

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	NaH ₂ PO ₄	C ₆ H ₆ Na ₂ O ₇	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	CaCl ₂	Na ₂ C ₂ O ₄
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 cm² (0,35 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.

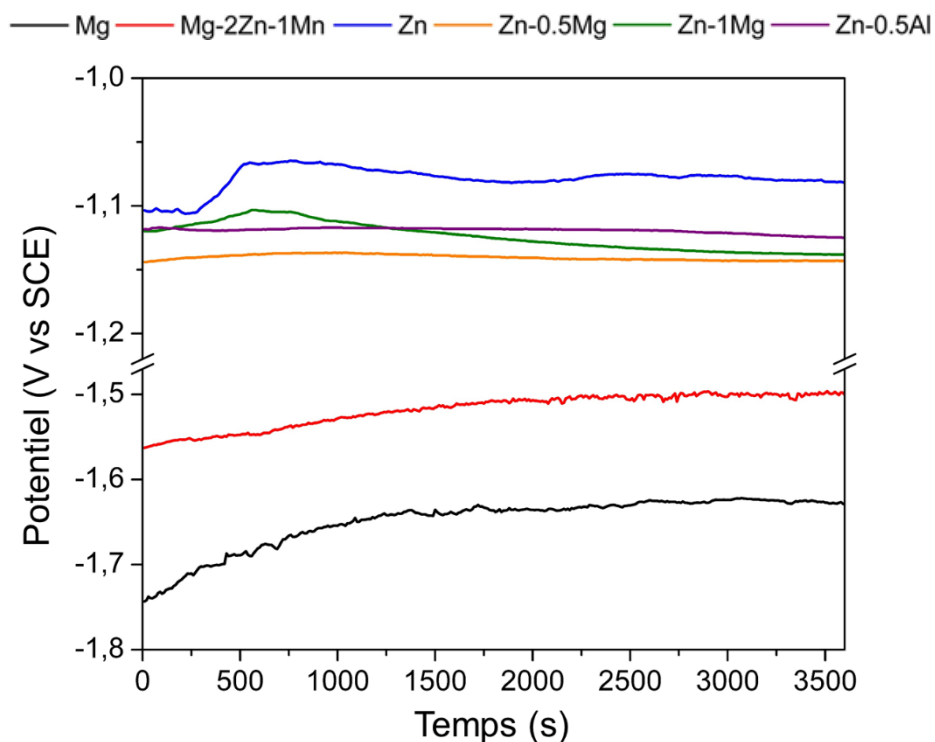


Figure 24 : Résultats des tests de potentiel en circuit ouvert.

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].

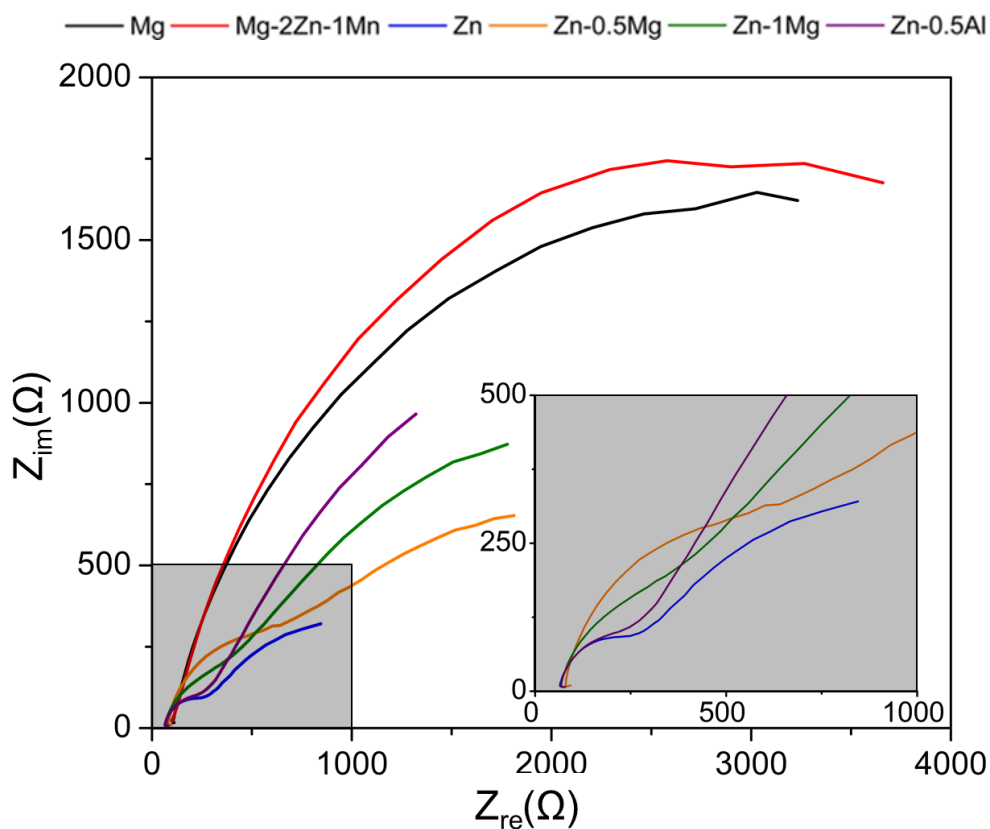


Figure 25 : Graphique de Nyquist des résultats d'EIS.

