

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Numéro de série :.....

Numéro d'inscription : D.PHM/3C/04/16

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3ème cycle:

Spécialité: Physique des matériaux

Option: Génie des matériaux

THEME

**Etude de quelques propriétés des alliages à base de
magnésium après déformation pour utilisation comme
biomatériaux**

Présenté Par

HANNA Abdelkader

Soutenue le : 31/01/2021

Devant le jury composé de:

<u>Nom & Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Qualité</u>
BELHOUCHE Hocine	Professeur	Uni. de M'sila	Président
AZZEDDINE Hiba	Professeur	Uni. de M'sila	Directrice de thèse
FETAH Sabah	MCA	Uni. de M'sila	Examinatrice
BOUAOUADJA Nourredine	Professeur	Uni. de Setif 1	Examineur
LOUCIF Kamel	Professeur	Uni. de Setif 1	Examineur
DAKHOUCHE Achour	Professeur	Uni. de M'sila	Invité

Année universitaire: **2019 /2020**

Remerciements

Remerciements



J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, le **Pr. Hiba AZZEDDINE**, qui a accepté que je sois sous sa supervision. Je ne peux pas exprimer suffisamment ma gratitude pour son soutien, ses critiques et sa motivation éternels dans la réalisation de ce travail.

C'est un honneur pour moi que le **Pr. BELHOUCHE Hocine** ait accepté de présider le jury.

Mes sincères remerciements vont au **Dr. FETAH Sabah** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également au **Pr. BOUAOUADJA Nourredine** et au **Pr. LOUCIF Kamel** de l'Université Farhat Abbas - Sétif (Sétif 1) pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également au **Pr. DAKHOUCHE Achour** pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire des matériaux inorganiques afin d'effectuer les analyses électrochimiques et pour avoir accepté d'être invité d'honneur pour revoir ce travail.

Je suis profondément reconnaissant au **Pr. BRADAI Djamel** chef de l'équipe « Transformation de phases, Microstructure et texture », Faculté de Physique, USTHB à Alger pour son aide à réaliser ce travail.

Je remercie beaucoup le **Dr. Talal Al-SAMMAN**, de l'Institut für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH) d'Aachen, en Allemagne, et au **Dr- Ing. Norbert HORT** et **Dr. Dietmar LETZIG** du MagIC Magnesium Innovations Center, Allemagne, pour avoir aimablement fourni les échantillons.

Je tiens à remercier le **Pr. Terence. G. LONGDON** et **Dr. Yi HUANG** de la Faculté d'Ingénieur et d'Environnement, Université de Southampton- Angleterre pour la réalisation de l'hyper déformation de nos échantillons.

Je tiens également à remercier le **Dr. Thierry BAUDIN**, **Pr. Anne-Laure HELBERT** et leur équipe de l'Université de Paris Sud-France pour leur collaboration très efficace.

Sans oublier de remercier le **Pr. Jose Maria CABRERA** et le **Dr. C.C. QUESADA** de l'Université polytechnique de Catalunya, Barcelone, Espagne (UPC) pour leur aide durant mes deux stages au sein de leur établissement.

Je transmets aussi mes amitiés chaleureuses à toutes et tous mes collègues de laboratoire :« Laboratoire de physique et chimie des matériaux » et à tous ceux que j'y ai croisés. Leurs conseils, leur amitié et leur soutien m'ont été indispensables..... Salutations à vous tous.

À ceux qui m'ont parlé et qui m'ont rendu heureux. A tous ceux qui sonnent au téléphone, toutes les cloches du monde sonnent, à ceux qui viennent rêver, illusionné, l'esprit et le poul..... À mes **parents**, à ma **famille**.

Merci à toutes et à tous

Kaidi

TABLE DE MATIERES

TABLE DE MATIERES

Introduction générale	2
Chapitre I :_Etude bibliographique.....	7
Partie A :Procédés d’hyper déformation	8
Introduction	9
I.A.1 Les différentes techniques de déformation plastique conventionnelle.....	9
I.A.2 Différentes techniques de déformation sévère.....	10
Références bibliographiques	17
Partie B : mécanismes de déformation	21
Introduction	22
I.B.1 Glissement cristallographique.....	22
I.B.2 Maclage cristallographique	24
I.B.3 Facteurs influents sur l’activation des systèmes de glissement et de maclage dans le magnésium et ses alliages.	28
Références bibliographiques	30
Partie C:_Phénomènes de Recristallisation.....	32
Introduction	33
I.C.1 Restauration.....	33
I.C.2 Recristallisation.....	33
I.C.3 Croissance des grains	35
I.C.4 Recristallisation dynamique	37
I.C.5 Mécanismes de recristallisation.....	37
Références bibliographiques	42
Partie D :_Notions sur la texture cristallographique	44
Introduction	45
I.D.1 Représentation de l’orientation cristallographique des cristallites	45
I.D.2 Représentation de l’orientation à l’aide des indices de Miller	49
I.D.3 Représentation d’un ensemble d’orientations cristallines.....	50
Références bibliographiques	58
Partie E:_Généralités sur la corrosion des alliages	61
Introduction	62
I.E.1Types de corrosion.....	62
I.E.2 Facteurs qui influencent la corrosion	65

I.E.3 Résistance à la corrosion.....	67
I.E.5 Réactions électrochimiques	68
I.E.6 Techniques de caractérisation de cinétique de corrosion	68
Références bibliographiques	75
Partie F: La corrosion du Magnésium et ses alliages.....	77
Introduction	78
I.F.1 Mécanisme de corrosion du magnésium et ses alliages	79
I.F.2 Paramètres influant sur la corrosion du Mg.....	83
Références bibliographiques	86
Chapitre II: Techniques expérimentales	88
II.1 Matériaux étudiés	89
II.2 Déformation plastiques.....	90
II.3 Préparation des échantillons pour la caractérisation de la microstructure, texture et test électrochimie.	93
II.4 Techniques de caractérisation.....	93
II.5 Travail sur le test de corrosion	97
Chapitre III: Résultats et discussions	101
Partie A : Évolution de la microstructure et de la texture de l'alliage AZ31 Mg après compression uniaxiale et recuit.....	102
III.A.1 Introduction	103
III.A.2 Microstructure et texture de l'alliage d'extrudé	103
III.A.3 Microstructure et texture de l'alliage après déformation par compression uniaxiale et recuit	105
III.A.4 Discussion.....	108
Conclusion.....	116
Références bibliographiques	116
Partie B : Propriétés texturales, mécaniques et stabilité thermique de l'alliage Mg-Dy après HPT	120
III.B.1 Résultats expérimentaux	121
III.B.1.1 Etat initial de l'alliage Mg-0.41Dy	121
III.B.1.2 Evolution de la texture après hyper déformation par HPT	122
III.B.1.3 Evolution de la microdureté et de la densité de dislocation après hyper déformation par HPT.	125

III.B.1.4 la stabilité thermique d'un alliage Mg-Dy après HPT	130
III.B.2 Discussion.....	140
III.B.2.1 Mécanismes de durcissement au cours de traitement HPT	146
III.B.2.2 Importance de la précipitation et de la recristallisation durant l'hyper déformation par HPT dans l'alliage Mg-0.41Dy	148
III.B.2.3 Développement de la texture de déformation dans l'alliage Mg-0.41Dy....	150
III.B.2.4 Modes de déformation dans l'alliage Mg-0.41Dy	152
Conclusion.....	152
Références bibliographiques	154
Partie C : Effet du laminage à chaud sur le comportement à la corrosion de l'alliage de magnésium AZ31	161
III.C.1 : Evolution de la microstructure de l'alliage AZ31 après laminage à chaud .	162
III.B.2 Evolution des propriétés électrochimiques de l'alliage AZ31 après laminage à chaud	163
III.B.3 Morphologie et produit de la corrosion	168
III.B.4 les propriétés mécaniques de l'alliage	171
Conclusion.....	173
Références bibliographiques	173
Partie D : _Effets des éléments RE sur la corrosion des alliages Mg-RE	178
III.D.1 Résultats.....	179
III.D.1.1 Microstructures initiales	179
III.D.1.2 Résultats des tests électrochimiques pour l'analyse de la corrosion	182
III.D.1.3 Morphologie des produits de corrosion.....	187
III.D.2 Discussion.....	195
III.D.2.1 Effet de l'élément d'alliage spécifique des éléments terres rares (RE).....	197
III.D.2.2 Effet de la microstructure sur le comportement en corrosion	198
Conclusions	203
Références bibliographiques	204
Partie E : _Effet du traitement thermique sur la corrosion des alliages Mg-RE dans la solution de NaCl à 0.9%	207
III.E.1 Microstructures initiales et Microstructures Après traitement thermique	208
III.E.2 Evolution des propriétés électrochimiques dès l'alliage.....	211
III.E.3 les morphologies des produits de corrosion dès l'alliage	216

Conclusion.....	221
Références bibliographiques.....	222
Partie F: Corrosion et cytocompatibilité des alliages Mg-RE	224
III.F.1 Résultats	225
III.F.1.1 Tests électrochimiques	225
III.F.1.2 Tests d'immersion	229
III.F.1.3 Morphologie de la corrosion	231
III.F.1.4 Test de cytotoxicité.....	237
III.F.2 Discussion	237
III.F.2.1 Procédé de corrosion	237
III.F.2.2 Cytotoxicité.....	241
Conclusion.....	243
Références bibliographiques.....	243
Conclusion générale	248

Introduction générale

Introduction générale

Durant la dernière décennie, le magnésium et ses alliages ont été l'objet d'une remarquable attention en industrie automobile, électronique et même aéronautique [1]. A titre d'exemple, les alliages de Mg contenant de l'aluminium et du zinc (alliages des séries AZ, AZ31, AZ61 et AZ91) ont été largement utilisés dans les industries sus-citées à cause de leur faible densité spécifique [2, 3]. L'Aluminium comme élément d'alliage améliore l'aptitude à la mise en forme par modification de la texture cristallographique (orientations préférentielles des grains)[4] , augmente la résistance mécanique par effet de mise en solution solide et développe la résistance à la corrosion [5].L'addition du Zn a pour but d'affiner la taille des grains [6]. En ces dernières décennies, les séries d'alliages de Mg en général, et ceux nomenclaturés AZ ainsi que les alliages avec addition de terres rares labellisés Mg-RE (RE pour Rare Earth ou Terres Rares) suscitent une grande attention comme matériaux biomédicaux) à cause de leur biodégradabilité et propriétés mécaniques proches de celles de l'os humain, ce qui leur confère des possibilités d'être utilisés comme implants orthopédiques [7-9].

Historiquement, des recherches ont montré que le Mg pouvait servir de matériau pour implants biodégradables et ce depuis plus d'un siècle [10]. Leurs utilisations comme ligatures, plaques ou vis ont été plus ou moins couronnées de succès. La plupart des utilisations n'ont pas abouti en raison des faibles niveaux de pureté ou une mauvaise compréhension du comportement à la corrosion du Mg [10-16]. La corrosion rapide qui a eu lieu et le dégagement du gaz d'hydrogène ont fait que peu d'études ont été effectuées au milieu du siècle dernier et que de nombreux chirurgiens ont abandonné le Mg. Ces deux inconvénients ont été contournés récemment (années 2000) grâce à la production de Mg de très haute pureté et de la maîtrise de la cinétique de corrosion.

Ces deux familles d'alliages focalisent les intérêts des scientifiques et industriels depuis un certain temps comme l'atteste le nombre de publications scientifiques qui leur ont été consacrées.

Les familles d'alliages de Magnésium se distinguent par leurs modes d'élaborations qui sont conditionnées par leurs utilisations ; On distingue les alliages de coulée (Cast Alloys comme la série AZ91 et les alliages Mg-RE) et les alliages de forgeage qui se destinent à une mise en forme ultérieure par déformation plastique comme le laminage, l'emboutissage etc...Les alliages de coulée sont destinés à obtenir des pièces relativement compliquées impossibles à mettre en forme par déformation plastique, c'est le cas par exemple de carter de moteur ou d'éléments de boîtes de

vitesse. L'alliage AZ31 est l'exemple type de l'alliage de forgeage, il est produit exclusivement sous forme de tôles.

Durant les dernières décennies, des processus de mise en forme par déformation plastique sévère (SPD) ont été développés et même implémentés en industrie. Nous citons les trois techniques les plus usitées et les plus étudiées. Il s'agit des techniques ECAP (pour Equal Channel Angular Pressing ou Pressage dans un canal coudé à aires égales), l'ARB (pour Accumulative Roll Bonding ou Soudage par co-laminage), la HPT (pour High Pressure Torsion ou Torsion sous haute pression). Ces techniques ont été utilisées dans le but d'améliorer considérablement la dureté et ductilité des alliages à base de Al, Cu, Fe et Mg. Elles ont le potentiel de produire des matériaux et alliages à grains ultra fins (UFG) caractérisés par une limite élastique élevée et une super-plasticité et également un effet significatif sur la taille et la répartition des précipités dans la matrice.

Les améliorations de propriétés mécaniques (haute dureté, excellente ductilité et super-plasticité) sont attribuées à une combinaison d'une microstructure granulaire ultrafine associée à la présence d'une grande quantité de défauts ponctuels (lacunes) et de défauts linéaires (dislocations).

Mettre en forme des matériaux à grains ultrafins en utilisant une déformation plastique sévère (SPD), ECAP, ARB et HPT a prouvé son efficacité pour améliorer l'homogénéité de la microstructure des alliages Mg comme leur résistance à la corrosion par dissolution des impuretés et accélération de la passivité des alliages à base de Mg.

En plus des déformations plastiques sévères, les éléments d'alliage sont une autre alternative efficace pour améliorer les propriétés mécaniques et augmenter la résistance à la corrosion des alliages à base de Mg. Récemment, il a été signalé que les éléments des terres rares (RE) ont des effets importants sur la résistance à haute température et la résistance au fluage des produits à base de Mg et peuvent améliorer considérablement leur résistance à la corrosion. Cependant, certains rapports récents ont indiqué que certains éléments RE tels que les éléments La et Ce devraient être utilisés avec précaution en raison des problèmes de toxicité par rapport aux autres éléments RE.

Cependant, malgré le nombre croissant et les efforts considérables en recherche et développement pour innover et trouver les meilleurs compromis entre techniques de mise en forme conventionnelles ou sévères et les ajouts d'éléments d'addition (RE), de

nombreuses zones d'ombre concernent les évolutions des microstructures, texture, propriétés mécaniques et tenue à la corrosion, persistent et demandent éclaircissement.

