

CHAPITRE 3

3. Méthode expérimentale

3.1. Matériaux

Deux groupes de métaux (Mg et Zn) ainsi que leurs alliages ont été utilisés dans le cadre de cette recherche. Le premier groupe est composé du Mg pur (99,94 %) laminé à chaud et d'un alliage de magnésium, le ZM21 extrudé disponible actuellement sur le marché.

Le deuxième groupe est composé du Zn pur (99,995 %) et d'alliages binaires Zn-Mg et Zn-Al. Le Tableau 6 liste la composition des différents échantillons examinés dans cette étude. Les alliages de Zn ont été fondus à 500 °C dans un moule d'acier cylindrique à l'intérieur d'un four à résistance. Ils ont été fondus sous forme de tige d'une longueur de 80 mm et d'un diamètre de 15 mm. Les cylindres ont été ensuite recuits à une température de 350 °C pour une durée de 48 h afin d'homogénéiser leur structure. Le recuit a été terminé par une trempe dans l'eau. Suite au recuit, les échantillons ont été extrudés à une température de 250 °C avec un ratio de 6 : 1 [57].

Tableau 6 : Composition des échantillons étudiés (% m).

Échantillon	Mg	Zn	Al	Mn
Mg	100,0	-	-	-
ZM21	97,33	1,78	-	0,89
Zn	100,0	-	-	-
Zn-0,5Mg	0,5	99,5	-	-
Zn-1Mg	1,0	99,0	-	-
Zn-0,5Al	-	99,5	0,5	-

3.2. Tests électrochimiques

Chaque échantillon a été préparé avant de leur faire subir les tests d'électrochimies. Les cylindres de métaux reçus ont été coupés à une épaisseur de 4 mm en utilisant une scie à diamant rotative (Isomet 1000 Precision Saw, Buehler, Uzwil, Suisse). Ensuite, chaque échantillon a été poli de façon mécanique à l'aide de papier abrasif au carbure de silicium de 600, 800 et 1200 (Carbimet 2 Abrasive Paper, Buehler, Uzwil, Suisse).

Les tests de corrosion électrochimique ont été divisés en deux groupes distincts. Le premier comprend le test de potentiel en circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le test de polarisation potentiodynamique. Ces trois tests ont été réalisés successivement avec la même cellule électrochimique à trois électrodes. Les trois électrodes sont les suivants : le métal étudié en tant qu'électrode de travail (WE), deux tiges de graphite comme contre électrode (CE) et une électrode au calomel saturée en KCl (SCE) ($E=+0,241V$ vs ENH) comme électrode de référence (RE). Ces électrodes ont ensuite été branchées à un potentiostat (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, PA, É-U). Chaque test a été fait en triplicata et fut contrôlé à l'aide du logiciel VersaStudio (Princeton Applied Research, PA, É-U). Tous les métaux ont subi les tests d'OCP, d'EIS et de PDP.

Le deuxième groupe comprend seulement le test du bruit électrochimique. Ce test a été fait sur les échantillons de Mg pur, de Zn pur et de Zn-0,5Al. Les électrodes utilisées pour ce test sont différentes de celles du premier groupe. Cette fois, il n'y a pas de CE. La CE est remplacée par une deuxième WE identique à la première. L'électrode de référence ici est une électrode de chlorure d'argent saturée ($E=+0,197V$ vs ENH). Le potentiostat/galvanostat est un modèle PC4/750 (PC4/750, Gamry Instruments, PA, É-U). L'analyse des données a été faite à l'aide d'un analyseur de signal électrochimique (ESA400 Gamry Instruments, PA, É-U). Tous les tests ont été répétés trois fois.

Tous les tests ont été faits dans une solution d'urine artificielle afin de répliquer l'environnement du système urinaire. La totalité des produits utilisés pour la

fabrication de l'urine artificielle a été achetée chez Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, MO, USA). Ces produits sont présentés dans le Tableau 7 [45]. La solution a été ensuite ajustée à 1 L à l'aide d'eau distillée. Le pH de la solution a été ajusté à 6,0 en utilisant une solution de 1 N de NH_4OH et mesuré en utilisant un pH-mètre (Accumet pH meter 25, Fisjer Scientific, NH, É-U).