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.

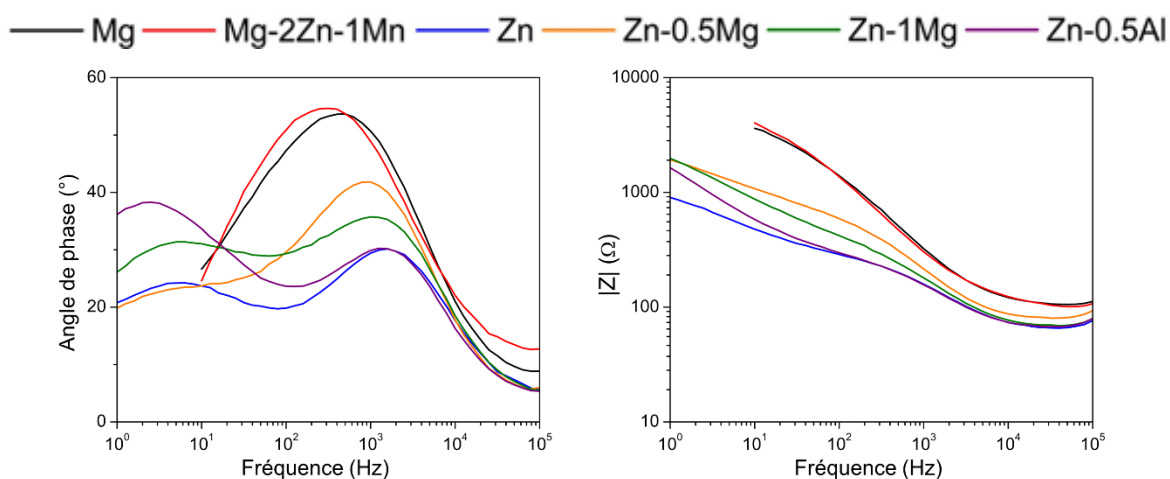


Figure 26 : Graphique de Bode des résultats d'EIS, angle de phase (gauche) et impédance (droite).

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.

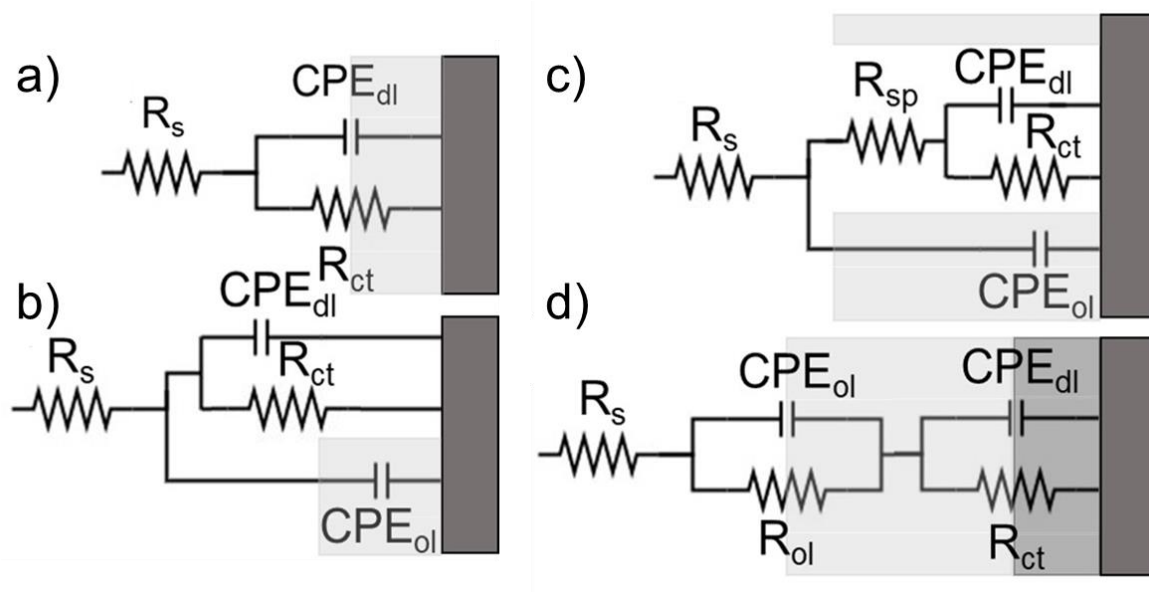


Figure 27 : Circuits équivalents proposés, a) $R(QR)$, b) $R(Q(QR))$, c) $R(Q(R(QR)))$ et d) $R(QR)(QR)$.