Le dernier point concernant la tenue à la corrosion des alliages de Mg (AZ31 et Mg-RE) constitue une préoccupation primordiale dans le monde en général et doit concerner impérativement notre pays. En effet, ces alliages, sont appelés à remplacer les alliages à base de Ti-6Al-4V ou de Co-Cr-Mo-Ni ainsi que les autres matériaux composites coûteux et qui demandent une seconde intervention après leur implantation dans le corps humain. Les alliages à base de Mg sont bio-résorbables et l'évacuation de leurs éléments ne devrait pas poser de problèmes carcinogènes. Comme quatrième ion métallique le plus abondant trouvé dans le corps humain, l'ion Mg^{2+} , est un nutriment vital pour la vie et est présent dans tous les types de cellules pour tous les organismes [17-22]. Le Mg est une exigence alimentaire fondamentale et est efficacement contrôlée dans le corps par des mécanismes homéostatiques [23, 24]. Par conséquent, la toxicité du Mg n'est généralement pas considérée comme un problème.

Une analyse exhaustive de tenue à la corrosion nécessite l'étude des effets du type de solution, du pH et de la concentration des ions, des éléments d'addition, des phases précipitées, des types de déformation plastique, de la taille des grains et de la texture initiale.

Le comportement en corrosion des alliages métalliques pour des applications biomédicales est généralement étudié par des essais électrochimiques et par immersion. Dans les deux techniques, les échantillons doivent être testés dans une solution aqueuse de NaCl à une certaine concentration spécifique ou dans un fluide corporel humain simulé (SBF pour Simulated Body Fluid), les deux solutions simulent le sang humain à des degrés différents.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail qui se veut une contribution à l'étude de la microstructure, texture, propriétés mécaniques, stabilité thermique après mise en forme par déformation plastique conventionnelle (Laminage à chaud) et sévère (HPT) d'alliages AZ31 et Mg-RE (RE=Ce, Dy, Gd, Nd, La). En deuxième partie, la tenue en corrosion aqueuse (dans une solution de NaCl) a été étudiée. L'ensemble des investigations a nécessité l'utilisation d'un large panel de techniques analytiques complémentaires (MO, MEB/EBSD, DRX, microdureté, DSC, XPS, Raman, tests potentiodynamiques et d'immersion, spectroscopie d'impédance électrochimique etc...). Cependant, nous nous limiterons à analyser quatre des huit causes qui influencent la corrosion des alliages AZ31 et Mg-RE.

Le manuscrit de thèse est articulé autour de quatre chapitres:

- **Le premier chapitre** qui se subdivise en cinq parties présentant des considérations générales et aspects théoriques sur les mécanismes de déformation plastique, la recristallisation et la corrosion des matériaux à structure hexagonale en général et des alliages de Mg en particulier.
- **Le deuxième chapitre** présente les alliages étudiés, le procédé d'hyper déformation HPT, les techniques de caractérisation légères et lourdes de la microstructure, de texture, et les mesures électrochimiques.
- **Le troisième chapitre** consigne l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Références bibliographiques

- [1] S. Schumann, H. Friedrich, Current and future use of magnesium in the automobile industry, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland, 2003, pp. 51-56.
- [2] J. Carter, R. Verma, P.J.M.T. Krajewski, Mechanical Behavior of AZ31 Sheet Materials at Room and Elevated Temperature, (2008) 69-74.
- [3] P.E. Krajewski, S.H. Kim, J.T. Carter, R.J. Verma, Automotive Applications and Future Opportunities, 20 (2007) 60-68.
- [4] X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M.J.M.S. Mabuchi, E. A, Influence of aluminum content on the texture and sheet formability of AM series magnesium alloys, 633 (2015) 144-153.
- [5] J. Hirsch, T.J.A.M. Al-Samman, Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications, 61 (2013) 818-843.
- [6] M. Esmaily, J. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.J.P.i.M.S. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, 89 (2017) 92-193.
- [7] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C. Wirth, H.J.B. Windhagen, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, 26 (2005) 3557-3563.
- [8] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F.J.C.o.i.s.s. Feyerabend, m. science, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, 12 (2008) 63-72.

- [9] X.B. Chen, D.R. Nisbet, R.W. Li, P. Smith, T.B. Abbott, M.A. Easton, D.-H. Zhang, N.J.A.b. Birbilis, Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating, 10 (2014) 1463-1474.
- [10] E.J.C.M.J.E. Huse, A new ligature, 172 (1878).
- [11] A.J.B.M.S.N.C. Lambotte, L'utilisation du magnésium comme matériel perdu dans l'osteosynthèse, 28 (1932) 1325-1334.
- [12] J.J.P.m. Verbrugge, La tolérance du tissu osseux vis-à-vis du magnésium métallique, 55 (1933) 1112-1114.
- [13] J. Verbrugge, Le Matériel métallique résorbable en chirurgie osseuse, par Jean Verbrugge, Masson, 1934.
- [14] J.J.B.M.S.N.C. Verbrugge, L'utilisation du magnésium dans le traitement chirurgical des fractures, 59 (1937) 813-823.
- [15] V. Troitskii, D.J.K. Tsitrin, The resorbing metallic alloy 'Osteosinthezit' as material for fastening broken bone, 8 (1944) 41-44.
- [16] M.J.K. Znamenskii, Metallic osteosynthesis by means of an apparatus made of resorbing metal, 12 (1945) 60-63.
- [17] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G.J.B. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review, 27 (2006) 1728-1734.
- [18] N.-E.L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J.A. Khawaja, A.J.C.c.a. Lewenstam, Magnesium: an update on physiological, clinical and analytical aspects, 294 (2000) 1-26.
- [19] G.J.C.s. Song, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, 49 (2007) 1696-1701.
- [20] H.G. Seiler, H. Sigel, A. Sigel, Handbook on toxicity of inorganic compounds, (1988).
- [21] J.J.C.S.B. Leroy, Necessite du magnésium pour la croissance de la souris, 94 (1926) 431.
- [22] J.E. Lusk, R. Williams, E.P.J.J.o.B.C. Kennedy, Magnesium and the growth of Escherichia coli, 243 (1968) 2618-2624.
- [23] J.J.M.a.o.m. Vormann, Magnesium: nutrition and metabolism, 24 (2003) 27-37.
- [24] J.J.N.r. Sojka, Magnesium supplementation and osteoporosis, 53 (1995) 71-74.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Partie A :

Procédés d'hyper déformation

Introduction

Pour toute construction ou fabrication mécanique, le choix du matériau à utiliser est souvent le résultat d'un compromis entre plusieurs propriétés. Une des propriétés les plus importantes est la ductilité, nécessaire pour la mise en forme des matériaux. Elle caractérise la capacité d'un matériau à se déformer de manière irréversible (plasticité) sans se rompre. La déformation plastique des matériaux métalliques est essentiellement régie par le glissement des dislocations. Dans ce qui suit, on verra en quoi ces défauts sont nécessaires pour expliquer la déformation plastique des matériaux métalliques [1, 2].

I.A.1 Les différentes techniques de déformation plastique conventionnelle

Une déformation plastique par différentes techniques telles que l'extrusion, tréfilage, forgeage et laminage effectue une modification contrôlée du matériau usiné donc une modification très importante dans la microstructure et la texture. Parmi les principales techniques, on cite l'extrusion, le laminage et la compression plane.

I.A.1.1 L'extrusion

L'extrusion est une technique de mise en forme appliquée sur presque tous types de matériaux. Elle consiste à pousser un matériau (sous forme de billette) à travers une filière par pression hydrostatique. Cette technique permet d'obtenir des produits de différentes formes simples (tube par exemple) ou compliquées (destinés au bâtiment) (voir figure I.A.1). L'extrusion sert donc dans l'industrie à fabriquer des produits dit « longs ».

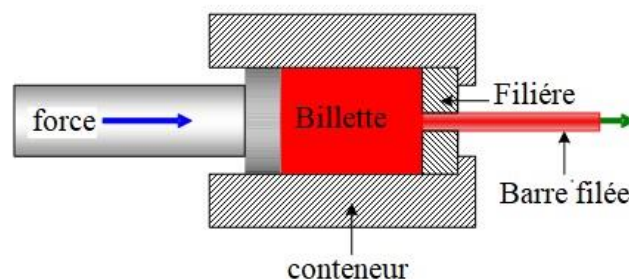


Figure I.A.1:Schéma du principe d'extrusion.

I.A.1.2 Laminage (Rolling)

La déformation par laminage classique est obtenue par compression continue de deux cylindres (laminoirs) parallèles tournant dans des sens opposés et a pour but de

réduire l'épaisseur du matériau et l'obtention des produits plats (figure I.A.2). Le taux de laminage est donné par l'expression suivante :

$$L = \frac{e_0 - e_f}{e_0} \times 100 \quad (\text{I.A.1})$$

Où e_0 et e_f sont les épaisseurs initiale et finale du produit.

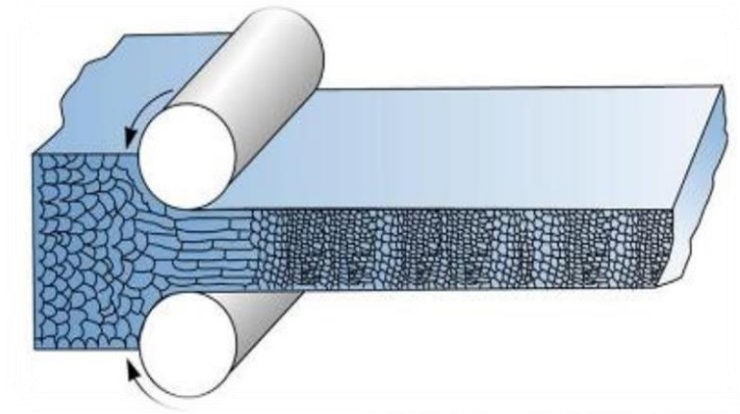


Figure I.A.2:Schéma du principe de laminage.

I.A.1.3 Compression uniaxiale

La déformation par compression uniaxiale ou dite compression simple consiste à comprimer un échantillon sous forme cylindrique entre deux plateaux parallèles d'une presse rigide (figure I.A.3).

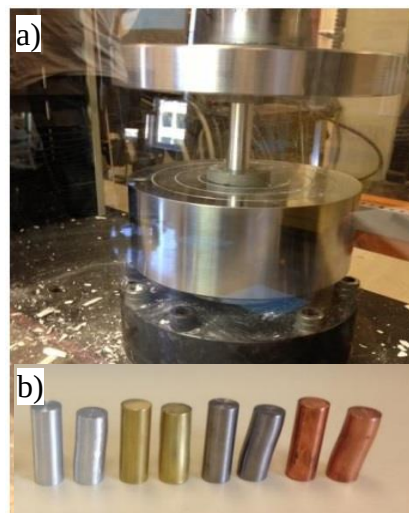


Figure I.A.3 : (a) Photographie de la machine Compression uniaxiale (b) Photographie des échantillons. Chaque paire de matériaux contient des échantillons avant (à gauche) et après (à droite) les tests de compression (aluminium, laiton, acier, cuivre).

I.A.2 Différentes techniques de déformation sévère

Les processus de déformation plastique sévère (SPD) sont définis comme des processus de formage des métaux dans lesquels une grande déformation plastique est imposée sur un processus en vrac afin de fabriquer un métal à grain ultrafin. L'objectif des procédés SPD pour la création de métal à grain ultrafin est d'améliorer les propriétés physico-métallurgiques du matériau [3]. Divers processus SPD tels que ECAP (equal channel angular pressing) [4, 5], ARB (accumulative roll-bonding) [1, 6], HPT (high pressure torsion) [7, 8], RCS (repetitive corrugation and straightening) [9], CEC (cyclic extrusion compression) [10], torsion extrusion (TE) [11], STS (severe torsion straining) [12] et CCDF (cyclic closed-die forging) [13], ont été développés.

Cependant, ECAP, ARB et HPT sont les procédés souvent étudiés pour produire des métaux à grains ultrafines. On sait que les métaux produits par ces procédés ont des grains moyens de très petites tailles, inférieures à 1 μm , avec la plupart des joints de grains ayant un grand angle de désorientation [8]. Figueiredo *et al.* [14] ont reporté que l'HPT jusqu'à 10 tours peut affiner la taille de grain jusqu'à 560 nm et 3.2 μm par ECAP jusqu'à 4 passe dans magnésium pur.

I.A.2.1 Processus de presse angulaire à canal égal (ECAP)

Segal [5] a proposé ce procédé en 1977 afin de créer un matériau à grains ultrafins. Bien que l'ECAP soit généralement appliqué aux métaux solides, il peut également être utilisé pour la consolidation de poudre. Kudo *et al.* [15] ont eu recours au côté répétitif extrusion avec contre-pression pour consolider une poudre d'aluminium pur. Dans les années 1990, les développements de matériaux grains ultrafins ont été réalisés avec cette méthode par Valiev *et al.* [4, 8], Horita *et al.* [16, 17] et Azushima *et al.* [18]. Le principe de cette technique repose sur une déformation confinée par cisaillement.

Une billette de forme parallélépipédique ou cylindrique est contrainte à passer (une longueur comprise entre 40 et 120 mm), sous l'effet de la pression d'un piston, dans une matrice coudée et de dimensions fixes. L'affinement microstructural est obtenu après un nombre de passe dans la matrice généralement compris entre 4 et 20 passes.

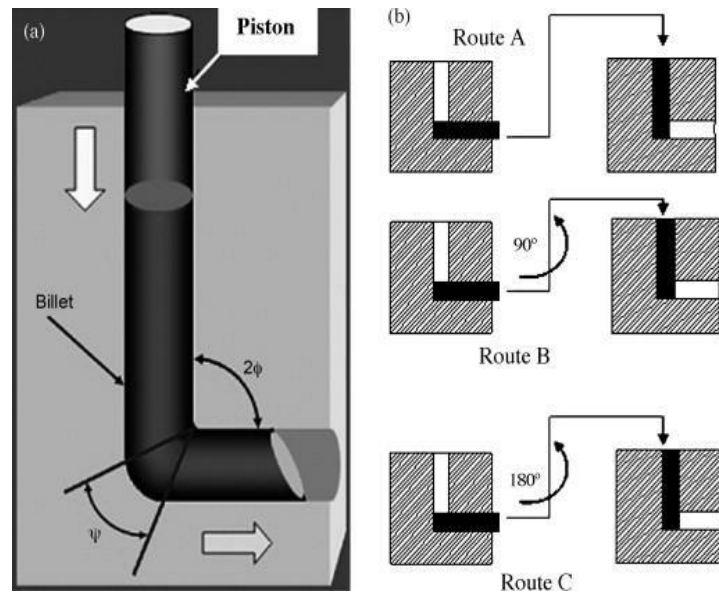


Figure I.A.4 : Schéma du principe et les différentes routes d'ECAP.