Tableau 7 : Composition chimique de l'urine artificielle utilisée pour les tests de corrosion électrochimique.

Produit	NaCl	NaH₂PO₄	C₆H₆Na₂O₇	MgSO₄	Na₂SO₄	KCl	CaCl₂	Na₂C₂O₄
Masse (g)	6,17	4,59	0,944	0,463	2,408	4,75	0,638	0,043

Pendant les tests, la solution d'urine a été maintenue à une température de 37 ± 1 °C et elle a été agitée à l'aide d'un bâton magnétique à une vitesse de 70 ± 5 RPM. L'urine artificielle a été choisie au lieu de l'urine naturelle pour permettre l'obtention de résultats reproductibles [46].

3.2.1. Potentiel en circuit ouvert

Les tests OCP ont été faits au début de chacun des tests du premier groupe. Les échantillons ont été installés sur un support vertical scellé à l'aide de joint de caoutchouc pour garder l'échantillon au sec, laissant ainsi une surface de $0,096 \text{ cm}^2$ ($0,35 \text{ cm}$ de diamètre) exposée à la solution d'urine artificielle. La tension entre la WE et la RE a été mesurée sans appliquer de courant externe pendant 3600 s jusqu'à ce que l'équilibre électrochimique soit atteint. Le potentiel qui en résulte se nomme potentiel de corrosion (E_{corr}).

3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Une fois l'équilibre atteint après le premier test, l'EIS est ensuite lancée. Comme elle est considérée comme non destructive [74], ce test est fait avant celui de la PDP. Les paramètres du test d'impédance sont présentés dans le Tableau 8. L'analyse des données est faite en utilisant le logiciel ZSimpWin (Ametek, PA, É-U).

Tableau 8 : Paramètres pour le test de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Fréquence de départ	Fréquence de fin	Amplitude de l'excitation	Potentiel
100 kHz	10 Hz (Mg), 1 Hz (Zn)	10 mV RMS	0 V vs OCP

3.2.3. Polarisation potentiodynamique

Pour ce qui est du test de PDP, la procédure utilisée provient de l'ASTM [58]. Le balayage de potentiel commence à une tension de -0,25 V par rapport à la valeur de E_{corr} et se termine à une tension de +0,6 V encore par rapport à la valeur de E_{corr} obtenue pendant l'OCP. La vitesse de balayage est réglée à 0,6 V/h.

3.2.4. Bruit électrochimique

Comme mentionnés plus haut, les tests de bruit électrochimique ont été faits de façon indépendante sur un autre appareil. La durée des tests du EN était de 48 h et la fréquence d'acquisition des données réglée à 10 Hz. Les deux électrodes de travail furent branchées à un ampèremètre de résistance zéro, en mode ZRA, afin de maintenir la tension de polarisation à 0 V. Le filtre de précision était de 0,1 % et le délai de la précharge de ce filtre fut fixé à 3,7 s. Des valeurs de 1024 pts/block et de 102,4 s/block ont aussi été fixées.

3.3. Analyse de surface

3.3.1. Microscopie électronique à balayage

Les images prises en microscopie électronique à balayage ont été faites à un grossissement de 50 et 500 à une tension d'accélération de 15 kV. Toutes les images ont été prises à l'aide d'un microscope (Quanta 250 FEI, Hillsboro, OR, USA) après les tests de PDP afin d'observer la morphologie de la surface des échantillons oxydés.

3.3.2. Analyse dispersive en énergie par spectrométrie à rayons X

L'analyse en EDS a été faite sur les échantillons dégradés faisant suite aux tests de PDP. L'appareil utilisé à ces fins (EDAX, Ametek, PA, É-U.) est couplé au SEM. La composition en élément chimique des produits de corrosion a été déterminée à l'aide d'un faisceau d'électrons de 15 kV. Les résultats de ces tests sont ensuite utilisés afin de préciser l'analyse des produits de dégradation lors de l'analyse en XPS.