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

résistance dans le circuit hormis R_s , elle peut être substituée par la résistance de polarisation R_p et est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. À la Figure 27 b), les propriétés condensatrices de la couche d'oxyde sont ajoutées au circuit par CPE_{ol} . Ce circuit correspond bien au comportement des métaux du groupe de zinc avec ses deux boucles de condensateur. Comme le zinc est un métal moins actif que le magnésium, il est donc possible que la couche d'oxyde ne recouvre pas totalement la surface de l'électrode. Deux autres modèles, plus complexes cette fois, permettent de modéliser chacun des échantillons. Ces modèles sont présentés à la Figure 27 c) et d). Le premier est la représentation d'une couche d'oxyde poreuse. La résistance de la solution à l'intérieur des pores R_{sp} est ajoutée pour celui-ci. Le deuxième est un modèle bicouche. Chacune des couches possède leurs propres propriétés électriques. Les valeurs correspondantes à chacune des composantes de tous les circuits ont été calculées et elles sont affichées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs des composantes électriques (R en $\Omega \text{ cm}^2$ et CPE en μF).

Échantillons		Mg	Mg-2Zn-1Mn	Zn	Zn-Mg	Zn-0,5Al
Modèle a)	R_{ct}	634 ± 141	1357 ± 321	-	-	-
	$R(QR)$	CPE_{dl}	56 ± 8	277 ± 49	-	-
Modèle b)	R_{ct}	-	-	9 ± 4	5 ± 5	13 ± 2
	$R(Q(QR))$	CPE_{dl}	-	8480 ± 2770	1220 ± 1700	2740 ± 153
		CPE_{ol}	-	23 ± 15	2030 ± 1520	29 ± 10
Modèle c)	R_{ct}	246 ± 19	717 ± 102	135 ± 35	433 ± 78	510 ± 103
	R_{sp}	480 ± 130	126 ± 24	18 ± 3	26 ± 6	18 ± 3
	$R(Q(R(QR)))$	CPE_{dl}	98 ± 44	22 ± 2	4720 ± 3250	1900 ± 429
		CPE_{ol}	44 ± 7	120 ± 48	43 ± 16	30 ± 8
Modèle d)	R_{ct}	45 ± 1	104 ± 47	20 ± 3	25 ± 4	495 ± 108
	R_{ol}	716 ± 178	583 ± 47	95 ± 27	242 ± 51	14 ± 2
	$R(QR)(QR)$	CPE_{dl}	85 ± 11	84 ± 11	2970 ± 1060	871 ± 119
		CPE_{ol}	63 ± 19	317 ± 101	77 ± 48	82 ± 49
					1850 ± 170	

La résistance de la solution est assez constante dans toutes les analyses avec une valeur de 5 à 10 Ω . En comparant les valeurs de R_{ct} au sein des deux alliages de magnésium, R_{ct} est plus élevé pour Mg-2Zn-1Mn que pour le magnésium pur. La présence de manganèse dans la couche de corrosion tend à augmenter la résistance en corrosion des alliages de zinc [98].

Les deux alliages de Zn-Mg présentent des valeurs similaires pour toutes leurs composantes électriques. Ils seront donc analysés comme étant un seul et même métal. La valeur élevée de CPE_{ol} du modèle b) est indicatif d'une corrosion préférentielle à la surface des alliages binaires de Zn-Mg. Cette corrosion préférentielle crée des micropores à la surface de la couche de corrosion. Les valeurs de CPE_{dl} sont généralement plus élevées chez le groupe du zinc que chez le groupe du magnésium, car l'effet capacitif du zinc est plus élevé, car les ions produits par celui-ci sont moins réactifs que ceux du magnésium [99]. Ces ions formeront une couche de diffusion plus épaisse ce qui ralentira le transport des électrons vers la surface. Cela peut donc expliquer la vitesse de dégradation du zinc plus faible en polarisation. Ces valeurs diminuent du zinc vers Zn-0,5Al vers Zn-Mg, ce qui indique qu'il y a accumulation de charges à l'interface électrode-électrolyte sur le zinc pur, car il n'y a pas d'élément qui sert de récepteur d'électron, comme Mg pour Zn-Mg et Zn pour Zn-Al. Dans le modèle c), la R_{sp} est très grande pour les échantillons de magnésium. Comme le magnésium se dissout rapidement, la concentration locale d'ions de magnésium augmente drastiquement dans les pores et ces ions inhibent le débit d'électron dans le circuit. Pour le modèle d) de la bicouche, R_{ct} et CPE_{dl} sont affectés par les différentes interactions entre les couches, ce qui entraînera un changement de comportement des deux composantes. La R_{ol} est beaucoup plus grande chez le groupe du magnésium, cela est causé par la couche d'oxyde plus épaisse que l'on retrouve sur ces échantillons. Les propriétés de condensateur de la couche d'oxyde sont liées à CPE_{ol} . Les propriétés diélectriques de la couche d'oxyde de Zn et de Zn-0,5Al sont influencées par la densité et l'épaisseur de cette couche qui est gouvernée par les phénomènes de diffusion. Cela n'est pas le cas pour Zn-Mg, car la couche devient moins uniforme à cause de la corrosion préférentielle de Mg.

