence de la couche de conversion n'apporte pas de plus-value majeure au comportement anticorrosion et son évolution dans le temps, par rapport au système hybride « bicouche ». Ici, les améliorations apportées au système de protection sont plutôt à mettre au crédit du dépôt hybride « bicouche » proprement dit.

Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux de thèse a été de développer un système de protection anticorrosion pour alliages de magnésium, en vue du remplacement des procédés de traitements de conversion chimique et électrochimique à base de chrome hexavalent utilisés dans l'industrie aéronautique, notamment le mordantage. Dans ce but, nous avons choisi d'évaluer les potentialités du procédé sol-gel associé à la technique de trempage-retrait (dip-coating).

Ce procédé est de nos jours en cours de développement dans le cas des alliages de magnésium, et les procédures de prétraitement et traitement de surface pour ce type de métaux ne sont pas standardisés comme pour les aciers ou d'autres alliages légers (aluminium). Dans cette optique, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps (*étape 1*), à la définition d'un pré-traitement adapté à l'alliage d'étude : l'Elektron21. Celui-ci comprend une première phase de préparation de surface par voie mécanique puis par voie chimique. Dans un deuxième temps (*étape 2*), nous avons orienté notre étude vers la formation des couches de conversion chimique à base de cérium, et de phosphates, en vue de rendre le substrat métallique plus noble et de favoriser le dépôt subséquent d'autres revêtements. Compte tenu des résultats obtenus, dans une troisième partie (*étape 3*), nous avons focalisé notre travail sur l'étude de deux revêtements hybrides utilisés pour la protection d'autres substrats métalliques. Ici, nous avons tenté de les adapter au dépôt sur alliages de magnésium, par ajout soit d'un inhibiteur de corrosion, le cérium, soit par l'incorporation de groupes phosphonates. Ensuite, nous nous sommes orientés vers la mise en œuvre d'un revêtement couvrant et homogène, en augmentant l'épaisseur de celui-ci (*étape 4*) par superposition de deux dépôts de la même nature chimique. Enfin, nous avons proposé un système complexe de protection dit « duplex » (*étape 5*), comportant une couche de conversion chimique à base de phosphates et un revêtement hybride, ce dernier pouvant être en architecture monocouche ou bicouche.

Dans le cadre de ces 5 étapes, les résultats principaux sont indiqués ci-après.

Ces alliages de magnésium étant encore assez peu connus dans le milieu industriel, le premier enjeu de ce travail a donc été la caractérisation morphologique de l'alliage. Pour cela, une analyse microstructurale a été réalisée par MEB couplée à une analyse EDX, qui nous a permis de distinguer trois zones principales dans l'alliage. La première correspond aux grains de magnésium ; la deuxième est associée à des zones riches en néodyme localisées aux joints des grains, et la troisième est représentative des zones riches en zirconium qui s'agglomèrent à l'intérieur des grains.

Parallèlement, le développement d'un procédé de préparation de surface adapté au dépôt de revêtements issus de la voie sol-gel sur ces substrats a été nécessaire. Tout d'abord, les échantillons d'alliage Elektron21 ont été préparés mécaniquement par polissage afin d'obtenir un état de surface reproductible avant tout traitement chimique. Ensuite, un prétraitement chimique a été étudié afin

de mettre le substrat à nu et enlever les corps gras, oxydes et autres impuretés retrouvées en surface du métal. Le traitement choisi est un décapage chimique avec de l' HNO_3 , pour lequel nous avons pu observer une augmentation de la rugosité de la surface avec la concentration de l'acide jusqu'à $130 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pour un temps de 2 minutes de traitement. Ici, une gamme de concentrations entre 20 et $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ permet de mettre au même niveau les grains de magnésium et les zones riches en néodyme. Nous avons pu noter cependant que dans des zones, où sont présents des agglomérats riches en zirconium, la surface est peu attaquée et reste toujours en relief par rapport au reste de la surface du substrat. Le procédé adopté pour la préparation du substrat dans la suite de l'étude a été donc un polissage mécanique au papier abrasif grade #1200, suivi d'un décapage chimique dans $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d' HNO_3 pendant 2 minutes.

Une autre partie de l'étude a consisté en la caractérisation électrochimique de l'alliage en milieu corrosif chloruré ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl). Les mesures du potentiel en circuit ouvert lors de l'immersion dans l'électrolyte nous montrent un potentiel d'abandon qui augmente rapidement pendant la première heure d'immersion, et qui est associé au développement de la couche passive de l'alliage. De plus, les caractérisations réalisées par SIE montrent d'une part le caractère résistif de la couche, qui protège partiellement le substrat métallique de la corrosion ultérieure, et d'autre part le caractère capacitif qui est attribué à l'effet de barrière physique entre le substrat métallique et le milieu environnant. Puisque les valeurs d'impédance obtenues entre 1 et 168 heures d'immersion sont équivalentes, nous avons conclu que la couche passive atteint un plateau de stabilité à partir de la première heure d'immersion.

Nous nous sommes intéressés ensuite à l'élaboration de couches de conversion chimique à base de cérium, par immersion de l'alliage dans des solutions à différents teneurs en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Les mesures de potentiel en circuit ouvert réalisées durant l'immersion de l'alliage dans les solutions montrent bien un ennoblissement accru de la surface avec le temps d'immersion et avec la concentration en nitrate de cérium. Par contre, la microstructure poreuse et fissurée, peu adhérente au substrat métallique et la formation d'excroissances qui se forment depuis le substrat de l'alliage E121, limitent la possibilité d'utiliser ce type de couches de conversion chimique.

En parallèle, nous avons étudié la formation de couches de conversion chimique à base de phosphates, en traitant l'alliage E121 dans des solutions d'acide phosphorique à différentes concentrations. Nous avons pu observer que l'épaisseur de la couche et la fissuration augmentent avec la concentration d'acide phosphorique, mais que néanmoins ce type de couches de conversion n'apporte ni un effet barrière ni une protection efficace contre la corrosion du substrat de magnésium, comme nous l'avons montré par les analyses de SIE.

Compte tenu de ces résultats, deux protocoles de préparation de revêtements hybrides développés au CIRIMAT pour la protection contre la corrosion d'alliages de zinc, d'aluminium et d'aciers, ont été adaptés à l'alliage de magnésium Elektron21 coulé-T6. Le premier correspond à un revêtement « base méthacrylate » et l'autre à « base époxyde ». Nous avons pu discriminer les performances de ces revêtements par les analyses électrochimiques, qui montrent que l'effet barrière et la résistance du revêtement « base époxyde » sont largement supérieurs à ceux du dépôt « base méthacrylate ». Ce dernier en particulier présente une morphologie fissurée accompagnée d'une faible épaisseur ($\sim 1 \mu\text{m}$). Quant au dépôt « base époxyde monocouche », une épaisseur d'environ $5,5 \mu\text{m}$ a été relevée, mais il n'est pas totalement exempt d'imperfections telles que des macro-défauts de recouvrement et des protubérances.