La figure I.A.4 présente le schéma de principe de cette technique, Le coude d'extrusion de la matrice possède deux angles d'intersection, l'un externe notée ψ , et l'autre interne notée 2ϕ (angle variable typiquement entre 90° et 120°). La déformation totale est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) + \operatorname{cosec} \left(\frac{\phi + \psi}{2} \right) \right\} \quad (\text{I.A.2})$$

Selon la littérature, la technique ECAP se décline en six route [19]:

- Route A : L'orientation de la billette reste inchangée entre toutes les passes.
- Route B (ou B_A): La billette est tournée autour de son axe longitudinal après chaque passe d'un angle de 90° alternativement dans le sens contraire des aiguilles d'une montre.
- Route D (ou B_C): La billette est tournée autour de son axe longitudinal après chaque passe d'un angle de 90° dans le sens des aiguilles d'une montre.
- Routes B_{30} , B_{45} et B_{60} : Salimyanfard *et al.*[20] ont inventé ces routes pour lesquelles la billette est toujours tournée entre chaque passe dans la même direction d'un angle constant (30 , 45 et 60°).
- Route C : La billette est tournée dans le même sens autour de son axe longitudinal après chaque passe d'un angle de 180° .

I.A.2.2 Processus de co-laminage accumulatif (ARB)

Le processus ARB a été développé par Saito *et al.* [1, 21, 22]. Le principe du processus ARB est représenté systématiquement dans la figure 5. L'empilement de tôles et le collage au rouleau conventionnel sont répétés dans le processus. Premièrement, une bande est soigneusement placée sur une autre bande. Les interfaces des deux bandes sont préalablement traitées en surface afin d'améliorer la force de liaison. Les deux couches sont assemblées par laminage, comme dans le processus de collage au rouleau conventionnel. Ensuite, la longueur du matériau roulé est coupée en deux moitiés. Les bandes sectionnées sont de nouveau traitées par surface, empilées et roulées. Ces procédures peuvent être répétées en principe à l'infini (figure I.A.5)

La déformation équivalente après n cycles du processus ARB peut être exprimée comme [21]:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \ln(r), r = 1 - \frac{t}{t_0} = 1 - \frac{1}{2^n} \quad (\text{I.A.3})$$

Où t_0 est l'épaisseur initiale, t est l'épaisseur finale des deux feuilles empilées après hyper déformation par ARB. r la réduction de l'épaisseur par cycle.

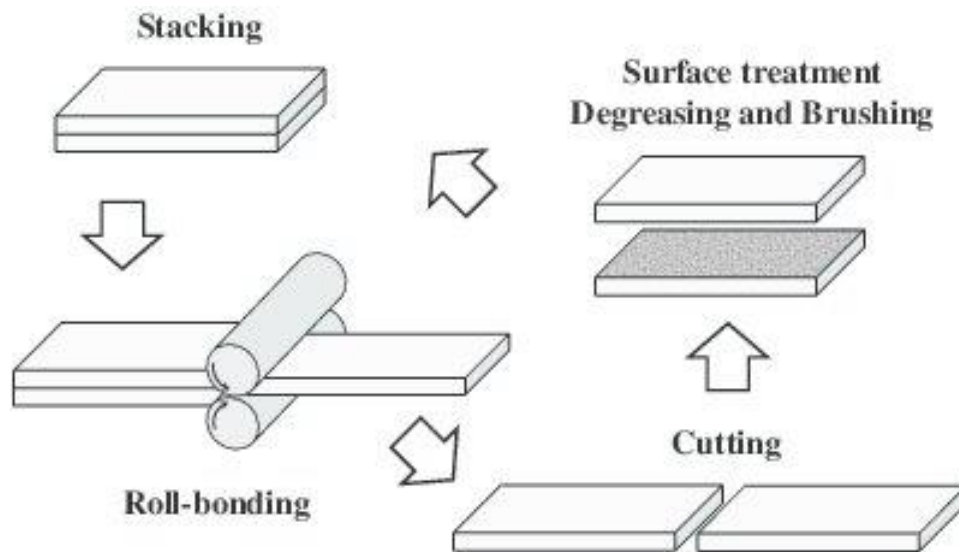


Figure I.A.5: Schéma du principe d'ARB [1].

I.A.2.3 Procédé de torsion à haute pression (HPT)

La méthode HPT (torsion haute pression) fait actuellement l'objet de beaucoup d'attention en tant que déformation plastique sévère (SPD) principalement à cause des rapports du professeur Ruslan Z. Valiev et de son collègue en 1988. Ils ont signalé

l'efficacité de la méthode dans la création de structures à grains ultrafins (UFG) avec des joints de grains à angle principalement prédominant, ce qui a ouvert la voie à un nouvel âge pour les matériaux nano SPD aux propriétés innovantes. Le professeur Percy W. Bridgman a été le premier à introduire la méthode HPT en 1935 [23, 24]. Bridgman a été le pionnier de l'application d'une contrainte de cisaillement en torsion élevée combinée à une pression hydrostatique élevée sur de nombreux types de matériaux tels que des éléments purs [25], des matériaux métalliques [26], des verres [24], des matériaux géologiques. et minéraux) [27], des matériaux biologiques [28], des polymères et de nombreux types de composés organiques et inorganiques [29].

Valiev *et al.* [7] ont développé les dernières versions de l'HPT par l'utilisation d'un appareil sous haute pression comme nous montre la figure I.A.6.

Le procédé HPT consiste à placer un disque de matériau peu épais entre deux enclumes massives, ces dernières subissent en même temps une grande pression P de l'ordre de quelques GPa en plus de la torsion, ce qui entraîne des forces de frictions causées par rotation de l'enclume inférieure [30].

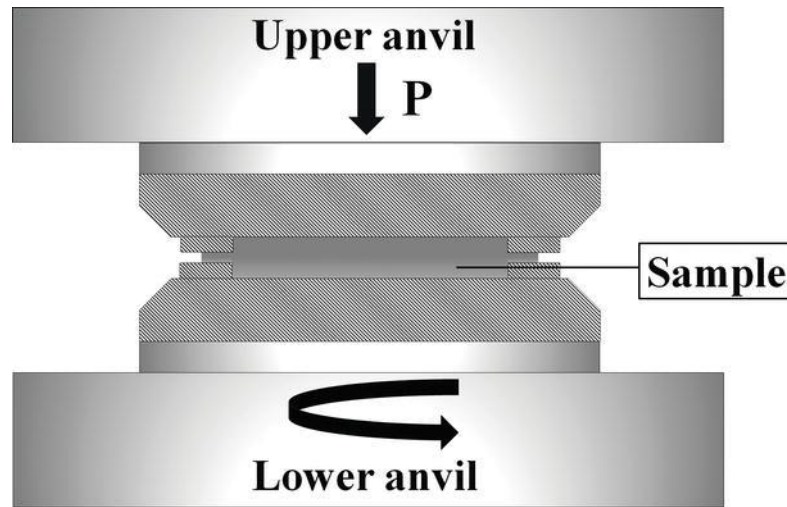


Figure I.A.6: Illustration schématique du principe de l'HPT.

Quand un disque est traité par HPT conventionnelle, il est possible d'estimer la déformation imposée. La relation entre de très petites rotations $d\theta$ et un déplacement dl dans un disque de rayon r est $dl = r d\theta$ (voir figure I.A.7).

Le gradient de contrainte du cisaillement est donné par la formule suivante :

$$d\gamma(r) = \frac{dl}{h} = \frac{r d\theta}{h} \quad (\text{I.A.4})$$

Où h est l'épaisseur du disque.

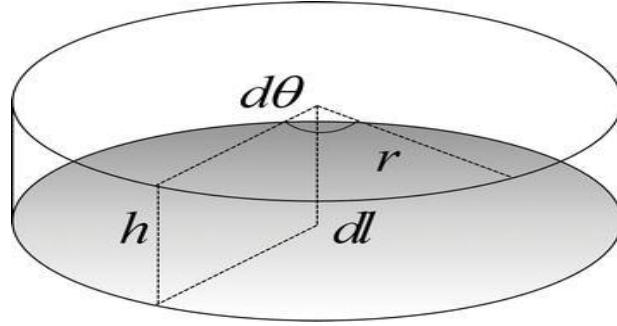


Figure I.A.7 : Une vue schématique de la dimension de l'échantillon et des paramètres utilisés pour estimer la contrainte imposée en HPT.

En supposant en outre que l'épaisseur du disque est indépendante de l'angle de rotation θ , il découle de l'intégration formelle que, puisque $\theta = 2\pi N$, la déformation totale au cisaillement, γ , peut être exprimée par :

$$\gamma(r) = \frac{2\pi Nr}{h} \quad (\text{I.A.5})$$

où N est le nombre de rotations. La déformation équivalente de Von Mises est calculée en utilisant une relation couramment utilisée :

$$\varepsilon = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (\text{I.A.6})$$

Théoriquement, la contrainte imposée pendant HPT est donnée par Equation. (I.A.5). En conséquence de cette expression, la déformation est égale à zéro au centre de l'échantillon et augmente linéairement jusqu'à atteindre un maximum près des bords. Ainsi, la microstructure produite et par HPT est hétérogène.

Afin de mieux comprendre le durcissement, l'adoucissement du matériau déformé par HPT, il est nécessaire de suivre l'évolution de la microdureté H_v avec la déformation équivalente. Certains auteurs ont rapporté que la microdureté varie également de manière significative le long du rayon des disques traités par HPT [30-32]. Dans les travaux de Kawasaki *et al.* [33], le traitement par torsion à haute pression a été effectué en 1/4, 1 et 5 tours, et des mesures détaillées de microdureté ont été enregistrées sur de l'aluminium de haute pureté (99,99%). La dureté (voir figure 8) est initialement élevée dans les centres des disques l'HPT, mais il est indiqué que l'entraînement en torsion devient raisonnablement homogène.

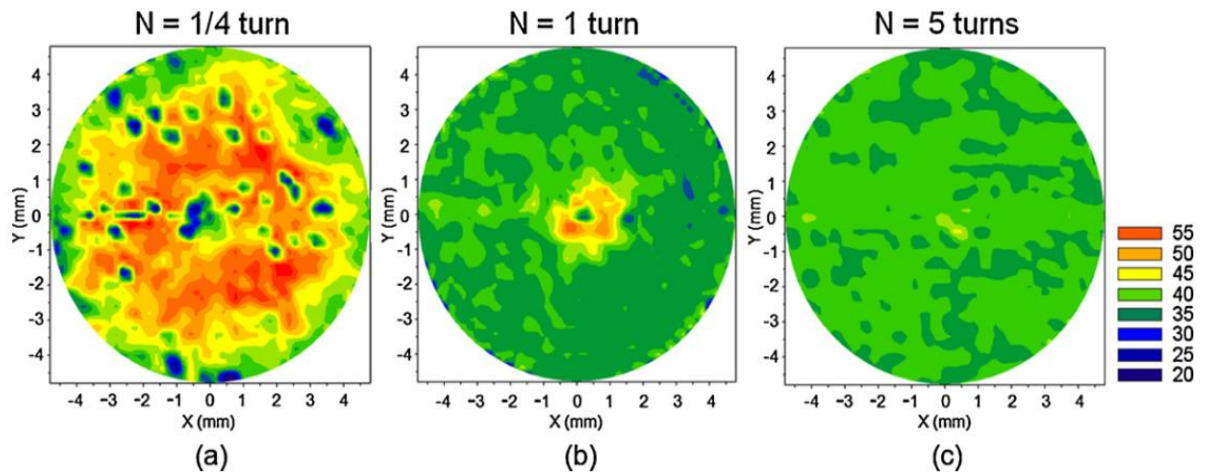


Figure I.A.8 : Cartes de contour de dureté à code de couleur pour l'aluminium de haute pureté après (a) 1/4, (b) 1 et (c) 5 tours.

Néanmoins, il est possible d'obtenir des structures homogènes le long du diamètre du disque en augmentant le nombre de révolutions [34, 35]. En général, trois modèles ont été proposés dans la littérature [36] comme nous montre la figure I.A.9:

- ❖ Durcissement sans restauration avec l'augmentation de la déformation équivalente, comme dans le cas du Ni [34], Cu [37], Au et Ag [38, 39] en plus d'autres éléments métalliques.
- ❖ Durcissement dans le premier stade de traitement suivi par une restauration rapide. L'évolution rapide de restauration est en raison de l'énergie des défauts d'empilement qui est très élevée et elle conduit à la restauration rapide de la microstructure, comme dans le cas du Mg de haute pureté [40], Al de haute pureté [36].
- ❖ Adoucissement significatif dans le premier stade de traitement, dans la deuxième étape, il y a une stabilité. La diminution de la contrainte dans les métaux dépend fortement de leur température de fusion et de la température homologue. Métaux avec des températures de fusion très basses telles que Pb, Sn, In et Zn présentent un adoucissement complet de la contrainte au lieu de l'écrouissage attendu [41].

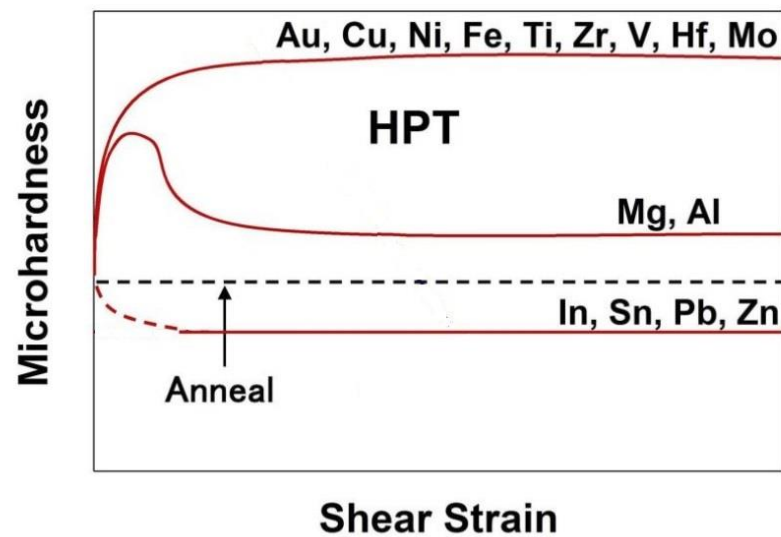


Figure I.A.9 : Illustration du comportement d'écrouissage et d'assouplissement des métaux purs par traitement HPT.