4.1.3. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation sont présentées à la Figure 28. Comme c'était le cas lors des tests d'EIS, les deux groupes de métal sont clairement séparés. Le groupe du magnésium possède des valeurs d'OCP plus négatives que le groupe du zinc. Un OCP plus bas signifie que le métal est moins noble et donc plus actif. Le magnésium pur a l'OCP le plus négatif à -1,58 V suivi de Mg-2Zn-1Mn avec -1,48 V. On fait ensuite un saut pour passer à Zn-0,5Mg et Zn-1Mg avec -1,18 V et -1,17 V respectivement. Ensuite, il y a Zn-0,5Al avec -1,15 V et le zinc pur à -1,11 V.

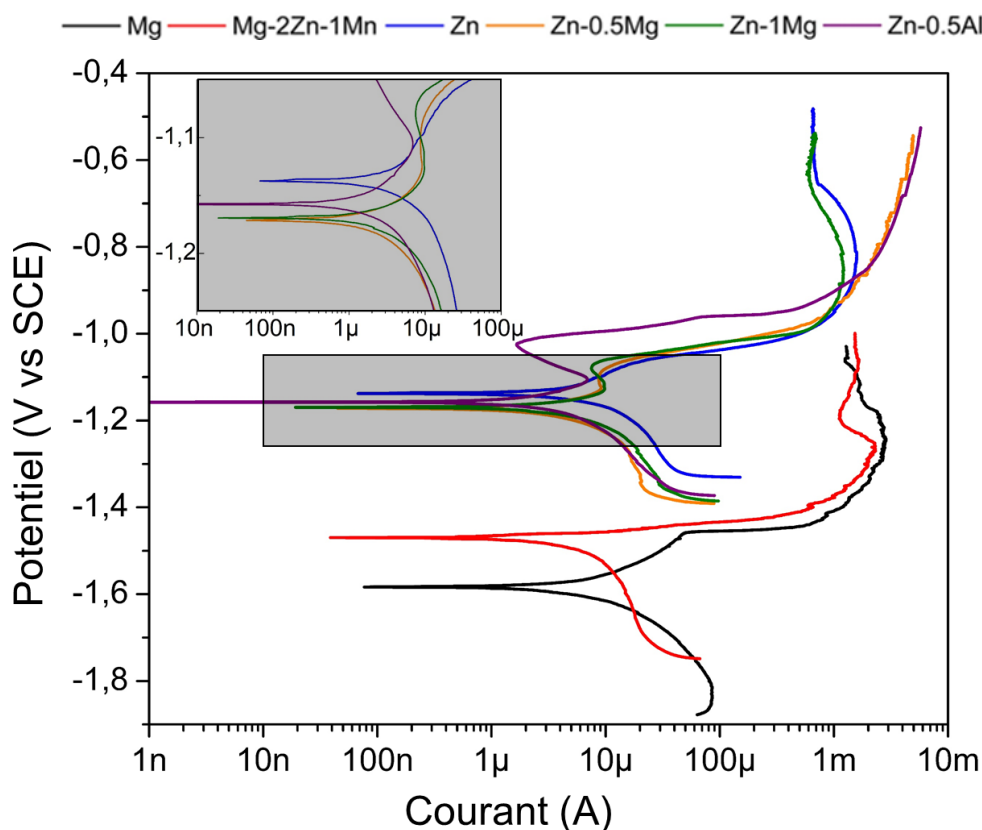


Figure 28 : Résultats des tests de PDP.

En utilisant i_{corr} provenant de l'extrapolation de Tafel et en l'insérant dans l'équation (2), la vitesse de dégradation est calculée. Toutes ces valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 10. La vitesse de dégradation varie d'un métal à l'autre. Comme cela était prévu, les alliages de magnésium se dégradent plus rapidement que les alliages de zinc. Le Mg pur se dégrade à une vitesse de

2,16 mm/année alors que le Mg-2Zn-1Mn se dégrade à 1,90 mm/année. Pour le groupe du zinc, du plus rapide au plus lent, il y a le Zn-1Mg avec 1,50 mm/année, le Zn-0,5Mg avec 1,39 mm/année, le Zn-0,5Al avec 1,14 mm/année et le zinc pur à 0,87 mm/année.