Dans les deux cas, nous avons tenté d'améliorer les performances du revêtement hybride par incorporation d'un inhibiteur de corrosion, le $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cela a été réalisé avec succès au CIRIMAT pour la protection d'autres substrats métalliques, avec des résultats intéressants et prometteurs. Il est à noter cependant que dans le cas des présents travaux, seul le dépôt « base époxyde » a montré une amélioration au niveau de l'effet barrière et de la résistance. Ici, nous avons mis en évidence que l'ajout de l'inhibiteur de corrosion permet cette augmentation des propriétés pour des concentrations inférieures ou égales à $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, et qu'au-delà de cette concentration et jusqu'à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, les caractéristiques protectrices du dépôt sont dégradées. Il est à noter également qu'à cette concentration en cérium, la présence d'excroissances similaires à celles observées lors de la formation de couches de conversion chimique à base de cérium est visible à la surface des substrats revêtus par chacun des dépôts hybrides. Ici, les excroissances émergent depuis le substrat et vers l'extérieur en soulevant une partie du revêtement hybride.

Une autre étude a consisté à l'incorporation dans les sols de groupes fonctionnels « phosphonates » destinés à augmenter la résistance à la corrosion des dépôts hybrides et l'adhésion au substrat métallique. Pour ce faire, un alcoxyde phosphonaté, le 2-(diéthylphosphatoéthyl)-triéthoxysilane (PHS), a été ajouté aux formulations « base méthacrylate » et « base époxyde », à des rapports molaires PHS:TEOS et PHS:GPTMS différents. Ici, seul le dépôt « base méthacrylate » a montré une amélioration de l'effet barrière et de la résistance pour des rapports molaires PHS:TEOS égaux à 1:3 et 1:4, mais qui est visible uniquement durant la première heure d'immersion dans la solution corrosive. Dans le cas du revêtement « base époxyde », aucune amélioration n'a été constatée.

Compte tenu du fait que les modifications apportées aux revêtements par ajout de composants à fonctions spécifiques entraînent peu ou pas d'améliorations sur les performances des dépôts, nous nous sommes donc focalisés sur l'amélioration de l'homogénéité et de l'effet barrière. De ce fait, le

revêtement « base époxyde » a été choisi pour l'élaboration d'un système hybride « bicouche », en raison de son épaisseur importante, et des caractéristiques de résistance supérieures à celles du dépôt « base méthacrylate ». Il est intéressant de souligner le fait de pouvoir obtenir des épaisseurs de couche similaires lorsqu'on dépose le revêtement hybride aussi bien sur le substrat métallique, que sur une surface recouverte du même dépôt hybride, comme nous avons pu le constater pour les systèmes hybrides « bicouche ». D'autre part, nous avons observé que pour une première couche dite d'« inertage » d'épaisseur similaire, il existe une épaisseur globale critique (11 μm), en dessous de laquelle les performances sont voisines de celles du dépôt « base époxyde monocouche ». Pour des épaisseurs globales égales ou supérieures à 11 μm , la morphologie et les performances électrochimiques du système bicouche sont nettement supérieures à celles du dépôt en architecture « monocouche ».

Des paramètres tels que l'épaisseur de la couche d'inertage ou le traitement thermique intermédiaire, ont une influence significative sur les propriétés finales du système hybride. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la première couche déposée (couche d'inertage), le système perd rapidement ses propriétés de résistance et de barrière physique, comme nous avons pu le constater pour le système hybride bicouche « D' ». Nous pouvons en conclure que les meilleures performances anticorrosion sont obtenues pour une épaisseur de couche d'inertage égale ou inférieure à $\sim 5 \mu\text{m}$. Par ailleurs, la remontée en température à 110°C lors du traitement thermique de la couche d'inertage semble également avoir un effet marquant sur les propriétés finales du système bicouche. Nous avons montré que le système bicouche « E », pour lequel cette étape a été supprimée et qui présente une épaisseur globale équivalente au dépôt bicouche « C », présente des performances considérablement inférieures à celles d'un revêtement ayant suivi un traitement thermique complet. Des phénomènes tels que la réticulation et la condensation du réseau solide du dépôt hybride sont à l'origine de ces différences de performances. Il est donc impératif de réaliser un traitement thermique intermédiaire « complet » entre chaque dépôt hybride réalisé.

En dernière partie de ce travail, nous avons entrepris d'élaborer des systèmes de protection comportant une couche de conversion chimique phosphatée, présentée dans le chapitre 3, et un revêtement hybride « base époxyde ». Ce système, appelé ici « duplex », a été préparé dans le but d'accroître les performances du revêtement hybride en ajoutant une couche de composés chimiquement stables, et qui pourrait également servir comme base d'accroche, comme il est couramment réalisé pour des dépôts organiques. Il est à noter que les dépôts hybrides recouvrent bien la surface de la couche phosphatée, et s'incorporent même dans les fissures de celle-ci. Nous avons pu montrer un incrément des performances du système « duplex » avec l'épaisseur de la couche phosphatée. Les résultats obtenus par SIE présentent une meilleure résistance et effet

barrière lorsque la couche phosphatée présente une épaisseur équivalente à 5 µm. Comparé au revêtement « base époxyde monocouche », le système duplex présente une meilleure résistance à la corrosion que celui-ci.

Les résultats obtenus avec le système « duplex » nous ont encouragés à mettre en œuvre un système constitué d'une couche de conversion chimique phosphatée et d'un dépôt hybride « bicouche ». Pour cela, nous avons préparé une couche de conversion d'épaisseur 5 µm, sur laquelle nous avons déposé un revêtement base époxyde bicouche du type « C ». De manière similaire aux essais précédents, nous avons caractérisé par SIE ce système « duplex/bicouche », mais il a été noté peu de différence significative par rapport au système bicouche « C » seul. Cela indique donc que l'effet protecteur majeur est apporté par le dépôt hybride dans le cas d'un revêtement architecturé bicouche, alors que pour un dépôt hybride en monocouche, la présence de la couche de conversion phosphatée est visiblement à l'origine d'une différence importante par rapport au dépôt base époxyde en monocouche seul.

L'ensemble des travaux réalisés durant cette investigation nous a donc permis d'obtenir des résultats prometteurs, notamment pour les systèmes hybrides « bicouche » d'épaisseur égale ou supérieure à 11 µm, pour lesquels nous avons obtenu les meilleures performances anticorrosion. Il serait intéressant d'essayer pour la suite d'exposer au brouillard salin des éprouvettes normalisées revêtues (norme ASTM B 117), afin d'évaluer les durées de vie des revêtements hybrides « bicouche » selon ce test de corrosion accélérée couramment utilisé dans l'industrie aéronautique. Par ailleurs, le système « duplex » a montré une légère amélioration de la résistance du revêtement « base époxyde monocouche » qui, bien qu'inférieure à celle des systèmes « bicouche », pourrait ouvrir la voie à l'exploration d'autres systèmes duplex de morphologie ou composition chimique différentes.