Références bibliographiques

- [1] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong, Ultra-Fine Grained Bulk Aluminum Produced by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, *scripta materialia*, 39 (1998) 1221-1228.
- [2] B. Jaoul, Étude de la plasticité et application aux métaux, par B. Jaoul. Préf. de C. Crussard, Paris, Dunod, 1965.
- [3] D. International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic, M. Zehetbauer, R.Z. Valiev, Nanomaterials by Severe Plastic Deformation : proceedings of the Conference "Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, NANOSPD2," December 9-13, 2002, Vienna Austria, in, Wiley-VCH, Weinheim.
- [4] Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation, in, Minerals Metals and Materials Society, 2006.
- [5] V.M. Segal, Severe plastic deformation: simple shear versus pure shear, *Materials science & engineering. A. Structural materials : properties, microstructure and processing.*, 338 (2003) 331.
- [6] N. Tsuji, Ultrafine Grained Steels, *Tetsu-to-Hagane* Tetsu-to-Hagane, 88 (2002) 359-369.
- [7] R.Z. Valiev, Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals, *Materials Science And Engineering A*, 234/236 (1997) 59-66.

- [8] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure, *Materials Science & Engineering A*, 137 (1991) 35-40.
- [9] J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe, Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening, *Acta Materialia*, 49 (2001) 1497-1505.
- [10] R.M. Korbelt, A. Richert, The Effects of Very High Cumulative Deformation on Structure and Mechanical Properties of Aluminium, in: , *Proceedings of Second RISO International Symposium on Metallurgy and Material Science*, 1981, pp. 445–450.
- [11] S. Mizunuma, Large Straining Behavior and Microstructure Refinement of Several Metals by Torsion Extrusion Process, *MSF Materials Science Forum*, 503-504 (2006) 185-192.
- [12] N. Katsuaki, N. Koji, K. Kenji, K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, Development of Severe Torsion Straining Process for Rapid Continuous Grain Refinement, *Materials Transactions.*, 45 (2004) 3338-3342.
- [13] T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation, in, *Springer Netherlands : Imprint : Springer, Dordrecht*, 2000.
- [14] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP, *J Mater Sci Journal of Materials Science : Full Set - Includes 'Journal of Materials Science Letters'*, 45 (2010) 4827-4836.
- [15] Matsumoto Y, Uda M, K. H, Consideration of Aluminum Powder by High Plastic Process, in: *Proceedings of 1998 Japanese Spring Conference on Technology of Plasticity*, Japanese 1998, pp. 159-162.
- [16] M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Processing of metals by equal-channel angular pressing, *journal of materials science*, 36 (2001) 2835-2844.
- [17] K. Nakashima, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing, *Acta Materialia*, 46 (1998) 1589-1599.
- [18] A. Azushima, K. Aoki, Properties of ultrafine-grained steel by repeated shear deformation of side extrusion process, *Materials Science and Engineering: A*, 337 (2002) 45-49.
- [19] R.E. Barber, T. Dudo, P.B. Yasskin, K.T. Hartwig, Product yield for ECAE processing, *SMM Scripta Materialia*, 51 (2004) 373-377.

- [20] F. Salimyanfard, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh, M. Hoseini, J.A. Szpunar, Textural evaluation of copper produced by equal channel angular pressing with routes A and B30, *Materials Science And Engineering A*, 527 (2010) 6260-6269.
- [21] N. Tsuji, Y. Saito, S.H. Lee, Y. Minamino, ARB (Accumulative Roll-Bonding) and other new Techniques to Produce Bulk Ultrafine Grained Materials, *ADEM Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 338-344.
- [22] S.H. Lee, Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, Role of shear strain in ultragrain refinement by accumulative roll-bonding (ARB) process, *Scripta Materialia*, 46 (2002) 281-285.
- [23] P.W. Bridgman, The Effect of Hydrostatic Pressure on Plastic Flow under Shearing Stress, *Journal of Applied Physics*, 17 (1946) 692-698.
- [24] P.W. Bridgman, Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure, *Phys. Rev. Physical Review*, 48 (1935) 825-847.
- [25] P.W. Bridgman, Polymorphism, Principally of the Elements, up to 50,000 kg, *Phys. Rev. Physical Review*, 48 (1935) 893-906.
- [26] P.W. Bridgman, Effects of Pressure on Binary Alloys: II. Thirteen Alloy Systems of Low Melting Monotropic Metals, *procameracadarts Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 83 (1954) 151-190.
- [27] E.S. Larsen, P.W. Bridgman, Shearing experiments on some selected minerals and mineral combinations, [J.D. & E.S. Dana], [New Haven], 1938.
- [28] A. Kokorevics, J. Gravitis, Cellulose depolymerization to glucose and other water soluble polysaccharides by shear deformation and high pressure treatment, *Glycoconjugate journal*, 14 (1997) 669-676.
- [29] P.W. Bridgman, Polymorphic Transitions up to 50,000 Kg/Cm of Several Organic Substances, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 72 (1938) 227.
- [30] M. Kawasaki, H.-J. Lee, B. Ahn, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, *JMRTEC Journal of Materials Research and Technology*, 3 (2014) 311-318.
- [31] H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu, *materials science and engineering -lausanne- A*, 290 (2000) 128-138.

- [32] Z. Yang, U. Welzel, Microstructuremicrohardness relation of nanostructured Ni produced by high-pressure torsion, *Materials Letters* *Materials Letters*, 59 (2005) 3406-3409.
- [33] M. Kawasaki, S.N. Alhajeri, C. Xu, T.G. Langdon, The development of hardness homogeneity in pure aluminum and aluminum alloy disks processed by high-pressure torsion, *MSA Materials Science & Engineering A*, 529 (2011) 345-351.
- [34] A.P. Zhilyaev, S. Lee, G.V. Nurislamova, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 2753-2758.
- [35] A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.K. Kim, M.D. Baro, J.A. Szpunar, T.G. Langdon, Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion, *Acta Materialia*, 51 (2003) 753-765.
- [36] M. Kawasaki, B. Ahn, T.G. Langdon, Effect of strain reversals on the processing of high-purity aluminum by high-pressure torsion, *J Mater Sci Journal of Materials Science*, 45 (2010) 4583-4593.
- [37] J. Cízek, M. Janecek, O. Srba, R. Kuzel, Z. Barnovská, I. Procházka, S. Dobatkin, Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion, *AM Acta Materialia*, 59 (2011) 2322-2329.
- [38] R.E. Riecker, L.C. Towle, Shear Strength of Grossly Deformed Cu, Ag, and Au at High Pressures and Temperatures, *Journal of Applied Physics Journal of Applied Physics*, 38 (1967) 5189-5194.
- [39] M.E. Kassner, The rate dependence and microstructure of high-purity silver deformed to large strains between 0.16 and 0.30, *MTA Metallurgical Transactions A*, 20 (1989) 2001-2010.
- [40] K. Edalati, Z. Horita, A. Yamamoto, T. Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Mater Scripta Materialia*, 64 (2011) 880-883.
- [41] K. Edalati, Z. Horita, Significance of homologous temperature in softening behavior and grain size of pure metals processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 7514-7523.

Partie B :

Mécanismes de

déformation

Introduction

Les métaux hexagonaux compacts (HCP) sont utilisés dans un large éventail de secteurs d'ingénierie, y compris l'aérospatiale, le nucléaire, l'automobile, l'instrumentation scientifique, le génie chimique et la bio-ingénierie[1]. Afin de préparer des matériaux avec des propriétés mécaniques requises, nous nous intéressons ici aux mécanismes de déformation microscopiques pouvant opérer dans les métaux à structures hexagonales.

Une déformation permanente peut être engendrée par diffusion des défauts ponctuels, glissement de défauts linéaires (dislocations) également appelés glissement cristallographique, maclage. Cependant les trois principaux mécanismes observés dans les structures hexagonales en grandes déformations sont le maclage, le glissement aux joints de grains et bien sur le glissement cristallographique. Par conséquent nous nous focaliserons sur ces deux types de mécanismes de déformation.

I.B.1 Glissement cristallographique

Les analyses cristallographiques des échantillons déformés montrent que les glissements se produisent généralement dans des plans bien déterminés de la maille élémentaire. En fait, les plans de glissement se révèlent presque toujours être les plans de plus forte densité atomique et les directions de glissement sont les directions cristallographiques les plus denses. Lors du glissement d'une dislocation, le volume reste inchangé, car le glissement se produit par cisaillement entre des plans parallèles du cristal. Le mouvement du glissement est conduit par une contrainte nommée scission résolue τ (Resolved Shear Stress (RSS)) et l'activation de certains systèmes de glissement a eu lieu après une valeur bien définie de scission résolue critique τ_0 qui soit atteinte et qui dépend de la contrainte extérieure σ . Cette contrainte critique dépend de la composition chimique du matériau et les conditions de déformation (vitesse, direction et température de déformation). La scission résolue est donnée par l'expression suivante :

$$\tau = \cos \kappa \cdot \cos \lambda \frac{F}{S} = m \cdot \sigma \quad (\text{I.B.1})$$

Où m est le facteur de Schmid pour un système de glissement.

I.B.1.1 Systèmes de glissement dans le magnésium et ses alliages

Le tableau I.B.1, ci-dessous, présente les différentes familles des systèmes de glissement opérant dans les structures hexagonales.

Tableau I.B.1 : Systèmes de glissement dans les structures hexagonales [2].

Vecteur de Burgers	Plan de glissement	Direction de Glissement	Nombre total de Systèmes de Glissement	Nombre total de Systèmes de Glissement Indépendants
$\langle a \rangle$	Basal (0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3	2
$\langle a \rangle$	Prismatique ($10\bar{1}0$)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3	2
$\langle a \rangle$	Pyramidal ($10\bar{1}1$)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6	4
$\langle a+c \rangle$	Pyramidal ($11\bar{2}2$)	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	6	5

Il est clair que les trois premiers systèmes de glissement, basal (0001), prismatique ($10\bar{1}0$) et pyramidal du premier ordre ($10\bar{1}1$) ont le même vecteur de Burger $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ($\langle a \rangle$), et ils ne provoquent pas un déplacement à travers l'axe c , mais le glissement pyramidal de deuxième ordre ($11\bar{2}2$) est associé à la direction $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ ($\langle a + c \rangle$), ce qui permet au matériau de relaxer la déformation imposée à travers l'axe c et il permet au matériau de se déformer dans toutes les directions (figure I.B.1).

D'ailleurs les matériaux ayant une structure hexagonale, montrent une faible formabilité à basse température à cause du nombre de systèmes de glissement limité. 3 systèmes où 2 sont indépendants, ce nombre est incomparable avec les matériaux ayant une structure CFC dans lesquels, on compte 12 systèmes de glissements, ainsi que les matériaux BCC qui contiennent entre 12 et jusqu'à 48 systèmes possibles [3].

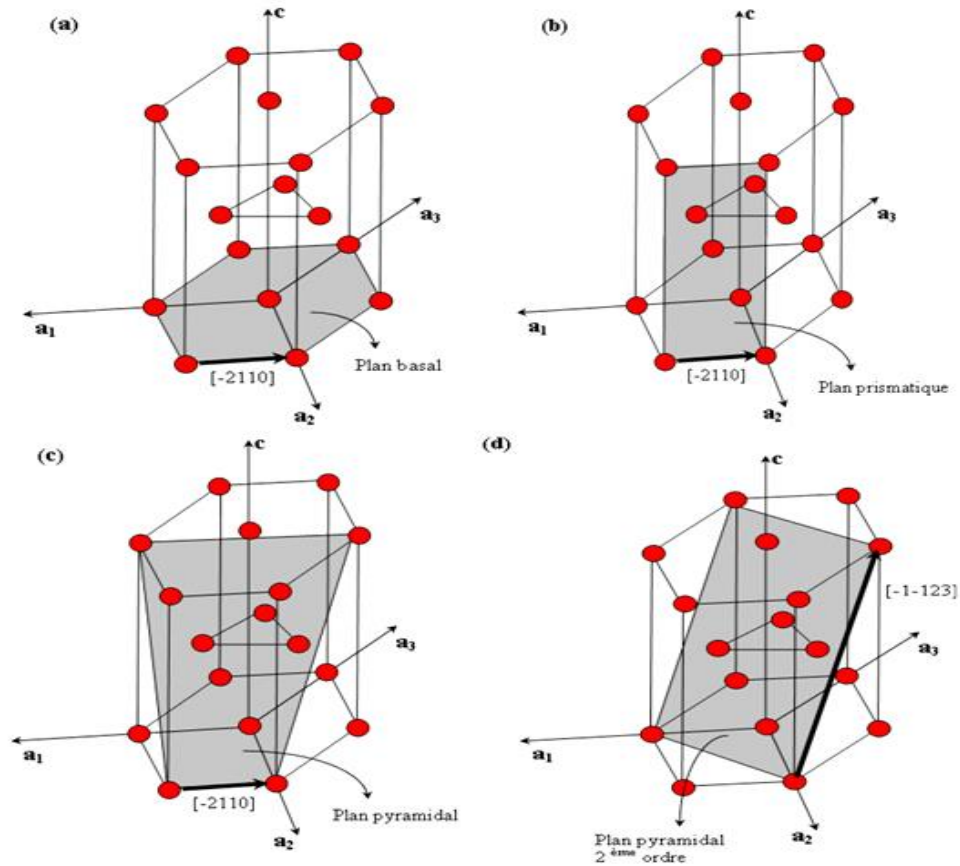


Figure I.B.1: Familles de systèmes de glissement dans les systèmes à base de Magnésium : a) glissement basal $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$, b) glissement prismatique $(10\bar{1}0)\langle 11\bar{2}0 \rangle$, c) glissement pyramidal premier ordre $(10\bar{1}0)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et d) glissement pyramidal deuxième ordre $(11\bar{2}0)\langle 11\bar{2}3 \rangle$.

I.B.2 Maclage cristallographique

Le maclage est un système de déformation très courant dans les matériaux hexagonaux et qui est souvent très actif à froid pour pallier le manque de systèmes de glissement. Rappelons que selon Von Mises il faut cinq systèmes de glissement indépendants pour pouvoir subir une déformation plastique arbitraire. Le glissement basal du Mg n'offrant que 2 systèmes indépendants, le maclage est donc un mécanisme important de déformation de ce métal (et d'autres métaux hexagonaux).

Dans le maclage mécanique, une partie de la matrice cisaille de manière homogène en réponse à une contrainte mécanique, de telle sorte que l'orientation de la matrice dans la partie maclée est l'image miroir de celle de la matrice (figure I.B.2).