Tableau 10 : Paramètres de corrosion des tests de polarisation.

Échantillon	OCP (V vs SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vitesse de dégradation (mm/année)
Mg	-1,58 $\pm$ 0,02	94 $\pm$ 37	2,16 $\pm$ 0,84
Mg-2Zn-1Mn	-1,48 $\pm$ 0,07	84 $\pm$ 17	1,90 $\pm$ 0,38
Zn	-1,11 $\pm$ 0,06	58 $\pm$ 6	0,87 $\pm$ 0,09
Zn-0,5Mg	-1,18 $\pm$ 0,01	92 $\pm$ 5	1,39 $\pm$ 0,07
Zn-1Mg	-1,17 $\pm$ 0,01	99 $\pm$ 5	1,50 $\pm$ 0,08
Zn-0,5Al	-1,15 $\pm$ 0,01	77 $\pm$ 2	1,14 $\pm$ 0,03

En tant qu'élément d'alliage, le zinc et le manganèse affectent chacun à leur façon la dégradation du magnésium. En effet, le comportement de dégradation du magnésium est grandement influencé par les différentes impuretés présentes à l'intérieur du métal. Comme il est un métal très actif, le magnésium est couramment touché par la corrosion galvanique lorsqu'il est en contact avec d'autres métaux plus nobles comme le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt. Ces métaux deviennent donc des sites cathodiques ce qui aura pour effet d'augmenter considérablement la vitesse de dégradation du magnésium. Même si cet effet est moins sévère qu'avec les métaux mentionnés précédemment, le zinc est tout de même considéré comme une impureté. À des concentrations de 0,5 à 5 %, le zinc devrait normalement faire grimper la vitesse de dégradation de l'alliage de Mg-2Zn-1Mn. En revanche, le Mn améliore la résistance à la corrosion en augmentant la limite de tolérance aux impuretés et en diminuant la taille des grains de l'alliage. La taille des grains plus faible est directement liée par une vitesse de dégradation plus faible. L'alliage Mg-2Zn-1Mn montrera une vitesse de dégradation

Comme mentionnés auparavant, les alliages de zinc se dégradent plus lentement que les alliages de magnésium. À la Figure 29 c) et f), le Zn et le Zn-0,5Al montrent une couche d'oxyde assez uniforme qui peut servir de protection, ce qui pourrait expliquer la vitesse de dégradation plus faible que les autres alliages. Le zinc a tendance à passiver lorsqu'il est immergé dans une solution presque neutre [56]. Les alliages de Zn-Mg montrent une couche d'oxyde non uniforme parsemé de structure cristalline en forme de fleur. Les deux alliages sont similaires, mais les produits en surface sont plus épais sur l'alliage de Zn-0,5Mg, tandis que Zn-1Mg présente de petites piqures sur les parties non couvertes du métal. Le magnésium comme élément d'alliage dans le zinc aura parfois comme effet de diminuer la vitesse de dégradation de l'alliage en augmentant la concentration de la phase $Mg_{11}Zn_2$ qui, elle, est plus résistante. Cette phase riche en magnésium peut diminuer le pH à la surface du métal suffisamment pour promouvoir la formation d'espèce moins soluble comme la simonkolleite tout en inhibant la formation de produits plus soluble comme la zincite, l'hydrozincite et la smithsonite [57,100,101]. Par contre, ce phénomène devient vraiment important à des concentrations aux alentours de 3 %. À des concentrations plus faibles, comme c'est le cas ici, le magnésium forme un site de formation d'une cellule microgalvanique. Cela explique pourquoi ils se dégradent plus vite que le zinc pur.

L'alliage Zn-0,5Al ne présente qu'une seule phase, car l'aluminium possède une solubilité très élevée dans le zinc. Cette phase unique fait en sorte qu'il n'y a pas d'effet microgalvanique à la surface du métal. En conséquence, Zn-0,5Al aura une vitesse de dégradation plus faible que les autres alliages de zinc et la couche de corrosion à sa surface est uniforme et dépourvue de produits cristallins à la surface. Ceci est confirmé à la Figure 29 f).

plus faible que le Mg pur [47–49].