Une perspective de ce travail serait de formuler des nouvelles solutions de conversion chimique, afin d'obtenir un meilleur compromis de résistance à la corrosion pour les systèmes « duplex ». Le recouvrement de couches anodiques semble également intéressant, à savoir des couches anodiques élaborées récemment au CIRIMAT sur l'alliage Elektron21 [234], dans le cadre d'une autre thèse de ce projet CARAIBE.

La réactivité du substrat de magnésium avec le sol précurseur reste toujours un problème car il pourrait générer la formation de défauts à l'interface métal/hybride. Il serait également intéressant d'étudier des formulations sol-gel stables à des valeurs de pH proches ou supérieures à 7, de façon à limiter la dissolution du métal dans le sol. Une dernière proposition en perspective serait de

travailler sur l'élaboration de revêtements hybrides par dépôt électrophorétique, qui permet de revêtir des pièces de forme complexe.

Références bibliographiques

- [1] M. Colombié, *Matériaux Métalliques*, 2e édition, DUNOD, 2008.
- [2] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [3] G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo, G. Ceraolo, About some corrosion mechanisms of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*. 47 (2005) 2173–2184.
- [4] W. Liu, F. Cao, L. Chang, Z. Zhang, J. Zhang, effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy, *Corrosion Science*. 51 (2009) 1334–1343.
- [5] M. Sun, M.A. Easton, D. St John, G. Wu, T.B. Abbott, W.J. Ding, Grain refinement of magnesium alloys by Mg-Zr master alloys the role of alloy chemistry and Zr particle number density, *Advanced Engineering Materials*. 15 (2013) 373–378.
- [6] Z.M. Li, A.A. Luo, Q.G. Wang, L.M. Peng, P.H. Fu, G.H. Wu, effects of grain size and heat treatment on the tensile properties of Mg 3Nd 0,2Zn magnesium alloys, *Materials Science and Engineering A*. 564 (2013) 450–460.
- [7] P. Lyon, I. Syed, S. Heaney, *Elektron 21 - An aerospace magnesium alloy for sand cast and investment cast applications*, Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications. (2006) 20.
- [8] Magnesium Elektron Limited, *Elektron 21 Datasheet 455*, *Elektron 21 Datasheet 455*. (2006).
- [9] ASM Aerospace Specification Metals Inc., *ASM Material Data Sheet*, <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T4>. (2010).
- [10] SAE Aerospace, *Aerospace Material Specification - AMS 4429 - Magnesium alloy castings, sand. Solution and precipitation heat treated*, (2004).
- [11] Magnesium Elektron Limited, *Machining of Magnesium*, Datasheet 254 Web. (2006).
- [12] Jacques Leconte, *Tuyauteries - Protection contre la corrosion*, *Techniques de L'ingénieur*. a830 (1981).
- [13] Jacques Marcel Defranoux, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, *Techniques de L'ingénieur*. m150 (1974).
- [14] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion*, PPUR Presses Polytechniques - INSA Lyon, 2004.
- [15] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, corrosion behaviour of magnesium aluminium alloys in 3.5 wt% NaCl, *Corrosion Science*. 50 (2008) 823.
- [16] R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou, studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Journal of Applied Electrochemistry*. 30 (2000) 865–874.
- [17] R. Winston Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control - An introduction to corrosion science and engineering*, Wiley Interscience, 2008.
- [18] S.V. Lamaka, O.V. Karavai, A.C. Bastos, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Monitoring local spatial distribution of Mg²⁺, pH and ionic currents, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 259–262.
- [19] M. Pourbaix, Diagramme d'équilibres tension-pH du système magnésium-eau, à 25°C., *Atlas D'équilibres Electrochimiques*. (1963) 139–145.
- [20] J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium, *Corrosion Science*. 39 (1997) 1397–1414.
- [21] G. Baril, N. Pebere, the corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Science*. 43 (2001) 471.
- [22] G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy, *Corrosion Science*. 51 (2009) 1789.
- [23] F. Zucchi, V. Grassi, C. Monticelli, G. Trabaneli, Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements, *Journal of Applied Electrochemistry*. 36 (2006) 195–204.
- [24] E.N. El Sawy, H.A. El-Sayed, H.A. El Shayeb, corrosion of mg AS31 and AZ91 alloys in nitrate solutions, *Journal of Alloys and Compounds*. 492 (2010) 69.
- [25] Y. Tian, L. Yang, Y. Li, Y. Wei, L. Hou, Y. Li, et al., corrosion behaviour of die cast AZ91D magnesium alloys in sodium sulphate solutions with different pH values, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 21 (2011) 912.

- [26] L. Yang, Y. Wei, L. Hou, D. Zhang, corrosion behaviour of die cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions, *Corrosion Science*. 52 (2010) 345.
- [27] X. Zhang, K. Zhang, X. Deng, H. Li, Y. Li, M. Ma, et al., Corrosion behavior of Mg Y alloy in NaCl aqueous solution, *Progress in Natural Science: Materials International*. 22 (2012) 169–174.
- [28] E. Slavcheva, G. Petkova, P. Andreev, inhibition of corrosion of AZ31 mg alloy in ethylene glycol solution in presence of chloride anions, *Materials and Corrosion*. 56 (2005) 83.
- [29] H.B. Lu, Y. Hu, M.H. Gu, S.C. Tang, H.M. Lu, X.K. Meng, synthesis and characterization of silica acrylic epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel, *Surface & Coatings Technology*. 204 (2009) 91–98.
- [30] A.A. Ghoneim, A.M. Fekry, M.A. Ameer, electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in hanks solution, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 6028.
- [31] G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, J. Nairn, the anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions, *Corrosion Science*. 39 (1997) 1981.
- [32] Q. Wang, Y. Liu, S. Fang, Y. Song, D. Zhang, L. Zhang, et al., Evaluating the improvement of corrosion residual strength by adding 1.0 wt.% yttrium into an AZ91D magnesium alloy, *Materials Characterization*. 61 (2010) 674–682.
- [33] R.G. Hu, S. Zhang, J.F. Bu, C.J. Lin, G.L. Song, recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Progress in Organic Coatings*. 73 (2012) 129.
- [34] U.C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, influence of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of Mg alloy AZ31 sheet, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2544–2556.
- [35] R. Arrabal, A. Pardo, M.C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, K. Paucar, et al., effect of Nd on the corrosion behavior of AM50 and Az91D magnesium alloys in 3.5wt.% NaCl solution, *Corrosion Science*. 55 (2012) 301.
- [36] J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko, Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys, *Journal of the Electrochemical Society*. 144 (1997) 461–466.
- [37] G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, Corrosion behaviour of AZ21 AZ501 and AZ91 in sodium chloride, *Corrosion Science*. 40 (1998) 1769–1791.
- [38] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D, *Corrosion Science*. 41 (1999) 249–273.
- [39] A.A. Luo, A.K. Sachdev, development of a new wrought magnesium aluminium manganese alloy AM30, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 38A (2007) 1184–1192.
- [40] G. Ben-Hamu, K.S. Shin, S. Cohen, The relation between microstructure and corrosion behavior of Mg-Y-RE-Zr alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 431 (2007) 269–276.
- [41] J.W. Chang, P.H. Fu, X.W. Guo, L.M. Peng, W.J. Ding, the effects of heat treatment and zirconium on the corrosion behaviour of Mg 3 Nd 0.2 Zn 0.4 Zr wt% alloy, *Corrosion Science*. 49 (2007) 2612.
- [42] Q. Li, Q. Wang, Y. Wang, X. Zeng, W. Ding, effect of Nd and Y addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg Zn Zr alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 427 (2007) 115–123.
- [43] G. Pettersen, H. Westengen, R. Hoier, O. Lohne, microstructure of a pressure die cast magnesium 4wt% aluminium alloy modified with rare earth additions, *Materials Science and Engineering A*. 207 (1996) 115.
- [44] L.L. Rokhlin, T.V. Dobatkina, I.E. Tarytina, V.N. Timofeev, E.E. Balakhchi, Peculiarities of the phase relations in Mg rich alloys of the Mg Nd Y system, *Journal of Alloys and Compounds*. 367 (2004) 17–19.
- [45] T. Zhang, G. Meng, Y. Shao, Z. Cui, F. Wang, corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy Part II effect of rare earth element neodymium on the corrosion behavior of extruded alloy, *Corrosion Science*. (2011) 2934.
- [46] X. Guo, J. Chang, S. He, W. Ding, X. Wang, Investigation of corrosion behaviors of Mg 6Gd 3Y 0.4Zr alloy in NaCl aqueous solutions, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 2570–2579.
- [47] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, et al., corrosion behaviour of AZ91D and AM50 magnesium alloys with Nd and Gd additions in humid environments, *Corrosion Science*. 55 (2012) 351–362.
- [48] J. Zhang, J. Wang, D. Zhang, Z. Tian, X. Niu, D. Tang, et al., Effect of Nd on the microstructure mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg-4Al based alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 464 (2008) 556–564.