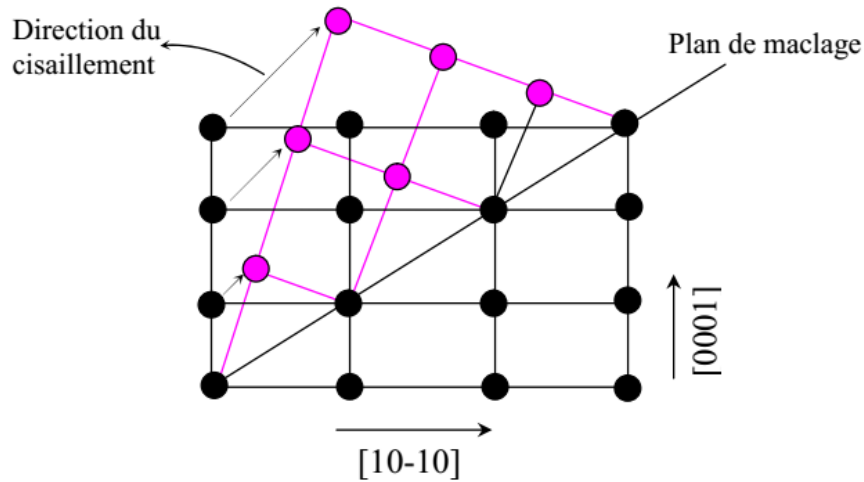


Figure I.B.2 : Maclage dans le système hexagonal, pour $c/a < 1.73$. Les cercles noirs indiquent les positions des atomes dans le cristal avant le maclage et les cercles roses leurs positions après le maclage.

Dans le cas des alliages de magnésium, les macles peuvent être classées en trois catégories en fonction du mode de sollicitation.

I.B.2.1 Macle de traction $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$

Les macles de traction $\{10\bar{1}2\}$ apparaissent lorsque l'axe $\langle c \rangle$ est sollicité en traction. Ici, il y a une rotation des plans cristallographiques de $\sim 86^\circ$ autour de la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (Figure I.B.3(a)). Ce type de macle va permettre un allongement suivant l'axe $\langle c \rangle$ et donc améliorer l'élongation lors d'une sollicitation en traction [4]. Il s'agit de la famille de macles la plus courante, car la plus facile à activer dans les alliages de magnésium.

I.B.2.2 Macle de compression $\{10\bar{1}1\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$

Les macles de compression $\{10\bar{1}1\}$ apparaissent lorsque l'axe $\langle c \rangle$ est sollicité en compression. La désorientation cristallographique est de 57° autour de la direction $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ (Figure I.B.3(b)).

I.B.2.3 Les macles doubles

Pour les alliages de magnésium, les doubles macles $\{10\bar{1}2\} - \{10\bar{1}1\}$ correspondent à l'activation successive d'une macle de compression, puis d'une macle de traction au sein de celle-ci comme l'illustre la figure I.B.4. La désorientation de ces

macles sera la conséquence des désorientations individuelles de chacune des deux macles initiales. L'identification de ces macles peut porter à confusion, car la double macle formée aura la morphologie d'une macle classique de compression. L'effet néfaste du double maclage pour l'endommagement a été mis en évidence dans la littérature par Barnett [5], Chakkedath and Boehlert [6] et Ando *et al.*[7].

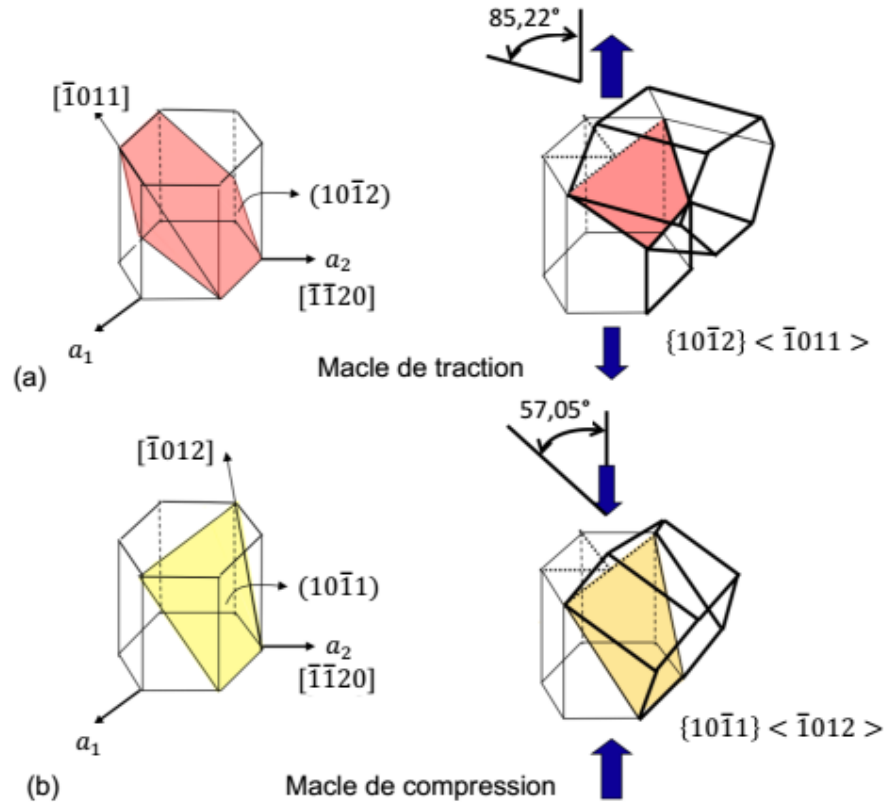


Figure I.B.3: Schéma représentatif des deux types de macle dans le système hexagonal:
(a) macle de traction, (b) macle de compression.

En plus de rotations cristallographiques bien définies, les macles possèdent une morphologie différente suivant leur nature comme le montre la figure I.B.5. Les macles de traction ont tendance à être plus larges, plus lenticulaires que les macles de compression, dont la forme est plus proche d'aiguilles [9].

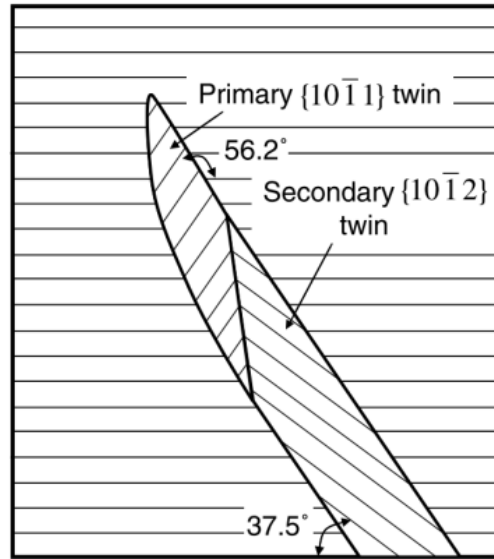


Figure I.B.4: Schéma le Principe de la double macle[8].

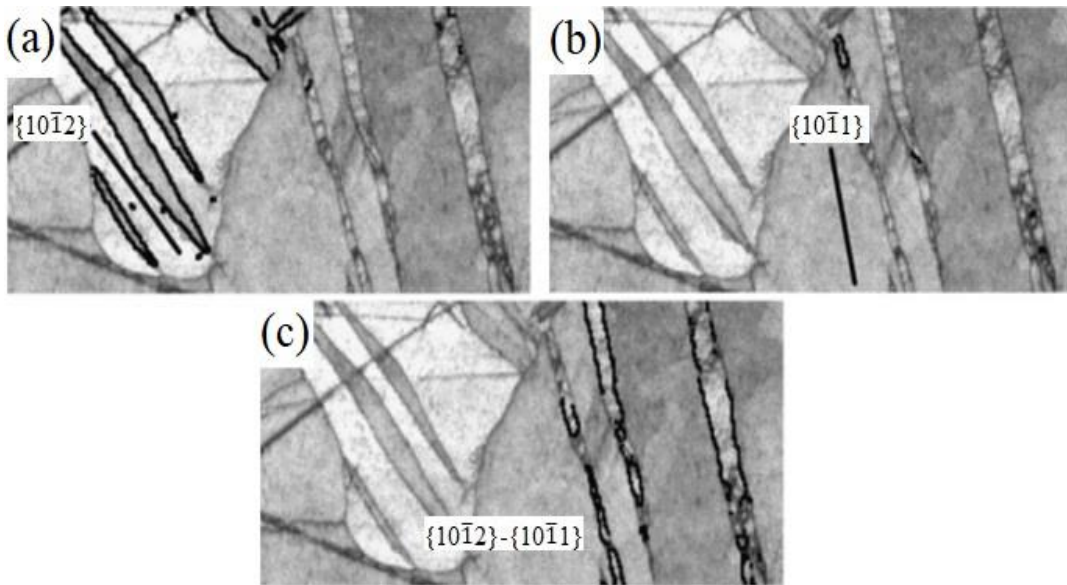


Figure I.B.5 : Micrographie MEB d'un échantillon de Mg pur qui a subi une compression suivant l'axe ND à une vitesse de déformation de $\epsilon = 10^{-2} s^{-1}$, (a) présence de macles de traction $\{10\bar{1}2\}$, (b) présence d'une macle de compression $\{10\bar{1}1\}$ et (c) présence de doubles macles $\{10\bar{1}2\} - \{10\bar{1}1\}$.

Les différents types de maclage avec leurs axe/angle de désorientation sont illustrés dans le Tableau I.B.2 ci-dessous.

Tableau I.B.2 : Désorientations entre la matrice et les macles primaires et secondaires

Type de macle	Angle /axe de désorientation
$\{10\bar{1}1\}$	$56^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}2\}$	$86^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}3\}$	$64^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}1\}-\{10\bar{1}2\}$	$38^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$
$\{10\bar{1}3\}-\{10\bar{1}2\}$	$22^\circ \langle 1\bar{2}10 \rangle$

I.B.3 Facteurs influents sur l'activation des systèmes de glissement et de maclage dans le magnésium et ses alliages.

Plusieurs facteurs affectent l'activation des systèmes de glissement et de maclage dans les matériaux à structure hexagonale.

- ✓ **Influence de la température de déformation:** le glissement basal $\langle a \rangle$ et le maclage sont les deux modes de déformation dominants à la température ambiante. Barnett [9] a résumé l'étude de l'effet de la température sur les valeurs de scission résolue critique CRSS pour magnésium . La figure I.B.6 montre que l'activation des glissements Basal, prismatique et pyramidal dépend fortement de la température de déformation. Plus la température augmente plus les valeurs CRSS des glissements diminuent, Cela signifie que la déformation à chaud est plus adapté.

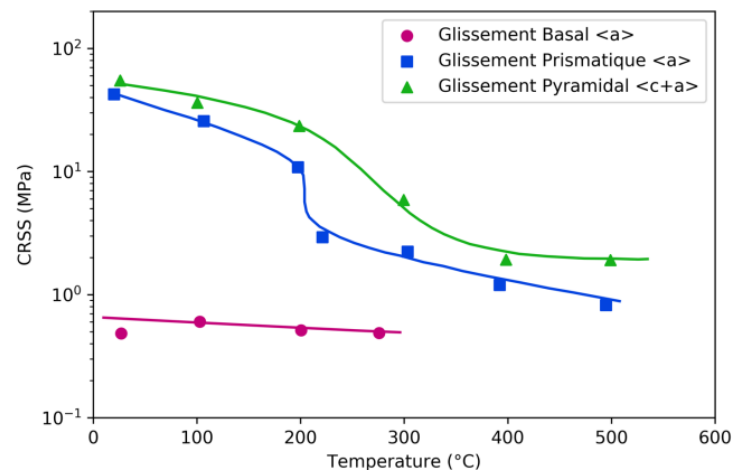


Figure I.B.6 : Influence de la température sur la valeur de CRSS des systèmes de glissement dans les alliages à base de magnésium.

- ✓ **Influence de la taille des grains:** Xia *et al.*[10] et Fan *et al.*[11] ont constaté que la déformation du maclage affiche un effet de taille de grain plus fort que le glissement de dislocation. En outre, une taille de grain critique de $2.7 \mu\text{m}$ existe en dessous de laquelle une transition de la déformation de maclage au glissement de dislocation a lieu (figure I.B.7).

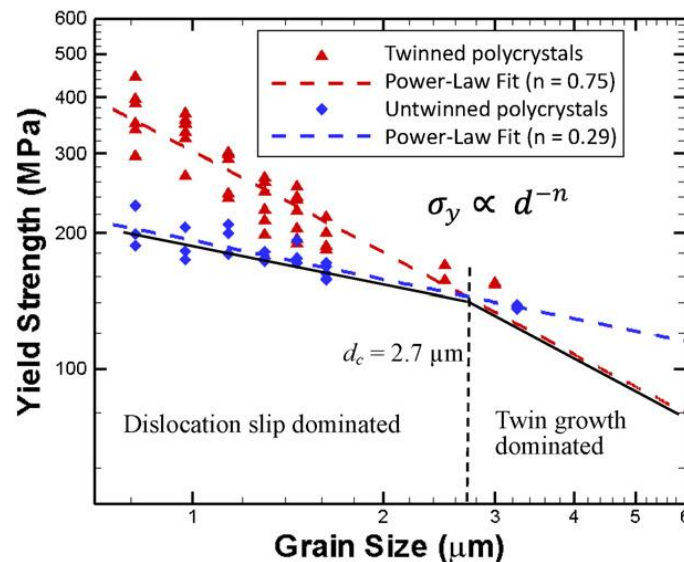


Figure I.B.7 : La limite d'élasticité en fonction de la taille de grain d'un matériau maclé et non- maclé.

- ✓ **Influence de l'élément de soluté:** l'élément ajouté joue un rôle très important dans le changement des activités relatives des différents modes de déformation. Le tableau I.B.3 montre les valeurs des CRSS des différents systèmes de glissement ainsi que du maclage en traction pour Mg pur, AZ31 (3% Al et 1% Zn), ZK60A (6% Zn et 0.5% Zr) et WE43 (4% Y et 3% RE) en poids.

Tableau I.B.3 : Valeur de CRSS (en MPa) des différents systèmes de glissement et du maclage de traction pour plusieurs alliages à base de magnésium[12].