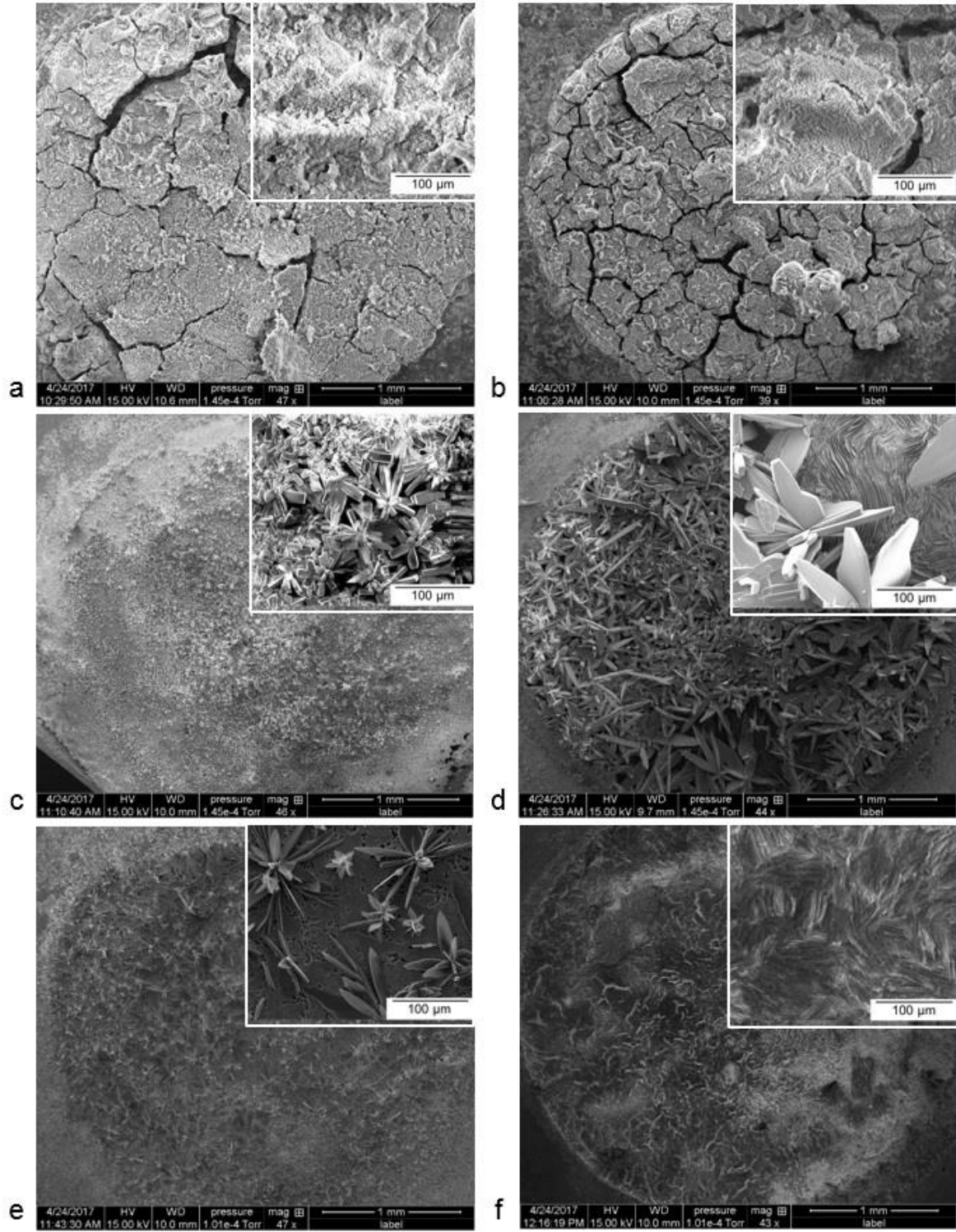


Figure 29 : Images de SEM après les tests de polarisation, a) Mg pur, b) Mg-2Zn-1Mn, c) Zn pur, d) Zn-0,5Mg, e) Zn-1Mg et f) Zn-0,5Al.

4.1.4. Bruit électrochimique

Les résultats des tests du bruit électrochimique sont représentés dans le domaine temporel et la résistance du bruit a été calculée [89]. Il est connu que R_n est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion comme il est montré à l'équation (5). Considérant une immersion de 48 h, la Figure 30 montre les valeurs de $1/R_n$ et son évolution dans le temps. Pour ne pas surcharger le graphique, seulement la valeur positive de l'écart-type est représentée. Cette représentation aide à visualiser les changements dans la vitesse de dégradation dans le temps. En effet, la vitesse de dégradation d'un métal n'est pas constante dans le temps. Elle est affectée par les changements qui surviennent à leur surface, et ce à l'instant même où l'immersion débute. Comme la technique du EN est relativement nouvelle dans le domaine des métaux biodégradables, il a été décidé que ces tests seront faits seulement sur les échantillons de métaux purs et sur l'alliage de Zn-0,5Al.