- [49] Y.L. Song, Y.H. Liu, S.R. Yu, X.Y. Zhu, S.H. Wang, effect of neodymium on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 4435–4440.
- [50] Z. Xuehua, H. Yuanwei, W. Zhongling, C. Qiurong, G. Fuxing, Improvement of corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by holmium addition, *Corrosion Science*. 48 (2006) 4223–4233.
- [51] Y. Fan, G. Wu, C. Zhai, Influence of cerium on the microstructure mechanical and corrosion resistance of magnesium alloy, *Materials Science and Engineering A*. 433 (2006) 208–215.
- [52] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, M. Kawakami, improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements, *Electrochimica Acta*. 53 (2007) 117.
- [53] J.E. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*. 336 (2002) 88–113.
- [54] A. Kielbus, Corrosion resistance of Elektron 21 magnesium alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 22 (2007) 29–32.
- [55] M. B. Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, A. Atrens, P. Lyon, stress corrosion cracking of rare-earth containing Mg alloys ZE41, QE22 and Elektron 21 (EV31A) compared with AZ80, *Materials Science and Engineering A*. 480 (2008) 529.
- [56] B.S. Padekar, R.K. Singh Raman, V.S. Raja, L. Paul, stress corrosion cracking of a recent rare-earth containing magnesium alloy EV31A and a common Al containing alloy AZ91E, *Corrosion Science*. 71 (2013) 1–9.
- [57] V. Barranco, N. Carmona, J.C. Galvan, M. Grobelny, L. Kwiatkowsky, M.A. Villegas, electrochemical study of tailored solgel thin films as pretreatment prior to organic coating for AZ91 Mg alloy, *Progress in Organic Coatings*. 68 (2010) 347.
- [58] U.C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, effects of organic acid pickling on the corrosion resistance of Mg alloy AZ31 sheet, *Corrosion Science*. 52 (2010) 2143–2154.
- [59] K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini, effect of HCl pre treatment on corrosion resistance of cerium based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys, *Corrosion Science*. 47 (2005) 989.
- [60] A.K. Sharma, R.U. Rani, K. Giri, Studies on anodization of magnesium alloy for thermal control applications, *Metal Finishing*. 95 (1997) 43–51.
- [61] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments, *Advanced Engineering Materials*. 8 (2006) 511.
- [62] H. Karimzadeh, Salt spray performance of HAE, Dow 17 and Tagnite coatings, *Magnesium Elektron Limited*. MR10/DATA/270 (1996).
- [63] T. Lei, C. Ouyang, W. Tang, L. Li, L. Zhou, Preparation of MgO coatings on magnesium alloys for corrosion protection, *Surface & Coatings Technology*. 204 (2010) 3798.
- [64] S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard, Formation, structure and composition of anodic films on AM60 Mg alloy obtained by DC plasma anodising, *Corrosion Science*. 47 (2005) 1429.
- [65] Z. Shi, G. Song, A. Atrens, influence of the β phase on the corrosion performance of anodised coatings on magnesium aluminium alloys, *Corrosion Science*. 47 (2005) 2760.
- [66] Z. Shi, G. Song, A. Atrens, Influence of anodising current on the corrosion resistance of anodised AZ91D Mg alloy, *Corrosion Science*. 48 (2006) 1939.
- [67] D. Hawke, D.L. Albright, phosphate-permanganate conversion coating for magnesium, *Metal Finishing*. 93 (1995) 34.
- [68] T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, electrochemical study on the corrosion resistance of Cr III based conversion layers on zinc coatings, *Surface & Coatings Technology*. 155 (2002) 221–230.
- [69] Y. Guo, G.S. Frankel, Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024 T3, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2012) 3895–3902.
- [70] Magnesium Elektron Limited, Surface treatments for magnesium alloys in aerospace and defence - Datasheet : 256, Datasheet 256. (2006).
- [71] C.K. Mittal, chemical conversion and anodized coatings, *Transactions of the Metal Finishers Association of India*. 4 (1995) 227.
- [72] A.K. Sharma, Chromate conversion coatings for magnesium-lithium alloys, *Metal Finishing*. 87 (1989) 73.