Métal	Système Basal	Système Prismatique	Système Pyramidal	Macule de traction
Mg pur	3.33	35.7	86.2	20.0
AZ31	18.0	75.0	90.0	33.0
ZK60A	40.0	115.0	125.0	56.0
WE43	68.0	145.0	210.0	130.0

Références bibliographiques

- [1] T.B. Britton, F.P.E. Dunne, A.J. Wilkinson, On the mechanistic basis of deformation at the microscale in hexagonal close-packed metals, *procmathphysengi Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 471 (2015) 1-29.
- [2] X. Li, Enhanced ductility of Mg alloys containing rare earth elements, in, *Hochschulbibliothek der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen*, Aachen, 2013.
- [3] V. Randle, O. Engler, Olaf, *Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping*, 2000.
- [4] M. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys Part I: “Tension” twins, *Materials Science and Engineering: A*, 464 (2007) 1–7.
- [5] M.R. Barnett, Twinning and the ductility of magnesium alloys Part II. Contraction twins, *Materials Science and Engineering: A*, 464 (2007) 8-16.
- [6] A. Chakkedath, C. J. Boehlert, In Situ Scanning Electron Microscopy Observations of Contraction Twinning and Double Twinning in Extruded Mg-1Mn (wt.%), *JOM*, 67 (2015).
- [7] D. Ando, J. Koike, Y. Sutou, The role of deformation twinning in the fracture behavior and mechanism of basal textured magnesium alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 600 (2014) 145–152.
- [8] M.R. Barnett, Z. Keshavarz, A. G. Beer, X. Ma, Non-Schmid behavior during secondary twinning in a polycrystalline magnesium alloy, *Acta Materialia - ACTA MATER*, 56 (2008) 5-15.
- [9] M. Barnett, A Taylor Model Based Description of the proof stress of magnesium AZ31 during hot working, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 1799-1806.
- [10] J. Li, W. Xu, X. Wu, H. Ding, K. Xia, Effects of grain size on compressive behaviour in ultrafine grained pure Mg processed by equal channel angular pressing at room temperature, *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER*, 528 (2011) 5993-5998.
- [11] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J. El-Awady, Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium, *Scripta Materialia*, 112 (2016) 50-53.

[12] M. Arul Kumar, I.J. Beyerlein, C. Tomé, A measure of plastic anisotropy for hexagonal close packed metals: Application to alloying effects on the formability of Mg, Journal of Alloys and Compounds, (2016).

Partie C:

Phénomènes de

Recristallisation

Introduction

La déformation plastique que ce soit à froid ou à chaud d'un métal introduit plusieurs changements dans la microstructure comme les changements de forme et de taille des grains, l'écrouissage et les propriétés physiques et mécaniques. Ces changements évoluent en termes de conditions de déformation (vitesse, température...etc.).

L'un des phénomènes de transformation les plus largement appliqués dans le développement de microstructures dans les métaux est la restauration et recristallisation. Son importance est due en grande partie à sa capacité à contrôler la structure et les propriétés, en particulier les propriétés sensibles à la structure des matériaux.

I.C.1 Restauration

En général, la restauration est une opération de réarrangements des sous-joints et annihilation de dislocations au cours de traitement thermique sans aucune modification dans la microstructure. La restauration accompagnée par une relaxation de l'énergie stockée au cours de la déformation (restauration dynamique) ou après déformation (restauration statique). Ce phénomène peut être influencé par le taux de déformation, la température de recuit et les caractéristiques du matériau (éléments en solution solide, énergie de faute d'empilement et précipités).

I.C.2 Recristallisation

La recristallisation est un processus par lequel les grains déformés sont remplacés par un nouvel ensemble de grains sans défaut qui germent et se développent jusqu'à ce que les grains d'origine aient été entièrement consommés. La recristallisation s'accompagne généralement d'une réduction de la résistance et de la dureté du matériau et d'une augmentation simultanée de la ductilité. La figure I.C.1 illustre les différentes étapes de restauration et de recristallisation [1].

On peut distinguer deux types de mécanismes de recristallisation statique et dynamique.

I.C.2.1 Recristallisation statique

La recristallisation primaire ou discontinue correspond à la formation de nouveaux grains dans un matériau déformé et à la migration de joints de grains de forte

désorientation dont la force motrice est principalement l'énergie de déformation stockée.

La recristallisation procède par germination et croissance des grains. Les germes naissent dans les endroits à forte densité d'énergie (empilement des dislocations sur les joints) et s'étendent sur les grains voisins jusqu'à ce qu'ils en rencontrent d'autres déjà recristallisés. Lorsqu'un germe atteint la taille critique et qu'il est suffisamment désorienté par rapport à son environnement, il peut croître dans la matrice sous l'action de l'énergie de déformation stockée [1]. Lors de la croissance les joints des nouveaux grains séparent donc le volume déjà recristallisé du volume encore déformé.

La recristallisation complète est atteinte lorsque les grains écrouis ont été intégralement éliminés et remplacés par des grains équiaxes ; à ce stade, la recristallisation primaire proprement dite est achevée et on passe au stade appelé croissance des grains.

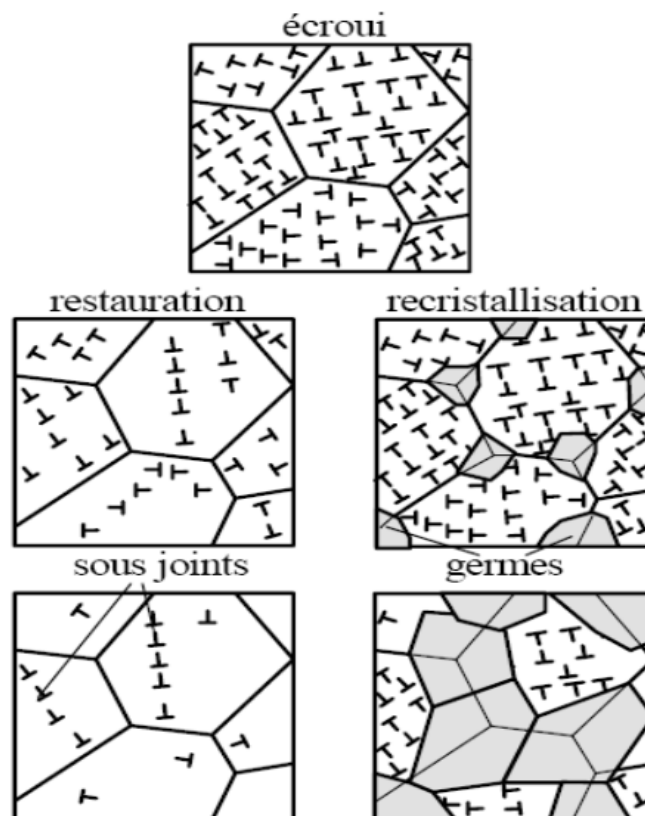


Figure I.C.1 : Illustration du phénomène de la restauration et recristallisation.

I.C.3 Croissance des grains

La croissance des grains peut être divisée en deux types : 1) croissance normale des grains et 2) croissance anormale des grains appelée aussi recristallisation secondaire.

I.C.3.1 Croissance normale

Lorsque la recristallisation primaire est complète, on peut dire qu'il y a une croissance normale et presque identique des grains recristallisés sous l'effet de la température. Dans la littérature, la cinétique de la croissance normale des grains sous des conditions de recuit isotherme est donnée par l'expression suivante [2] :

$$d^n = d_R^n + kt \quad (\text{I.C.1})$$

Où d_R est la taille des grains recristallisés, k est une constante dépendant de la température et n est l'exposant de la croissance de grains. n peut prendre la valeur de 2, c'est à dire il n'y pas de l'effet de ralentissement causé par des particules, ou 3, 4 et 5 dépendant du mécanisme de croissance des particules par diffusion en volume ou aux joints de grains.

I.C.3.2 Croissance anormale

La croissance anormale des grains est un type de microstructure grossière où certains gros grains poussent inhabituellement rapidement dans une matrice de grains fins avec un taux de croissance très lent. En termes de microstructure, la distribution granulométrique est bimodale, contrairement à une croissance normale des grains avec une distribution unimodale. Parfois, une distinction entre la croissance normale et anormale des grains est ambiguë. La croissance anormale des grains est caractérisée par une croissance rapide de quelques gros grains dans une matrice de grains fins dont la taille change avec le temps de recuit est presque nulle ou au moins négligeable par rapport à celle des grains anormaux [3].

La Figure I.C.2 représente le mécanisme de croissance normale et anormale des grains. Au début de la croissance des grains, une proportion élevée de grains A est observée tandis que les grains B sont moins nombreux. Cependant, les grains B ont un avantage de croissance en raison d'un avantage de taille de grain et croissent de préférence. Une croissance anormale des grains a lieu. Les grains A se développent

anormalement au détriment des grains B et C en raison de l'angle de désorientation élevé avec une grande mobilité entre les grains A et B ou C [4].

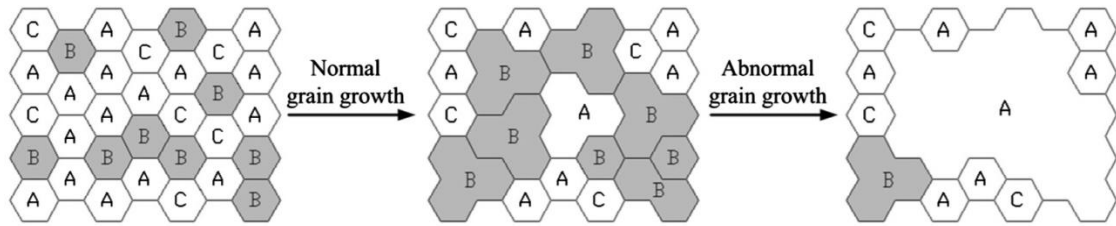


Figure I.C.2 : Illustration schématique de croissance normale et anormale des grains recristallisés [4].

La figure I.C.3 montre l'évolution de la microstructure de l'alliage Mg-1Gd (% en pds) après extrusion et traitement de recuit à 500 °C pour différents temps [4]. Les résultats montrent que lorsque le temps de traitement thermique est inférieur à 80 minutes, la croissance granulaire est normale et la taille des grains est 35 µm. Après un traitement thermique de plus de 80 minutes, il entraîne une croissance anormale des grains, avec la taille des grains 200 µm. Cela peut s'expliquer par un effet de texture. Dans une microstructure formée d'une forte texture $\langle 2\bar{1}\bar{1}1 \rangle$, les joints de grains à grande désorientation entre les grains $\langle 2\bar{1}\bar{1}1 \rangle$ et les grains $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ont une mobilité plus élevée que les joints de grains à faible désorientation entre les grains $\langle 2\bar{1}\bar{1}1 \rangle$ et donc les grains $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ sont plus enclins à croître.

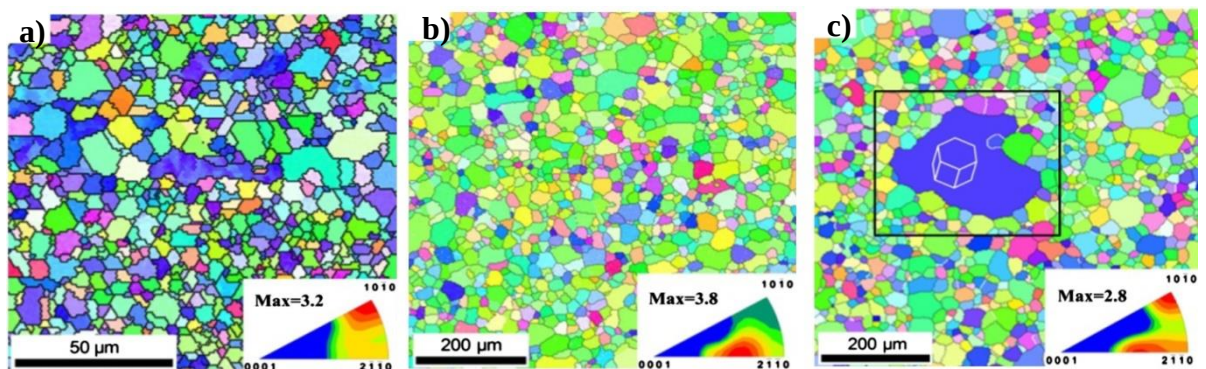


Figure I.C.3 : IPF cartes de l'échantillon extrudé après un recuit à 500 °C pour différents temps: a) après extrudé, b) 40 min, c) 80 min [4].

I.C.4 Recristallisation dynamique

La recristallisation dynamique (DRX) est un type de processus de recristallisation. Contrairement à la recristallisation statique, la nucléation et la croissance de nouveaux grains se produisent pendant la déformation plutôt qu'après dans le cadre d'un traitement thermique séparé.

Au cours de la DRX les germes se développent rapidement, mais la déformation simultanée augmente régulièrement la densité de dislocations dans les grains croissants, de sorte que la force motrice pour la migration des joints de grains est progressivement réduite. Les nouveaux grains atteignent une taille limite et ensuite cessent de croître et un nouveau cycle de germination commence.

Le processus de DRX est important pour la mise en forme à chaud. Il maintient le niveau de contrainte d'écoulement à un niveau bas, c'est-à-dire qu'il ne nécessite que de faibles forces de déformation et améliore considérablement la ductilité. De plus, la taille des grains recristallisés dynamiquement est directement corrélée à la contrainte d'écoulement de telle manière qu'avec l'augmentation de la contrainte d'écoulement, la taille des grains diminue. Cela permet de contrôler la taille des grains recristallisés par un choix approprié de conditions de déformation [5].

I.C.5 Mécanismes de recristallisation

En fonction de la température, du taux de déformation et de la déformation appliquée, quatre mécanismes différents de DRX ont été observés. Ces types incluent DRX continue (continuous DRX-CDRX), DRX discontinue (discontinuous DRX-DDRX), macle DRX (twin induced DRX-TDRX) et DRX à basse température (low-temperature DRX -LTDRX) [6].

La DDRX correspond essentiellement à un réarrangement localisé des dislocations dans les régions joints de grains, et se produit généralement via le mécanisme de renflement. D'autre part, CDRX pourrait être considéré en tant que phénomène de restauration prolongée, car la rotation et la migration des joints de grains à faible angle (conduisant à des joints de grains à angle élevé) ont lieu de manière homogène dans toute la microstructure. La nomenclature de TDRX et LTDRX est en fonction de leur mécanisme de germination et de la température, respectivement. Ces mécanismes ont été schématisés par Sitdikovet *al.* [7] dans un diagramme de la température en fonction de la déformation vraie représenté sur la figure I.C.4.

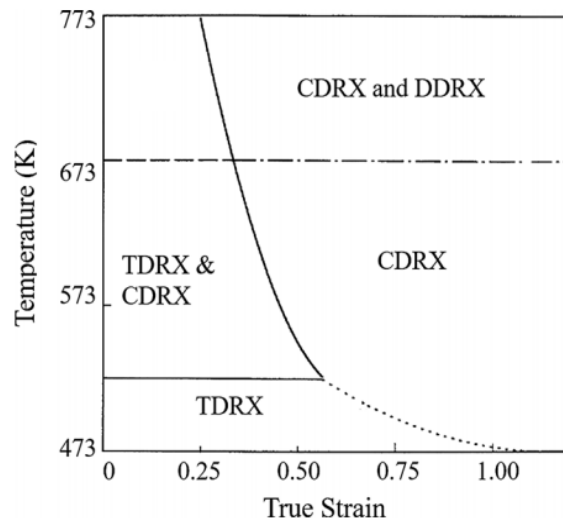


figure I.C.4 : Illustration des mécanismes de DRX actifs en Mg en fonction de la température allant de 473 à 773 K (200-500°C) et le taux de déformation [7].