3.3.3. Spectroscopie de photoélectron X

Afin de peaufiner l'analyse des produits de corrosion, des analyses en XPS ont été faites pour faire suite aux résultats obtenus lors de l'EDS. Ces analyses ont été conduites sur un spectromètre PHI 5600-ci (Physical Electronics, Chanhassen, MN, É-U.). Un neutraliseur a été utilisé pendant la prise de donnée afin de réduire les effets de charge à la surface des métaux. Au départ, un balayage a été fait dans le but de confirmer la présence des éléments chimiques détectés à l'aide de l'EDS. Ce balayage permet aussi de calculer la quantité atomique relative de la présence de chaque élément en surface. Une anode d'aluminium standard (1486,6 eV) a été utilisée à 300 W pour ce test. De plus, le spectre d'émission a été enregistré de 0 à 1400 eV. Chaque test a été répété trois fois.

Suite au balayage réalisé, une analyse en haute résolution a été entamée pour déterminer quels types de liaison chacun des éléments ont formée entre eux. Cela permet d'en apprendre davantage sur la nature des produits de dégradation. Cette fois, l'anode en est une de magnésium (1253,6 eV) utilisé à 300 W. Les éléments suivants ont été étudiés : le carbone (300-280 eV), l'oxygène (545-525 eV), le zinc (1037-1017 eV), le phosphore (147-127 eV), le magnésium (64-44 eV) et l'aluminium (88-68 eV). Le pic d'intensité du carbone 1s a été choisi comme référence à une valeur de 285,0 eV. Encore une fois, chacun des tests a été répété trois fois.

CHAPITRE 4

4. Résultats et discussion

4.1. Tests électrochimiques

4.1.1. Potentiel en circuit ouvert

La Figure 24 montre l'évolution du potentiel de corrosion des matériaux testés dans la solution d'urine artificielle pendant une heure. Une fois immergés dans la solution d'urine artificielle, généralement, tous les métaux actifs tendent à voir leur potentiel se stabiliser après une heure. Le magnésium pur et Mg-2Zn-1Mn possèdent un potentiel en circuit ouvert plus faible avec -1,76 V et -1,52 V respectivement. Les alliages de zinc ont tous un potentiel plus élevé. Du plus faible au plus élevé, il y a Zn-0,5Mg et Zn-1Mg avec -1,14 V, le Zn-0,5Al avec -1,13 V et le Zn avec -1,08 V. Le magnésium est donc le métal le plus actif à l'intérieur de la solution d'urine artificielle.