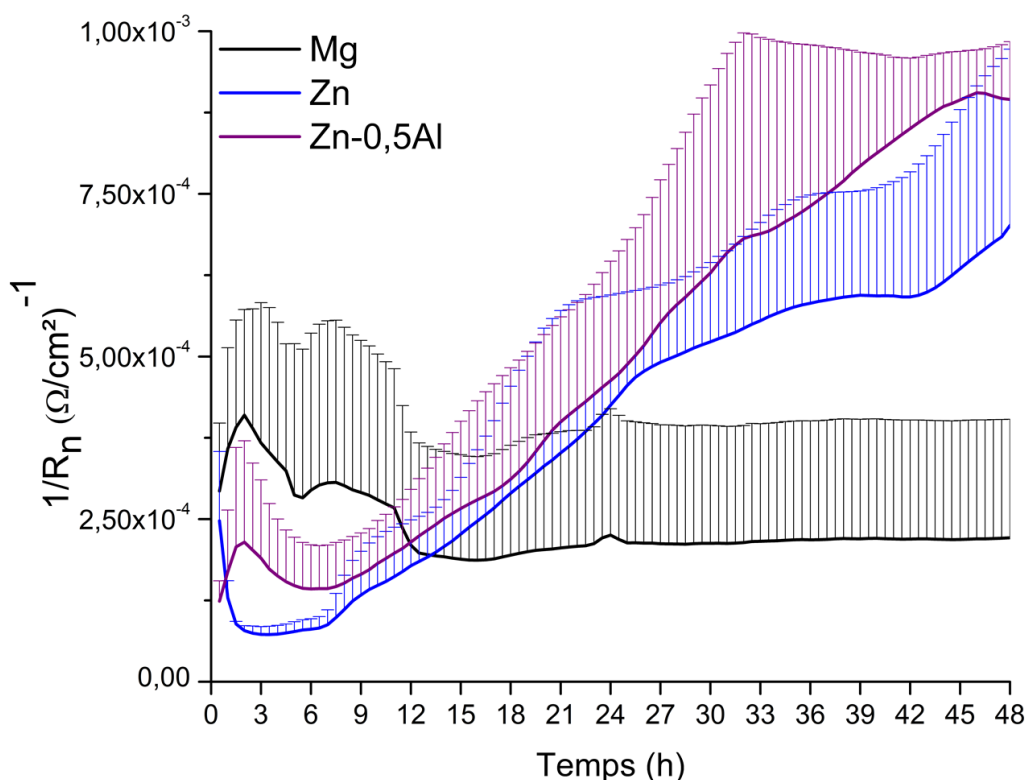


Figure 30 : Évolution de la vitesse de dégradation dans le temps.

Ici, le Mg possède la vitesse de dégradation la plus faible, alors que le Zn-0,5Al présente la vitesse la plus grande et le Zn se retrouve entre les deux après 48 h d'immersion. Le magnésium comme métal actif montre une vitesse de dégradation plus rapide initialement, et ce jusqu'à la 12^e heure d'immersion. Elle diminue ensuite sous les deux autres métaux à la 15^e heure et reste assez stable jusqu'à la fin de l'expérience. Les deux métaux du groupe du zinc voient leur vitesse de dégradation augmenter tout au long de leur immersion. À la fin de l'expérience, ces deux métaux ne donnent pas l'impression de vouloir se stabiliser.

La comparaison avec les autres tests peut être faite pour des temps d'immersion moins long. Jusqu'à 12 h d'immersion, la tendance de la vitesse de dégradation, vis-à-vis les valeurs de résistance R_p (PDP), R_{ct} (EIS) et R_n (EN), reste la même pour les trois métaux étudiés à l'aide du EN.