Bien que la ductilité à température ambiante (RT) et la résistance à la traction des alliages de Mg aient été considérablement améliorées par les éléments d'addition, en particulier les terres rares, il y a encore beaucoup de travail pour réduire l'anisotropie de rendement lors de la déformation des alliages de Mg à la température ambiante. De plus, les mécanismes par lesquels la composante de texture RE se développe pendant le traitement thermomécanique ont été un casse-tête assez difficile. Parmi les mécanismes potentiels proposés dans la littérature, on peut trouver :

I.C.5.1 Germination stimulée par les particules (particle-stimulated nucleation-PSN)

Les alliages les plus industriels sont des alliages à deux phases, qui contiennent de petits dispersoïdes et de grosses particules ($\geq 1 \mu\text{m}$). Durant la déformation, ces particules affecteront la déformation et donc le comportement de recuit.

On pense que le mécanisme du PSN suit les étapes suivantes[8] :

- 1- La recristallisation prend naissance dans un sous-grain préexistant dans la zone de déformation, mais pas nécessairement à la surface des particules.
- 2- La germination se produit par migration de sous-grain.
- 3- La recristallisation peut s'arrêter une fois la zone de déformation consommée.

Dans le cas des alliages à deuxième phase, le diamètre critique des particules (d_p) qui fournira un noyau capable de croître au-delà de la zone de déformation est donné comme[8] :

$$d_p = \frac{4\gamma_b}{\alpha\rho G b^2} = \frac{4\gamma_b}{E_D} \quad (\text{I.C.2})$$

Où γ_b est l'énergie de joints, α est constant, ρ la densité de dislocation, G est le module de cisaillement, b est le vecteur de Burgers. et E_D l'énergie stockée par la matrice.

Pour étudier ce mécanisme Al-samman *et al.*[9] lors de son étude sur l'influence des terres rares après déformation par laminage à une température de 400°C et recuit pendant 1 heure à la même température de déformation pour les alliages de magnésium ZEK100, des indications de PSN obtenues par microscopie optique ont été trouvées dans l'ajout de Ce et Gd (figure I.C.5). Elles montrent des grains très fins (taille moyenne des grains <10 µm) qui n'apparaissent qu'autour des particules de deuxième phase, tandis que le reste de la microstructure recristallisée (sans particules à proximité) avait des grains beaucoup plus grossiers.

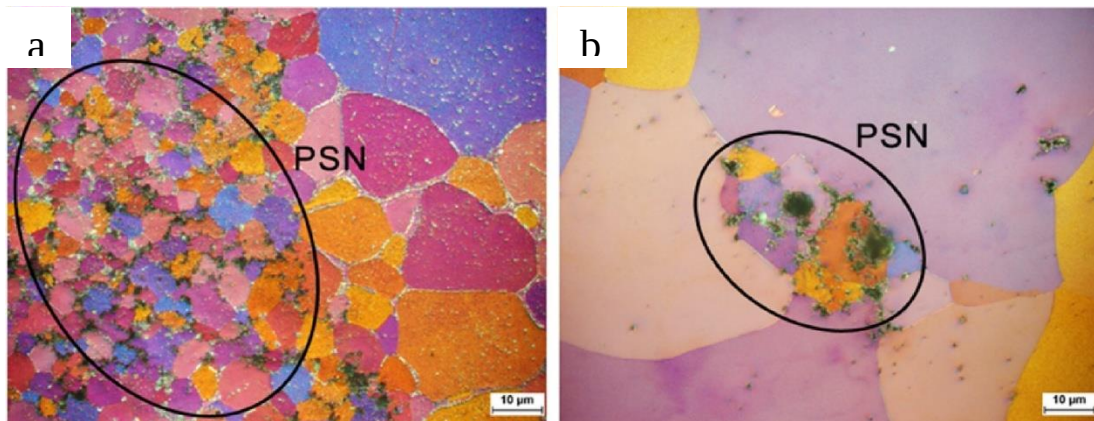


Figure I.C.5 : microstructures optiques de ZEK100 contenant: a) Ce, et b) Gd ,montrant des indications de (PSN) de recristallisation après recuit[9].

I.C.5.2 Germination aux joints de grains (Grain boundary nucleation-GBN)

Dans ce cas, après que le matériau a subi une déformation plastique, la germination des nouveaux grains s'effectue dans les régions près de joints de grains.

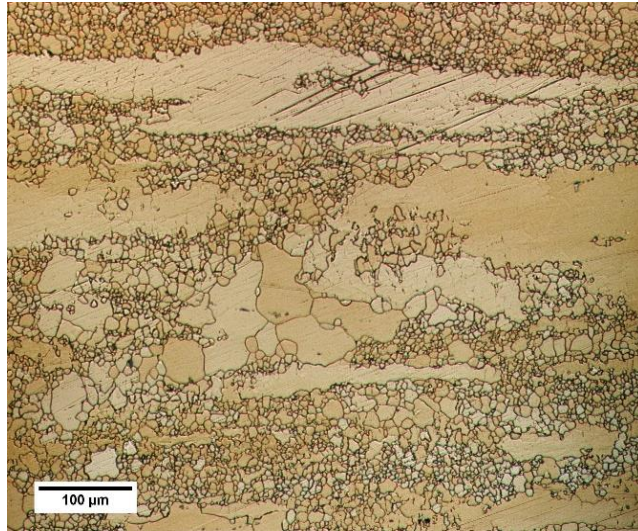


Figure I.C.6 : Microstructure de l'alliage AZ31 extrudé à 430 °C[10].

Ce type de mécanisme n'entraîne pas de changement significatif dans la texture de déformation originale [11]. Par exemple, Figure I.C.6 montre une microstructure typique d'extrusion à chaud de l'alliage AZ31 avec de collier de grains recristallisés entourés de gros grains [10]

I.C.5.3 Germination aux bandes de cisaillement (Shear band nucleation-SBN)

Les bandes de cisaillement sont des régions minces dans un matériau très tendu. Ils sont causés par l'hétérogénéité de la déformation pendant la déformation. C'est un processus qui dépend fortement des conditions de déformation. Puisque, lors d'un simple cisaillement, aucune orientation n'est vraiment stable, ce qui la rend idéale pour la germination des grains recristallisés [2].

Il existe une variété de types de bandes de cisaillement qui ont été proposés comme sites de nucléation pour recristallisation dans le magnésium. Les bandes pertinentes comprennent des bandes kink, formées par un glissement basal dans des grains mal orientés, et aussi par maclage de compression $\{10\bar{1}1\}$, ou par double maclage $\{10\bar{1}1\}$ - $\{10\bar{1}2\}$. La recristallisation par SBN a reçu une attention particulière dans les alliages Mg-RE[12].

Au cours des travaux de Basu *et al.*[13] sur les alliages binaires Mg-1Ce et Mg-1Gd laminés ont constaté qu'il était possible que le SBN apparaisse en raison de :

- Trainée du soluté (Solute Drag).
- Caractéristiques de la solution solide.

I.C.5.4 Germination induite par maclage déformé

Agissant comme sites de nucléation pour la recristallisation, les macles ont un potentiel important pour modifier la texture de recristallisation du fait que les différentes variantes de macle primaire et secondaire induisent un grand nombre de rotations associées à de nouvelles orientations, par rapport à l'orientation de la matrice déformée. De nombreuses études ont en effet documenté ce type de recristallisation comme se produisant au sein de maclage de déformation et à des intersections à double-maclage ou à maclage-grain [14].

Selon certaines études [15, 16] la puissance de nucléation de recristallisation au sein de maclage, et donc la contribution au changement de la texture, dépend largement du type de maclage (extension ou compression) et de la génération de maclage (primaire ou secondaire).

Li *et al.* [16] dans une étude expérimentale pour inspecter l'évolution de la germination et la texture de la recristallisation statique pour l'alliage AZ31 après laminage à froid de 12% et recuit à 280 °C pendant 10 s. La figure I.C.7(a) montre la micrographie pour donner une vue d'ensemble des caractéristiques de la germination. De nouveaux grains se sont formés principalement au niveau des macles de compression, tandis que les macles de tension sont plutôt stables comme indiqué par les flèches (les macles de compression sont de fines bandes et les macles de tension sont lenticulaires). La Figure I.C.7 (b) représente un nouveau grain au sein d'un groupe de maclage de compression parallèle. Ce groupe de bandes de maclage contient à la fois de vraies macles et la matrice entre eux.

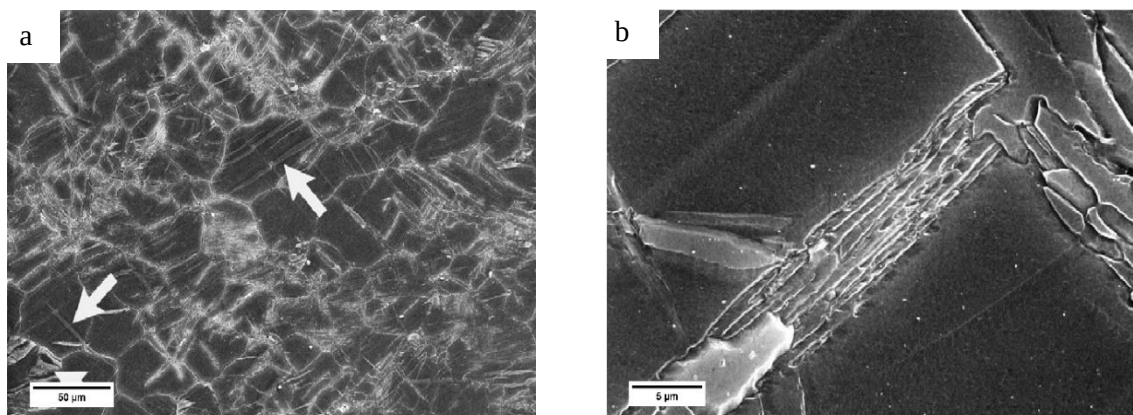


Figure I.C.7 : Micrographies montrant des macles dans un échantillon AZ31 laminé à froid: (a) la micrographie contenant à la fois des macles de tension et de compression, (b) un nouveau groupe de grains qui germent dans une macle de compression [16].

I.C.5.5 Germination par la migration des joints de sous grain (Subgrainboundary migration-SBM)

La formation de noyaux de recristallisation au moyen d'un mouvement des joints des sous-grains à travers une zone déformée est associée avec l'accumulation de désorientation ou de coalescence des sous-grains, conduisant à la formation des joint à forte désorientation [17].

Comme le mécanisme de nucléation des joints de grains, ce mécanisme peut également être décrit comme un mécanisme de recristallisation de « rotation ». Il nécessite une déformation hétérogène pour que les gradients d'orientation nécessaires se développent, et les nouveaux grains sont considérés comme des parties tournantes des grains parents [13].

Références bibliographiques

- [1] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D.J. Jensen, M.E. Kassner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Current issues in recrystallization: a review, *Materials Science and Engineering: A* 238(2) (1997) 219-274.
- [2] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, Elsevier 2012.
- [3] S.-J.L. Kang, 9 - ABNORMAL GRAIN GROWTH, in: S.-J.L. Kang (Ed.), *Sintering*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005, pp. 117-135.
- [4] W.X. Wu, L. Jin, Z.Y. Zhang, W.J. Ding, J. Dong, Grain growth and texture evolution during annealing in an indirect-extruded Mg–1Gd alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 111-119.
- [5] G. Gottstein, *Physical foundations of materials science*, Springer Science & Business Media 2013.
- [6] S. Fatemi-Varzaneh, A. Zarei-Hanzaki, H.J.M.S. Beladi, E. A, Dynamic recrystallization in AZ31 magnesium alloy, *456(1-2)* (2007) 52-57.
- [7] O. Sitdikov, R.J.M.T. Kaibyshev, Dynamic recrystallization in pure magnesium, *42(9)* (2001) 1928-1937.
- [8] A. Rollett, F. Humphreys, G.S. Rohrer, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition*, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena: Second Edition* (2004) 1-628.

- [9] T. Al-Samman, X. Li, Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Materials Science and Engineering: A* 528(10) (2011) 3809-3822.
- [10] S. Abdessameud, H. Azzeddine, B. Alili, D. Bradai, Grain growth in AZ31 alloy after uniaxial compression, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20(12) (2010) 2215-2222.
- [11] H. Ahlborn, E. Hornbogen, U. Köster, Recrystallisation mechanism and annealing texture in aluminium-copper alloys, *Journal of Materials Science* 4 (1969) 944-950.
- [12] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Materials Science and Engineering: A* 496(1) (2008) 399-408.
- [13] I. Basu, T. Al-Samman, Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium, *Acta Materialia* 67 (2014) 116-133.
- [14] T. Al-Samman, G. Gottstein, Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium, *Materials Science and Engineering: A* 490(1) (2008) 411-420.
- [15] E. Martin, R. Mishra, J. Jonas, Effect of twinning on recrystallisation textures in deformed magnesium alloy AZ31, *Philosophical Magazine* 91 (2011) 3613-3626.
- [16] X. Li, P. Yang, L.N. Wang, L. Meng, F. Cui, Orientational analysis of static recrystallization at compression twins in a magnesium alloy AZ31, *Materials Science and Engineering: A* 517(1) (2009) 160-169.
- [17] K.Y. Zhu, D. Chaubet, B. Bacroix, F. Brisset, A study of recovery and primary recrystallization mechanisms in a Zr-2Hf alloy, *Acta Materialia* 53(19) (2005) 5131-5140.

Partie D :

**Notions sur la texture
cristallographique**

Introduction

Les propriétés de nombreux matériaux cristallins dépendent des propriétés individuelles des monocristaux qui constituent le matériau. Puisque les orientations préférentielles des grains sont un phénomène très courant, la texture cristallographique joue parfois un rôle très important dans la détermination de nombreux comportements mécaniques et physiques. Dans la littérature, la texture est principalement classée en « texture de déformation » et « texture de recristallisation (ou recuit) ».

La texture cristallographique est étudiée dans les matériaux afin de l'inhiber et l'éviter, ou au contraire, elle est recherchée afin de la favoriser et la renforcer en vue de l'exploiter. La maîtrise de la distribution des orientations cristallographiques s'avère donc particulièrement indispensable pour certaines applications industrielles ou technologiques.