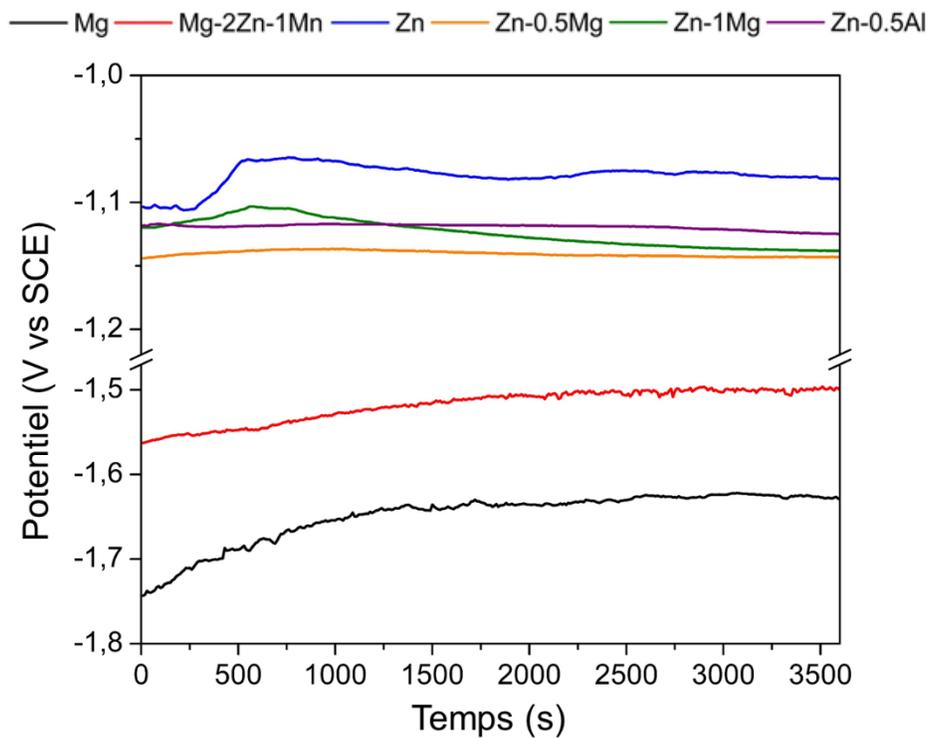


Figure 24 : Résultats des tests de potentiel en circuit ouvert.

4.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats des tests d'EIS sont présentés de différentes façons. D'abord, la représentation du graphique de Nyquist montrant la relation entre la partie réelle et imaginaire de l'impédance est présentée à la Figure 25. Sur cette figure, la fréquence d'excitation augmente de gauche à droite. Le rectangle montré à la Figure 25 correspond au grossissement des spectres EIS aux hautes fréquences. En perturbant l'électrode à l'aide d'une impulsion de courant alternatif à une fréquence précise, le test d'EIS permet de mesurer le déphasage entre le signal envoyé et le signal mesuré, l'impédance de ce signal ainsi que son amplitude à une fréquence donnée [74].