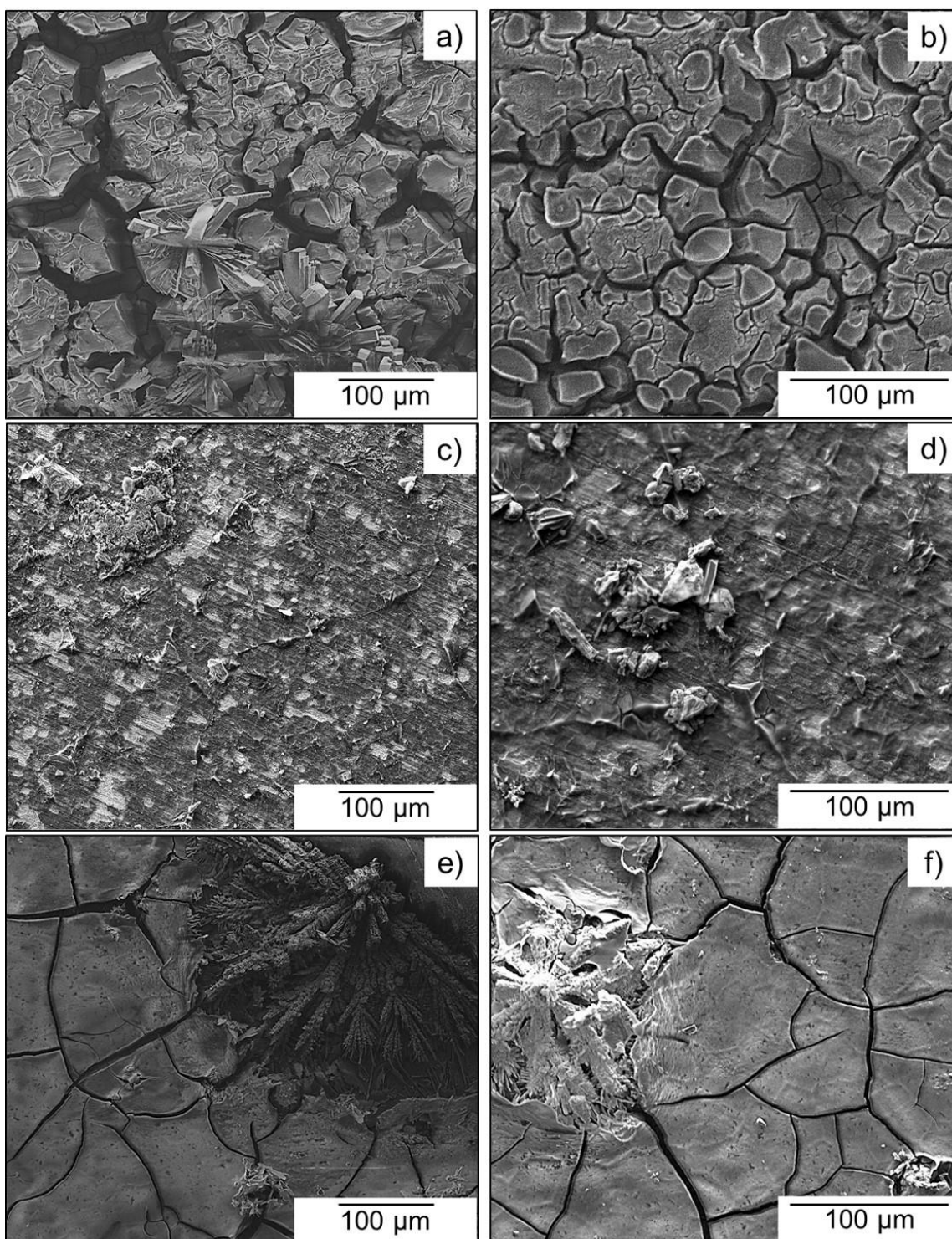


Figure 31 : Images en SEM après le test de bruit électrochimique, Mg a) et b), Zn c) et d), Zn-0,5Al e) et f).

Le magnésium se dissout très rapidement dans les solutions aqueuses et il possède énormément d'affinité avec les ions présents dans l'urine. Il y a donc rapidement une formation de produits de corrosion à la surface de l'électrode. Ces produits serviront de protection ce qui expliquerait la vitesse de dégradation plus faible que pour les deux autres métaux moins actifs et l'effet de stabilisation qui est observable. Zhang et al. ont aussi observé une vitesse de dégradation du magnésium plus faible en immersion qu'en polarisation, et ce à plusieurs reprises [52,54]. En immersion dans une solution de SBF, la vitesse de dégradation du magnésium pur passe de 8,3 mm/année lors du test de la PDP à 5,7 mm/année lors du test d'immersion. Dans une solution d'urine artificielle, elle va de 1,36 mm/année en polarisation à 0,382 mm/année en immersion.

La bonne résistance à la corrosion du Mg peut être expliquée par sa capacité à former une couche de carbonate, qui semble l'isoler de la solution, alors que Zn n'en forme pas comme le suggère le Tableau 11. De plus, la teneur élevée en phosphate dans la couche de corrosion du Mg comparativement à Zn peut également expliquer la meilleure résistance de Mg.

En étant moins active, la couche d'oxyde à la surface du zinc sera formée sur une plus longue période. La surface du métal est donc moins protégée, et ce pendant plus longtemps contrairement au magnésium. En conséquence, le zinc est plus enclin à subir des attaques localisées lors de la formation de sa couche d'oxyde et voit donc sa vitesse de dégradation augmenter. Cette hypothèse est confirmée en observant les différentes surfaces après immersion en microscopie électronique à balayage. La Figure 31 a) et b) montre la surface du magnésium. On y retrouve une couche épaisse parsemée de fissures avec quelques cristaux en surface. De plus, à l'intérieur même des fissures, il est possible de voir d'autres fissures ce qui donne un aperçu de l'épaisseur de cette couche. Pour le Zn, la surface présentée à la Figure 31 c) et d) est presque dépourvue de produits de corrosion. Quelques fissures, quelques piqûres et quelques cristaux sont aussi visibles, mais demeurent espacés. Il est même possible de voir plusieurs lignes parallèles provenant du polissage mécanique.