- [73] A.U. Simaranov, S.L. Marshakov, Y.N. Mikhailovskii, The composition and protective properties of chromate conversion coatings on magnesium, *Protection of Metals*. 28 (1992) 576.
- [74] A.U. Simaranov, S.L. Marshakov, Y.N. Mikhailovskii, Formation of conversion coatings on magnesium in moderately acid chromate solutions, *Protection of Metals*. 25 (1989) 611–618.
- [75] J.B. Mohler, corrosion of coated metals, *Metal Finishing*. 73 (1975) 87–89.
- [76] S.A.M. Refaey, Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions, *Applied Surface Science*. 240 (2005) 396–404.
- [77] A.S. Hamdy, D.P. Butt, novel anticorrosion nanosized vanadia based thin films prepared by solgel method for aluminium alloys, *Journal of Materials Processing Technology*. 181 (2007) 76–80.
- [78] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, The effect of alkaline etching on the anticorrosion performance of vanadia film formed on high strength AA2024 in chloride media, *Journal of Materials Science*. 47 (2012) 3784–3792.
- [79] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024, *Thin Solid Films*. 520 (2011) 1668–1678.
- [80] M. Iannuzzi, G.S. Frankel, Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024 T3 by vanadates, *Corrosion Science*. 49 (2007) 2371–2391.
- [81] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, assessment of a one step intelligent self healing vanadia protective coatings for magnesium alloys in corrosive media, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 2493–2502.
- [82] K.H. Yang, M.D. Ger, W.H. Hwu, Y. Sung, Y.C. Liu, study of vanadium based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy, *Materials Chemistry and Physics*. 101 (2007) 480.
- [83] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, vanadia based coatings of self repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg Zn rare earth alloy, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2012) 3686–3692.
- [84] Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, Molybdate phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection, *Applied Surface Science*. 255 (2008) 1672–1680.
- [85] G. Wang, M. Zhang, R. Wu, molybdate and molybdate permanganate conversion coatings on Mg Li alloy, *Applied Surface Science*. 258 (2012) 2648–2654.
- [86] J. Hu, Q. Li, X. Zhong, L. Zhang, B. Chen, Composite anticorrosion coatings for AZ91D magnesium alloy with molybdate conversion coating and silicon solgel coatings, *Progress in Organic Coatings*. 66 (2009) 199–205.
- [87] Y. Jiang, H. Zhou, S. Zeng, microstructure and properties of oxalate conversion coating on AZ91D magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 19 (2009) 1416–1422.
- [88] F. Pan, X. Yang, D. Zhang, chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 Mg alloy, *Applied Surface Science*. 255 (2009) 8363.
- [89] T.F. da Conceicao, N. Scharnagl, W. Dietzel, D. Hoeche, K.U. Kainer, study on the interface of pvdf coatings and HF treated AZ31 magnesium alloy determination of interfacial interactions and reactions with self healing, *Corrosion Science*. 53 (2011) 712.
- [90] X. Liu, Z. Liu, P. Liu, Y. Xiang, W. Hu, W. Ding, properties of fluoride film and its effect on electroless nickel deposition on mg alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 20 (2010) 2185.
- [91] R. Supplit, T. Koch, U. Schubert, evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol-gel coating on magnesium AZ31 alloy, *Corrosion Science*. 49 (2007) 3015–3023.
- [92] H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannate conversion coatings formed on AZ91D Mg alloy, *Surface & Coatings Technology*. 202 (2007) 532–537.
- [93] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, Y. Lu, characterization and corrosion studies of ceria thin film based on fluorinated AZ91D mg alloy, *Corrosion Science*. 50 (2008) 2304.
- [94] T.F. da Conceicao, N. Scharnagl, W. Dietzel, C. Blawert, K.U. Kainer, surface modification of magnesium alloy az31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 5209.
- [95] L. Wu, J. Dong, W. Ke, potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1M KF solution, *Electrochimica Acta*. 105 (2013) 554–559.
- [96] K.Y. Chiu, M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants, *Surface & Coatings Technology*. 202 (2007) 590–598.

- [97] J. Johnson, Hydrofluoric acid safety, *Chemical & Engineering News*. 90 (2012) 21.
- [98] P. Graff, K. Hedenlof, O. Johannesson, U. Flodin, Epistaxis in a low level hydrogen fluoride exposed industrial staff, *American Journal of Industrial Medicine*. 52 (2009) 240–245.
- [99] A. de Frutos, M.A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G.F. Thompson, influence of pretreatments in cerium conversion treatment of AA2024 T3 and 7075 T6 alloys, *Surface & Coatings Technology*. 202 (2008) 3797–3807.
- [100] S. Geng, P. Yu, M.J. O’Keefe, W.G. Fahrenholtz, T.J. O’Keefe, screening study of spray solution parameters for depositing cerium based conversion coatings on Al alloy 2024 T3, *Journal of Applied Electrochemistry*. 40 (2010) 551–559.
- [101] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, formation of a cerium based conversion coating on AA2024 relationship with the microstructure, *Surface & Coatings Technology*. 176 (2004) 365–381.
- [102] L.E.M. Palomino, J.F.W. de Castro, I.V. Aoki, H.G. de Melo, Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 14 (2003) 651–659.
- [103] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon, lanthanide compounds as environmentally friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys a review, *Corrosion Science*. 40 (1998) 1803–1819.
- [104] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, composition and corrosion resistance of Ce conversion films on the AZ31 Mg alloy, *Applied Surface Science*. 254 (2008) 1806.
- [105] C. Wang, S. Zhu, F. Jiang, F. Wang, Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloy in ethanol solution and its corrosion resistance, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2916–2923.
- [106] S. Zhang, Q. Li, B. Chen, X. Yang, preparation and corrosion resistance studies of nanometric solgel based CeO₂ film with a chromiumfree pretreatment on AZ91D Mg alloy, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 870.
- [107] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.J. Carmezim, characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 Mg alloy and its relation with corrosion protection, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 6922.
- [108] A.L. Rudd, C.B. Breslin, F. Mansfeld, the corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to Mg, *Corrosion Science*. 42 (2000) 275.
- [109] L. Li, J. Lei, S. Yu, Y. Tian, formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy, *Journal of Rare Earths*. 26 (2008) 383.
- [110] M. Dabala, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, cerium based chemical conversion coating on AZ63 mg alloy, *Surface & Coatings Technology*. 172 (2003) 227.
- [111] B. Lin, J. Lu, G. Kong, J. Liu, growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot dip galvanized steel, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 17 (2007) 755–761.
- [112] C. Wang, H. Liau, W. Tsai, Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating, *Materials Chemistry and Physics*. 102 (2007) 207–213.
- [113] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of voltametric anodic dissolution (VAD), *Surface & Coatings Technology*. 203 (2009) 1213–1219.
- [114] M. Fouladi, A. Amadeh, effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating, *Electrochimica Acta*. 106 (2013) 1–12.
- [115] A.S. Akhtar, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, Effect of Mn²⁺ additive on the zinc phosphating of 2024 Al alloy, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 7899–7905.
- [116] A.A. Abdel, protective coating for magnesium alloy, *Journal of Materials Science*. 43 (2008) 2947–2954.
- [117] L.Y. Niu, Z.H. Jiang, G.Y. Li, C.D. Gu, J.S. Lian, a study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 3021–3026.
- [118] Y. Cheng, H. Wu, Z. Chen, H. Wang, L. Li, phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 16 (2006) 1086.
- [119] M. Mosialek, G. Mordarski, P. Nowak, W. Simka, G. Nawrat, M. Hanke, et al., phosphate permanganate conversion coatings on the AZ81 Mg alloy SEM EIS and XPS studies, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2011) 51.