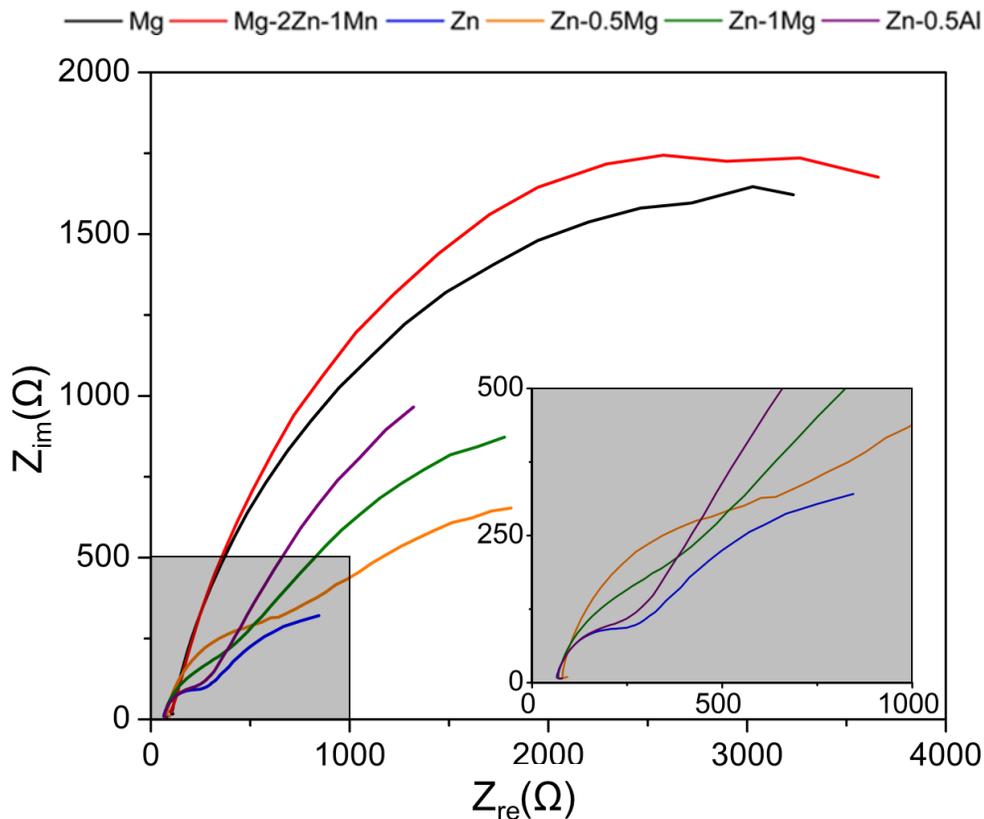


Figure 25 : Graphique de Nyquist des résultats d'EIS.

Le but de cette technique est de déterminer les propriétés électriques des métaux et de leur interface par rapport à une électrode conductrice [75]. Les différentes couches de produits de corrosion qui sont formées à la surface des métaux

possèdent chacune un comportement d'impédance distinct, comme il est possible de le voir à la Figure 25. Rapidement, deux comportements distincts peuvent être identifiés. Le magnésium et son alliage montrent un seul demi-cercle, tandis que le zinc et ses alliages en présentent deux. Chaque demi-cercle est gouverné par un phénomène et une constante de temps. Alors, les métaux de magnésium possèdent seulement une constante de temps et les métaux de zinc en possèdent deux.

Lorsque représentés à l'aide du graphique de Bode de la Figure 26, les différences entre les métaux du groupe du magnésium et du zinc sont toutes aussi évidentes. Les deux alliages de magnésium ont pratiquement le même comportement. Tous les deux voient leur angle de phase passer de 10° à 55° en haute fréquence pour ensuite diminuer et terminer à environ 25° d'angle de phase, ce qui indique une boucle de condensateur [95]. Pour le zinc et ses alliages, tous les métaux démarrent avec un angle de phase à 10° . Ensuite, ils atteignent un premier pic de 30° pour Zn et Zn-0,5Al, 35° pour Zn-1Mg et 40° pour Zn-0,5Mg. Un deuxième pic est présent pour les fréquences plus basses à environ 40° pour Zn-0,5Al, 30° pour Zn-1Mg et 25° pour Zn et Zn-0,5Mg.

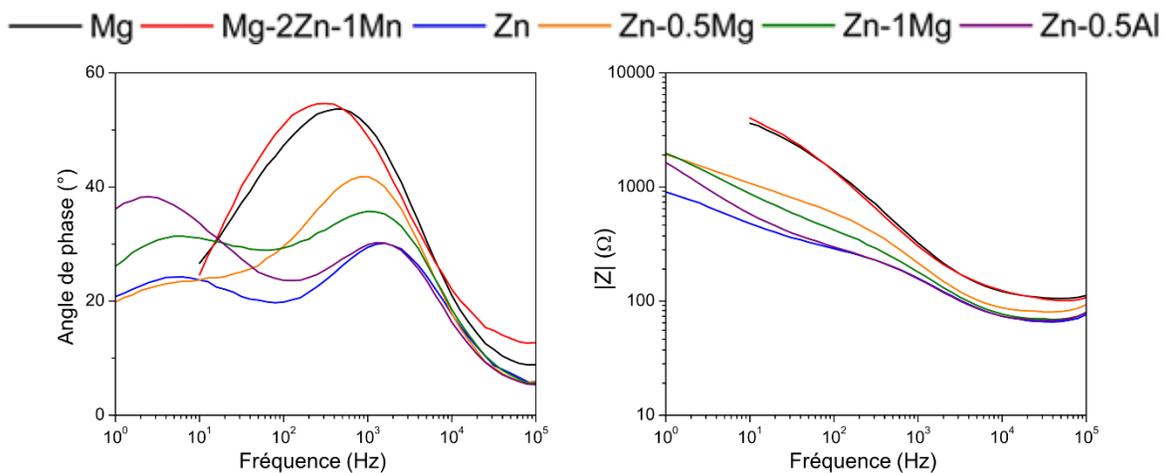


Figure 26 : Graphique de Bode des résultats d'EIS, angle de phase (gauche) et impédance (droite).