- [120] E. Rocca, C. Juers, J. Steinmetz, corrosion behaviour of chemical conversion treatments on as cast Mg Al alloys electrochemical and non electrochemical methods, *Corrosion Science*. 52 (2010) 2172–2178.
- [121] X-B. Chen, X. Zhou, T.B. Abbott, M.A. Easton, N. Birbilis, double layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D insights into coating formation growth and corrosion resistance, *Surface & Coatings Technology*. 217 (2013) 147–155.
- [122] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli, C. Monticelli, stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 mg alloy, *Corrosion Science*. 49 (2007) 4542.
- [123] Y. Zhu, G. Yu, B. Hu, X. Lei, H. Yi, J. Zhang, electrochemical behaviors of the Mg alloy substrates in various pretreatment solutions, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 2988.
- [124] M. Zhao, S. Wu, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, a chromium free conversion coating of Mg alloy by phosphate permanganate solution, *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 5407.
- [125] W. Zhou, D. Shan, E.H. Han, W. Ke, structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*. 50 (2008) 329.
- [126] K.Z. Chong, T.S. Shih, conversion coating treatment for magnesium alloys by a permanganate phosphate solution, *Materials Chemistry and Physics*. 80 (2003) 191–200.
- [127] X. Cui, C. Liu, R. Yang, M. Li, X. Lin, M. Gong, phosphate film free of chromate fluoride and nitrite on AZ31 magnesium alloy and its corrosion resistance, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 22 (2012) 2713–2718.
- [128] M. Zhao, S. Wu, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, a chromium free conversion coating of Mg alloy by phosphate permanganate solution, *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 5407.
- [129] M. Zhao, J. Li, G. He, H. Xie, Y. Fu, An investigation of the effect of a magnetic field on the phosphate conversion coating formed on magnesium alloy, *Applied Surface Science*. 282 (2013) 499–505.
- [130] R. Gadow, E.J. Gammel, F. Lenhert, D. Scherer, J.I. Skar, Coating system for magnesium die castings in Class A surface quality, *Magnesium Alloys and Their Application*. (2000) 492.
- [131] C. Salacruch, *Electrodéposition d'alliages zinc-nickel sur acier et post-traitement anti-corrosion sans chrome*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
- [132] V. Meiffren, *Développement de nouveaux revêtements anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [133] J. Esteban, *Développement par procédé sol-gel de revêtements anticorrosion d'alliages d'aluminium à usage aéronautique : de l'effet barrière à l'auto-cicatrisation*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2011.
- [134] O. Jaubert, *Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3)*, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [135] S. Rahoui, V. Turq, J-P. Bonino, Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel, *Surface & Coatings Technology*. (2013).
- [136] A. Marsal, F. Ansart, V. Turq, J-P. Bonino, J.M. Sobrino, Y.M. Chen, et al., Mechanical properties and tribological behavior of a silica or/and alumina coating prepared by sol-gel route on stainless steel, *Surface & Coatings Technology*. (2013).
- [137] M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, sol gel coatings for corrosion protection of metals, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 5099–5111.
- [138] D. Balgude, A. Sabnis, sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 64 (2012) 124–134.
- [139] F. Collignon, *Cahier technologique Sol-gel*, (2008).
- [140] C.J. Brinker, A.J. Hurd, Fundamentals of sol-gel dip-coating, *Journal de Physique III*. 4 (1994) 1231–1242.
- [141] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane, *Progress in Organic Coatings*. 49 (2004) 42–53.
- [142] L.D. Landau, B.G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochim*. 17 (1942) 42–54.
- [143] J.H. Osborne, K.Y. Blohowiak, S.R. Taylor, C. Hunter, G.B. Bierwagon, B. Carlson, et al., testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications, *Progress in Organic Coatings*. 41 (2001) 217–225.

- [144] Y.H. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.J. Chu, J.H. Osborne, Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates, *Progress in Organic Coatings*. 41 (2001) 226–232.
- [145] G.W. Scherer, Sintering of sol-gel films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997) 353–363.
- [146] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science : the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press Inc., 1990.
- [147] Q. Hibben, E. Lu, Y. Haruvy, S.E. Webber, sol-gel thin films thermal and corona field accelerated curing, *Chemistry of Materials*. 6 (1994) 761–770.
- [148] R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, ZrO₂ CeO₂ films as protective coatings against dry and wet corrosion of metallic alloys, *Surface & Coatings Technology*. 89 (1997) 292–298.
- [149] D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, corrosion resistance of stainless steel coated with sol gel silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273 (2000) 135–139.
- [150] G.P. Thim, M.A.S. Oliveira, E.D.A. Oliveira, F.C.L. Melo, sol gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273 (2000) 124–128.
- [151] S. Zheng, J. Li, Inorganic organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 54 (2010) 174–187.
- [152] J. Wen, G.L. Wilkes, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chemistry of Materials*. 8 (1996) 1667–1681.
- [153] C. Sanchez, state of the art developments in functional hybrid materials, *Journal of Materials Chemistry*. 15 (2005) 3557–3558.
- [154] D. Wang, G.P. Bierwagen, sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*. 64 (2009) 327.
- [155] Y.H. Han, A. Taylor, M.D. Mantle, K.M. Knowles, sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 313–320.
- [156] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, A. Balbo, G. Trabanelli, organo silane coatings for AZ31 Mg alloy corrosion protection, *Materials Chemistry and Physics*. 110 (2008) 263.
- [157] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli, Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 Mg alloy, *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 4136–4143.
- [158] M. Yekhtaz, F. Sittner, R. Ugas-Carrion, S. Flege, J. Brötz, W. Ensinger, Characterization of protective sol-gel coatings on magnesium based on phenyl-triethoxysilane precursor, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 5223.
- [159] Y. Tamar, corrosion inhibition of Mg by combined zirconia silica sol-gel films, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5118–5127.
- [160] K. Joncoux-Chabrol, J-P. Bonino, M. Gressier, M.J. Menu, N. Pebere, Improvement of barrier properties of a hybrid solgel coating by incorporation of synthetic talk-like phyllosilicates for corrosion protection of a carbon steel, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2012) 2884–2891.
- [161] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J-P. Bonino, J.M. Sobrino, J. Garcia, et al., New sol gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 165–172.
- [162] V.H.V. Sarmiento, M.G. Schiavetto, P. Hammer, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, et al., Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol gel process, *Surface & Coatings Technology*. 204 (2010) 2689–2701.
- [163] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel films, *Journal of Alloys and Compounds*. 380 (2004) 219.
- [164] T.P. Chou, G. Cao, adhesion of sol-gel derived organic inorganic hybrid coatings on polyester, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 27 (2003) 31–41.
- [165] T.P. Chou, C. Chandrasekaran, G.Z. Cao, Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26 (2003) 321–327.
- [166] M. Zaharescu, L. Predoana, A. Barau, D. Raps, F. Gammel, N.C. Rosero-Navarro, et al., SiO₂ based hybrid inorganic-organic films doped with TiO₂ CeO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and AZ31, *Corrosion Science*. 51 (2009) 1998.

- [167] J. Hu, X. Zhong, L. Li, L. Zhang, organic coatings silane based for AZ91D magnesium alloy, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 1361.
- [168] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, S. Zhang, B. Chen, S. Xu, et al., a novel approach to heal the solgel coating system on magnesium alloy for corrosion protection, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 2424.
- [169] X. Guo, M. An, experimental study of electrochemical corrosion behaviour of bilayer on AZ31B mg alloy, *Corrosion Science*. 52 (2010) 4017.
- [170] H. Shi, F. Liu, E. Han, Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy with sol–gel coating containing 2 methyl piperidine, *Progress in Organic Coatings*. 66 (2009) 183–191.
- [171] S.V. Lamaka, M.F. Montemor, A.F. Galio, M.L. Zheludkevich, C. Trindade, L.F. Dick, et al., novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 4773.
- [172] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo, Y. Dai, Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D, *Progress in Organic Coatings*. 69 (2010) 52–56.
- [173] S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson, Formation of silica epoxy hybrid network polymers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 315 (2003) 197–205.
- [174] F. Lionetto, L. Mascia, M. Frigione, evolution of transient states and properties of an epoxy silica hybrid cured at ambient temperature, *European Polymer Journal*. 49 (2013) 1298–1313.
- [175] J. Liu, J.C. Berg, an aqueous sol gel route to prepare organic inorganic hybrid materials, *Journal of Materials Chemistry*. 17 (2007) 4430.
- [176] L. Ren, K. Tsuru, S. Hayakawa, A. Osaka, Synthesis and Characterization of Gelatin-Siloxane Hybrids Derived through Sol-Gel Procedure, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 21 (2001) 115–121.
- [177] R. Zandi-zand, A. Ershad-langroudi, A. Rahimi, silica based organic inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*. 53 (2005) 286.
- [178] P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau, Competitive Polymerization between Organic and Inorganic Networks in Hybrid Materials, *Chemistry of Materials*. 12 (2000) 3726–3732.
- [179] J.B. Cambon, F. Ansart, J-P. Bonino, V. Turq, Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol gel coating on martensitic stainless steel, *Progress in Organic Coatings*. 75 (2012) 486–493.
- [180] C.F. Malfatti, T.L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart, J.P. Bonino, the influence of cerium ion concentrations on the characteristics of hybrid films obtained on AA2024-t3 aluminium alloy, *Materials and Corrosion*. 63 (2012) 819.
- [181] J.B. Cambon, J. Esteban, F. Ansart, J-P. Bonino, V. Turq, S.H. Santagneli, et al., Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol-gel coating its mechanical properties and anticorrosion behavior, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 3170.
- [182] A.F. Galio, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, L.F. Dick, I.L. Müller, M.G.S. Ferreira, Inhibitor doped sol-gel coatings for corrosion protection of MG AZ31, *Surface & Coatings Technology*. 204 (2010) 1479–1486.
- [183] J-B. Cambon, Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [184] M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, et al., CeO₂ filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 Al alloy, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2304.
- [185] W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates, *Progress in Organic Coatings*. 54 (2005) 276–284.
- [186] W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, K. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates, *Progress in Organic Coatings*. (2007) 214–223.
- [187] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, the use of pretreatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates, *Surface & Coatings Technology*. 200 (2006) 4240–4250.
- [188] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, electrochemical study of modified bis triethoxysilylpropyl tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 7486.

- [189] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution, *Progress in Organic Coatings*. 53 (2005) 153–168.
- [190] F. Zanotto, V. Grassi, A. Frignani, F. Zucchi, Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings, *Materials Chemistry and Physics*. 129 (2011) 1–8.
- [191] P.S. Correa, C.F. Malfatti, D.S. Azambuja, Corrosion behaviour study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions, *Progress in Organic Coatings*. 72 (2011) 739–747.
- [192] A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, R.A. Mantz, sol gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of Mg alloys, *Thin Solid Films*. 514 (2006) 174.
- [193] A. N. Khramov, J. A. Johnson, phosphonate functionalized ORMOSIL coatings for magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*. 65 (2009) 381.
- [194] S.V. Lamaka, G. Knörschild, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy, *Electrochimica Acta*. 55 (2009) 131.
- [195] A.L.K. Tan, A.M. Soutar, I.F. Annergren, Y.N. Liu, Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium, *Surface & Coatings Technology*. 198 (2005) 478–482.
- [196] Z. Li, X. Jing, Y. Yuan, M. Zhang, Composite coatings on a Mg Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques, *Corrosion Science*. 63 (2012) 358–366.
- [197] Y. Yue, Z. Liu, T. Wan, P. Wan, effect of phosphate silane pretreatment on the corrosion resistance and adhesive bonded performance of the AZ31 magnesium alloys, *Progress in Organic Coatings*. 76 (2013) 835–843.
- [198] A. Zomorodian, F. Brusciotti, A. Fernandes, M.J. Carmezim, T. Moura e Silva, J.C.S. Fernandes, et al., Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in hank's solution, *Surface & Coatings Technology*. 206 (2012) 4368–4375.
- [199] F. Brusciotti, D.V. Snihirova, H. Xue, M.F. Montemor, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Hybrid epoxy silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy, *Corrosion Science*. 67 (2013) 82–90.
- [200] S.N. Roselli, B. del Amo, R.O. Carbonari, A.R. di Sarli, R. Romagnoli, painting rusted steel the role of aluminum phosphosilicate, *Corrosion Science*. 74 (2013) 192–205.
- [201] M. Wéry, décapage chimique des surfaces métalliques, *Techniques de L'ingénieur*. M 1456 (2001).
- [202] P. Cuenin, Moulage - Noyautage, *Techniques de L'ingénieur*. m3512 (1994).
- [203] A. Phanasgoankar, V.S. Raja, influence of curing temperature silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel, *Surface & Coatings Technology*. 203 (2009) 2260–2271.
- [204] M. Nocun, S. Siwulski, E. Leja, J. Jedlinski, structural studies of TEOS tetraethoxytitanate based hybrids, *Optical Materials*. 27 (2005) 1523–1528.
- [205] J-P. Bonino, E. Xuereb, F. Ansart, Les revêtements “sol-gel” pour l'anticorrosion, in: *SURMAT*, Paris, France, 2008.
- [206] C.B. Santos, J-P. Bonino, F. Ansart, E. Xuereb, C. Salacruch, P. Bares, et al., Silane with cerium obtained by sol-gel process for post-treatment on ZnNi coatings, in: *EUROCORR*, Edimbourg, Royaume-Uni, 2008.
- [207] A. Cousture, P. Lenormand, S. Manov, F. Ansart, Revêtements hybrides par voie sol-gel appliqués à la protection contre la corrosion du zinc, in: *Matériaux*, Dijon, France, 2006.
- [208] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov, Development of new processes to protect zinc against corrosion, suitable for on-site use, *Progress in Organic Coatings*. 71 (2011) 329–335.
- [209] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G. Kordas, evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic inorganic film including containers, *Corrosion Science*. 65 (2012) 481–493.
- [210] A.R. Phani, F.J. Gammel, T. Hack, structural mechanical and corrosion resistance properties of Al₂O₃ CeO₂ nanocomposites in silica matrix on Mg alloys by sol-gel dip coating technique, *Surface & Coatings Technology*. 201 (2006) 3299.
- [211] A.R. Phani, F. Gammel, T. Hack, H. Haefke, enhanced corrosion resistance by sol-gel-based Zr₂-CeO₂ coatings on Mg alloys, *Materials and Corrosion*. 56 (2005) 77.