Tous les spécimens montrent une réponse similaire de leur impédance en relation avec la fréquence du signal d'excitation. Leur impédance croît d'un ordre de grandeur en moyenne sur la totalité de la plage de fréquence. Donc une impédance

plus faible à de faibles fréquences et une impédance grandie à de hautes fréquences. Le groupe de magnésium possédant une impédance plus élevée que le groupe du zinc, ce qui montre aussi que la couche de produit de corrosion possède des propriétés électriques à mi-chemin entre une résistance et un condensateur.

À l'aide des graphiques de Nyquist et de Bode recueillies, certains circuits électriques ont pu être choisis afin de représenter les interactions et propriétés des couches à la surface des métaux. Le demi-cercle simple du groupe du magnésium de la Figure 25 est typique d'une couche d'oxyde uniforme et il est représenté par un circuit électrique simple. Ce circuit est schématisé à la Figure 27 a). Il est de type R(QR), il comprend la résistance de la solution d'électrolytes R_s , l'élément à phase constante de la double couche à l'interface électrode-électrolyte CPE_{dl} et la résistance au transfert de charge R_{ct} . La CPE est une composante électrique non idéale.

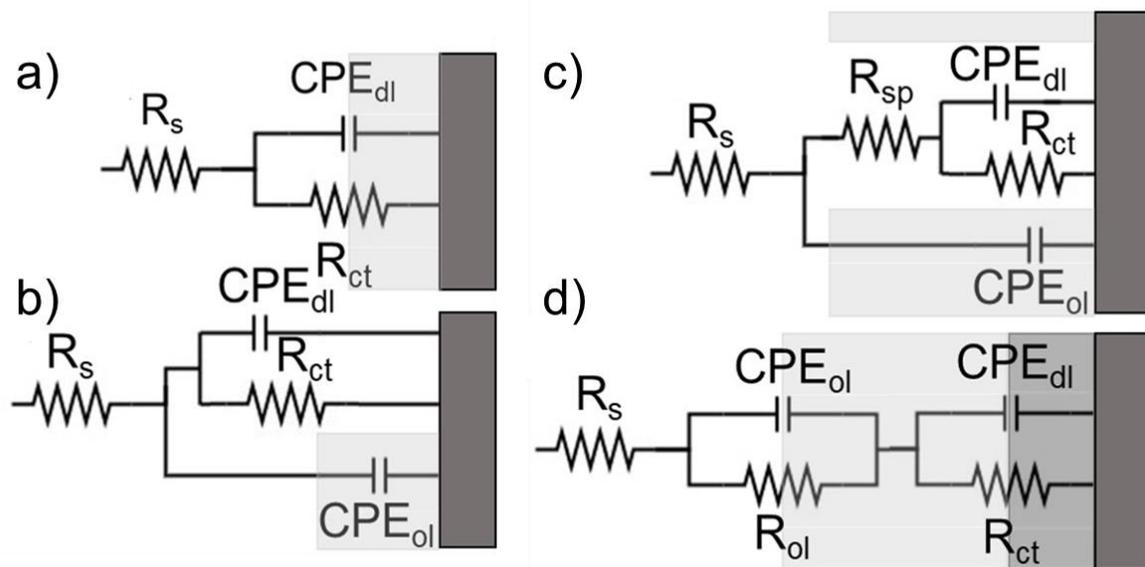


Figure 27 : Circuits équivalents proposés, a) R(QR), b) R(Q(QR)), c) R(Q(R(QR))) et d) R(QR)(QR).

Dans ce cas-ci, il se comporte comme un condensateur imparfait. Elle est très utile pour modéliser les effets dispersifs à la surface de l'électrode [96]. Pour un métal en pleine dégradation, ces effets sont souvent attribués à l'augmentation microscopique de la rugosité de surface de l'électrode [97]. Quand R_{ct} est la seule