- [212] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors, *Surface & Coatings Technology*. 140 (2001) 24–28.
- [213] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Duran, M. Aparicio, Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024, *Corrosion Science*. 50 (2008) 1283–1291.
- [214] N.C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Duran, M. Aparicio, et al., optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024, *Progress in Organic Coatings*. 69 (2010) 167–174.
- [215] N.C. Rosero-Navarro, P. Figiel, R. Jedrzejewski, A. Biedunkiewicz, Y. Castro, M. Aparicio, influence of cerium concentration on the structure and properties of silica methacrylate sol-gel coatings, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 54 (2010) 301–311.
- [216] Keyence Corporation, Manuel d'instructions Microscope numérique VHX-1000E, Manuel d'instructions Microscope numérique VHX-1000E, (2010).
- [217] G.W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*. 26 (1986) 681–703.
- [218] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, *Solartron analytical*, 1998.
- [219] B. Chen, Q. Li, H. Gao, J.M. Fan, X. Tan, microstructural characteristics and corrosion property of non-chromate surface treatments on AZ91D Mg alloy, *Materials and Corrosion*. 60 (2009) 521.
- [220] X. Wang, G. Yu, Y. Ouyang, X. He, J. Zhang, L. Ye, one-step pickling activation before Mg alloy plating, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 19 (2009) 504.
- [221] M. Turhan, R. Lynch, M. Killian, S. Virtanen, effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn), *Electrochimica Acta*. 55 (2009) 250–257.
- [222] A.S. Hamdy, effect of surface modification and stannate concentration on the corrosion protection performance of Mg alloys, *Surface & Coatings Technology*. 203 (2008) 240–249.
- [223] H. Umehara, M. Takaya, S. Terauchi, chrome free surface treatments for magnesium alloy, *Surface & Coatings Technology*. 169-170 (2003) 666–669.
- [224] M. Zhao, S. Wu, P. An, J. Luo, influence of surface pretreatment on the chromium-free conversion coating of magnesium alloy, *Materials Chemistry and Physics*. 103 (2007) 475.
- [225] X. Zhang, K. Zhang, X. Deng, H. Li, B. Zhang, C. Wang, comparative study on corrosion behavior of as cast and extruded Mg 5Y 7GD 1Nd 0.5Zr alloy in 5% NaCl aqueous solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 22 (2012) 1018–1027.
- [226] C. Gabrielli, H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - techniques dynamiques, *Techniques de L'ingénieur*. cor811 (2010).
- [227] G. Galicia, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy, *Corrosion Science*. 51 (2009) 1789.
- [228] T. Guéguen, Phosphatation, *Techniques de L'ingénieur*. M 1575 (2005).
- [229] Y. Zhu, G. Yu, B. Hu, X. Lei, H. Yi, J. Zhang, electrochemical behaviors of the Mg alloy substrates in various pretreatment solutions, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 2988.
- [230] P.C. Banerjee, R.K.S. Raman, Electrochemical impedance spectroscopic investigation of the role of alkaline pretreatment in corrosion resistance of a silane coating on magnesium alloy ZE41, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 3790–3798.
- [231] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabaneli, M. DalColle, the formation of a protective layer of 3-mercaptopropyl-trimethoxy-silane on copper, *Corrosion Science*. 49 (2007) 1570.
- [232] L.A. Khan, Z. Iqbal, S.T. Hussain, A. Kausar, R.J. Day, Determination of optimum cure parameters of 977-2A carbon/epoxy composites for quickstep processing, *Journal of Applied Polymer Science*. 129 (2013) 2638–2652. doi:10.1002/app.38990.
- [233] Y. Yan, Y. Hoshino, Z. Duan, S.R. Chaudhuri, A. Sarkar, design and characterization of interconnected microporous hybrid thin films by a sol-gel process, *Chemistry of Materials*. 9 (1997) 2583–2587.
- [234] B. Mouis, Imprégnation de couches de conversion d'alliage de magnésium par des sols colloïdaux, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2014.

Protection contre la corrosion d'alliages de magnésium par des revêtements issus de la voie sol-gel

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur le développement de systèmes de protection anticorrosion pour alliages de magnésium par des revêtements issus de la voie sol-gel. La première partie de l'étude définit un prétraitement de surface adapté à l'alliage Elektron21 (Mg-Nd-Gd-Zr-Zn), comprenant une phase de préparation par voie mécanique puis par voie chimique. La deuxième partie concerne la formation de couches de conversion à base de cérium, et de phosphates, en vue de rendre le substrat métallique plus noble et de favoriser le post-dépôt d'autres revêtements. Une troisième partie est dédiée à la protection de l'alliage de magnésium par des revêtements hybrides élaborés à partir de deux formulations, « base méthacrylate » et « base époxyde », et dont la formule d'origine a été modifiée par ajout d'un inhibiteur de corrosion, le $Ce(NO_3)_3$, et de groupes fonctionnels « phosphonates ». Dans la perspective d'améliorer les performances du revêtement hybride « base époxyde », un système architecturé « bicouche » est proposé. Enfin, la dernière partie de ces travaux concerne l'étude d'un système de protection « duplex », comportant une couche de conversion chimique phosphatée et le revêtement hybride « base époxyde » en configuration mono ou bi-couche. Des analyses de surface et microstructurales sont corrélées aux résultats des caractérisations électrochimiques réalisées en milieu corrosif pour les différents systèmes de protection anticorrosion présentés.

Mots clés : Alliage de magnésium, revêtement hybride sol-gel, bicouche, couche de conversion

Corrosion protection of magnesium alloys by sol-gel coatings

Abstract

The present works aim to the development of anticorrosion protection systems for magnesium alloys, by the way of sol-gel coatings. The first part of the study defines a targeted surface pretreatment for the Elektron21 magnesium alloy (Mg-Nd-Gd-Zr-Zn), consisting of a mechanical preparation, followed by a chemical step. The second part is related to the formation of cerium-based and phosphate-based chemical conversion layers, in order to reduce the substrate reactivity and to promote the post-deposition of other kind of coatings. A third part of the study regards to the protection of the Elektron21 alloy by two different formulations of hybrid coatings: “methacrylate” and “epoxy”-based, for whose the original composition was modified by addition of a corrosion inhibitor, $Ce(NO_3)_3$, or also by addition of organic “phosphonate” functional groups. In the prospect of the improvement of performances of the “epoxy-based” hybrid coating, a “bilayer” architecture system is proposed. Finally, the last part of these works discusses the study of a “duplex” protection system, consisting of both a phosphate-chemical conversion layer and the “epoxy-based” hybrid coating, on mono or bilayer configuration. Some surface and microstructural analyzes are correlated to the results obtained by electrochemical characterizations realized in corrosive environment for all the different anticorrosion protection systems here presented.

Keywords: Magnesium alloy, hybrid sol-gel coating, bilayer, phosphate conversion layer