Jusqu'à maintenant, des nombreuses tentatives ont été effectuées dans l'objectif de bien comprendre les différents facteurs responsables de l'évolution de la texture cristallographique du matériau afin d'améliorer certaines propriétés tel que les propriétés mécaniques.

I.D.1 Représentation de l'orientation cristallographique des cristallites

La caractérisation de la texture consiste à définir l'orientation $\mathbf{g}$ des cristallites définie par rapport à un référentiel lié à l'échantillon. Ce dernier est déterminé en fonction de la géométrie et de l'historique mécanique de l'échantillon. L'orientation $\mathbf{g}$ du cristal est par définition les cycles qui permettent d'assurer la coïncidence entre le référentiel (Oxyz) lié aux cristaux avec ceux associés à l'échantillon (DL, DT, DN), avec :

- DL est la direction de laminage parallèle à OX.
- DT est la direction transverse parallèle à OY.
- DN est la direction normale au plan de laminage (DL, DT) parallèle à OZ.

Le référentiel lié au cristallite (Oxyz) est déterminé en fonction de la symétrie cristallographique (voir figure I.D.1). Pour une symétrie hexagonale, on associera à chaque cristallite le trièdre Oxyz tel que $Ox // \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $Oy // \langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $z // \langle 0001 \rangle$.

L'orientation de la cristallite est définie alors par la rotation $\mathbf{g}$ qui permet d'amener en coïncidence, à une translation près, le référentiel Oxyz avec celui lié à l'échantillon.

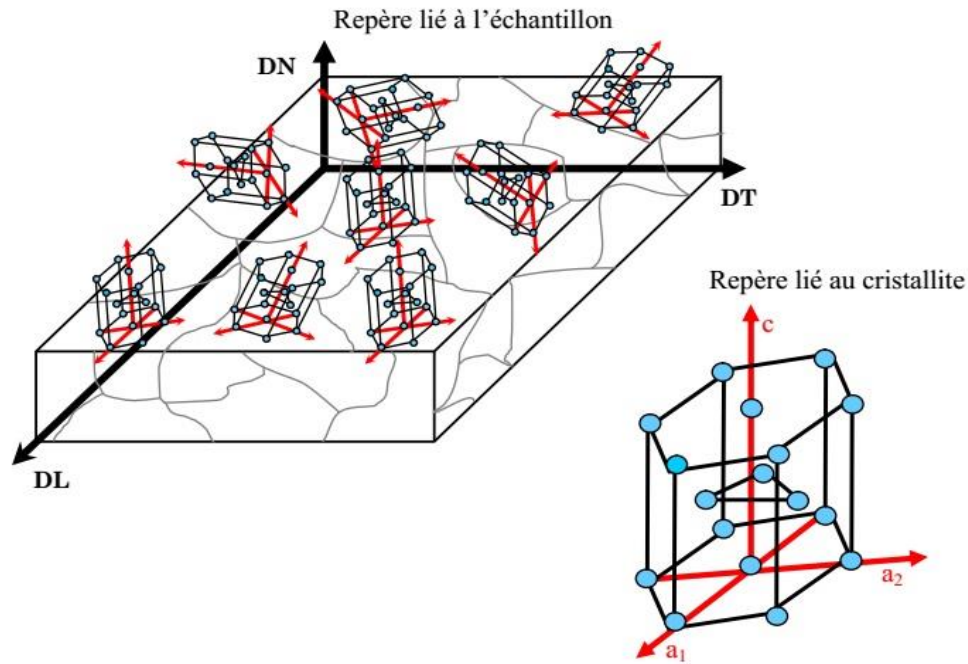


Figure I.D.8: Définition des repères liés à l'échantillon et aux cristallites dans le cas d'une structure hexagonale.

Une orientation préférentielle $\mathbf{g}$ peut être présentée de différentes manières, comme par les [1]:

- Matrice de rotation,
- Angles d'Euler (espace d'Euler).
- Indices de Miller ou indices de Miller-Bravais (figure de pôle),
- Angle/Axe de rotation,
- Vecteur de Rodriguez,

Dans notre étude, nous avons utilisé les indices Miller-Bravais et les angles d'Euler pour la représentation des orientations cristallographiques. Ils sont considérés comme les méthodes les plus courantes.

I.D.1.1 Indices de Miller

Il y a deux différentes manières pour représenter les plans et les directions cristallographiques dans les matériaux à structure hexagonale :

- Notation de Miller : Il est basé sur trois axes a_1 , a_2 et c , les plans et les directions cristallographiques sont donnés par (HKL) et $\langle UVW \rangle$ respectivement.

- Notation de Miller-Bravais : Cette notation basée sur 4 vecteurs unitaires a_1, a_2, a_3 et c . Dans ce système les plans et les directions cristallographiques sont donnés par $(hkil)$ et $\langle uv tw \rangle$ respectivement.

Il existe une relation mathématique entre les deux notations précédentes, donnée par les équations suivantes :

- **La direction $\langle U V W \rangle$ à $\langle u v t w \rangle$**

$$u = \frac{2U-V}{3}, v = \frac{2V-U}{3}, t = \frac{-(U+V)}{3}, w = W \quad (I.D.1)$$

- **Le plan $(H K L)$ à $(h k i l)$**

$$h = H, k = K, i = -(H + K), l = L \quad (I.D.2)$$

- **La direction $\langle u v t w \rangle$ à $\langle U V W \rangle$**

$$U = u - t, V = v - t, W = w \quad (I.D.3)$$

- **Le plan $(h k i l)$ à $(H K L)$**

$$H = h, K = k, L = l \quad (I.D.4)$$

L'orientation du cristallite g d'un matériau hexagonal peut être représentée par son plan $((hkil)$ ou $(HKL))$ et sa direction cristallographique $(\langle uv tw \rangle$ ou $\langle UVW \rangle)$ respectivement parallèle au plan de laminage (DL, DT) et à la direction de laminage DL, notée comme [2] :

$$g = (hkil)\langle uv tw \rangle \quad (I.D.5)$$

I.D.1.2 Angles d'Euler

Pour que la référence des cristaux coïncide (Oxyz) avec la référence associée à l'échantillon (DL, DT, DN), plusieurs notations différentes ont été mis en place qui assurent la rotation des trois axes du cristal. Nous pouvons rencontrer également, d'autres descriptions des orientations telles que les angles de Roe ou des angles de Kocks[3] comme montré dans le Tableau 1 mais la notation de Bugne $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ [4] est l'une des notations les plus utilisés. Elle est comme suit:

- 1- Au début, une rotation autour de l'axe DN d'un angle φ_1 ($2\pi \geq \varphi_1 \geq 0$), déplaçant ainsi les deux axes de DL et DT à une nouvelle direction respectivement DL' et DT'.
- 2- Dans la deuxième étape, l'axe DL' subi une rotation d'un angle ϕ ($\pi \geq \phi \geq 0$), qui va transformer les deux directions DN et DT' à de nouvelles directions DN' et DT''.

- 3- Dans la dernière étape, l'axe DN'(Oz) doit faire une rotation d'un angle φ_2 , pour que DL' se coïncide avec Ox et DT'' avec Oy.

Tableau I.D.2 : Correspondances entre les différents angles d'Euler usuels des différentes [1].

Matthies	Roe	Bunge	Canova	Kocks
α	ψ	$\varphi_1 = \alpha + \frac{\pi}{2}$	$\omega = \frac{\pi}{2} - \alpha$	ψ
β	θ	ϕ	θ	θ
γ	ϕ	$\varphi_2 = \gamma + \frac{3\pi}{2}$	$\phi = \frac{3\pi}{2} - \gamma$	$\phi = \pi - \gamma$

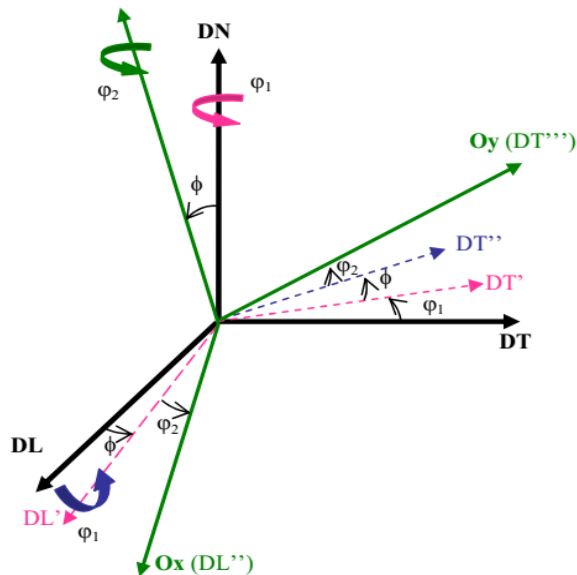


Figure I.D.9 : Illustration des angles d'Euler φ_1 , ϕ , φ_2 conformément au système de Bunge [1].

La représentation graphique de ces trois rotations est montrée dans la figure I.D.2.

Une orientation cristallographique peut être représentée et exprimée en termes d'angles d'Euler, où elle est représentée par un point dans un système tridimensionnel de coordonnées cartésiennes, la zone ainsi définie est appelée la zone d'Euler (ou espace des orientations), dont les axes sont donnés par les trois angles d'Euler comme indiqué sur la figure I.D.3.

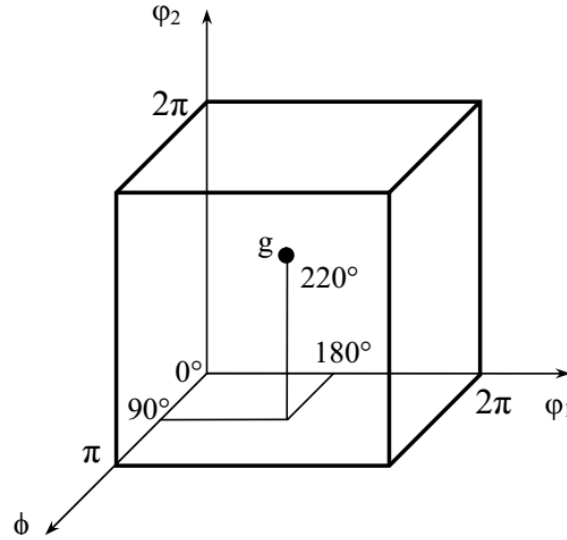


Figure I.D.10 : Illustration de l'orientation g (180° , 90° , 220°) dans l'espace d'Euler.

I.D.2 Représentation de l'orientation à l'aide des indices de Miller

Pour exprimer les composantes de texture dans un système hexagonal, il est nécessaire d'introduire un changement entre les systèmes hexagonal et cubique. Dans un système cubique, les directions $\{100\}$, $\{010\}$ et $\{001\}$ sont parallèles respectivement aux axes de référence OX , OY et OZ . Dans le cas des systèmes hexagonaux, les directions $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$ et $\{0001\}$ sont parallèles aux axes de référence OX_1 , OY et OZ , comme illustré dans la figure I.D.4. Par conséquent, nous devons trouver la relation entre l'orientation g $\{\varphi_1, \phi, \varphi_2\}$ (dans le système de Bunge) et $\{h\ k\ i\ l\} \langle u\ v\ t\ w \rangle$, qui peut s'exprimer par :

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin\varphi_2 \sin\phi \\ \cos\varphi_2 \cos\phi \\ \cos\phi \end{bmatrix} \quad (\text{I.D.6})$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & \frac{-1}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ -\frac{2}{3} & \frac{-1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\phi \\ -\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\phi \\ \sin\varphi_1 \sin\phi \end{bmatrix} \quad (\text{I.D.7})$$

I.D.3 Représentation d'un ensemble d'orientations cristallines

I.D.3.1 Figure de pôle directe

La figure de pôle est la projection stéréographique bidimensionnelle, avec une orientation spécifiée par rapport à l'échantillon, qui montre la variation de la densité du pôle avec le pôle orientation pour un ensemble sélectionné de plan cristallin $\{h\ k\ i\ l\}$. Le plan cristallographique $\{hkil\}$ dans toutes les directions de l'échantillon est donnée par le couple (α, β) ($\alpha \in \{0, 90^\circ\}$ et $\beta \in \{0, 360^\circ\}$).

Le principe de la projection stéréographique est montré dans la figure I.D.4.

- Avant tous, l'origine du référentiel lié à l'échantillon représente le centre de la sphère et après, la direction perpendiculaire au plan $\{hkil\}$ traverse le centre et la demi-sphère supérieure au point P_1 .
- La ligne qui relie le point P_1 avec le pôle sud traverse le plan de projection en le point P_2 qui représente le pôle du plan étudié.
- Dans le plan de projection, les directions (en trois dimensions) sont transformées en points.

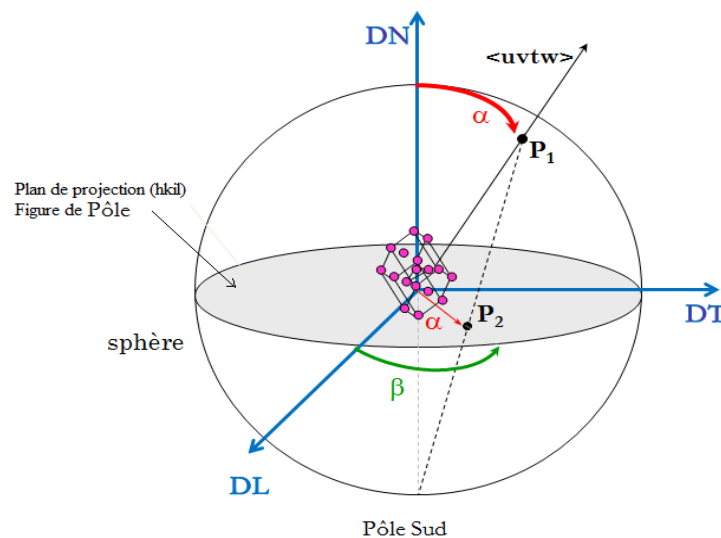


Figure I.D.11: Illustration de la projection stéréographique.

Les figures de pôle idéales de certains composantes de texture fréquemment présente dans des matériaux hexagonaux ayant un rapport $c/a = 1.633$, sont représentées sur la figure I.D.5 [2]. Elles conviennent parfaitement aux alliages à base de Mg puisque leurs rapports $c/a \sim 1.624$.

I.D.3.2 Figure de pôle inverse

Une figure de pôle inverse est une autre façon de représenter une texture où le système référentiel de l'échantillon est projeté dans le système référentiel lié au cristal. Elle est représentée par un triangle, contrairement à la figure de pôle directe qui est représentée par un cercle complet [5].

Al-Sammanet *al.* [6] ont représenté la localisation de tous les pôles possibles dans le magnésium en utilisant la figure de pôle inverse comme illustrée dans la figure I.D.6.

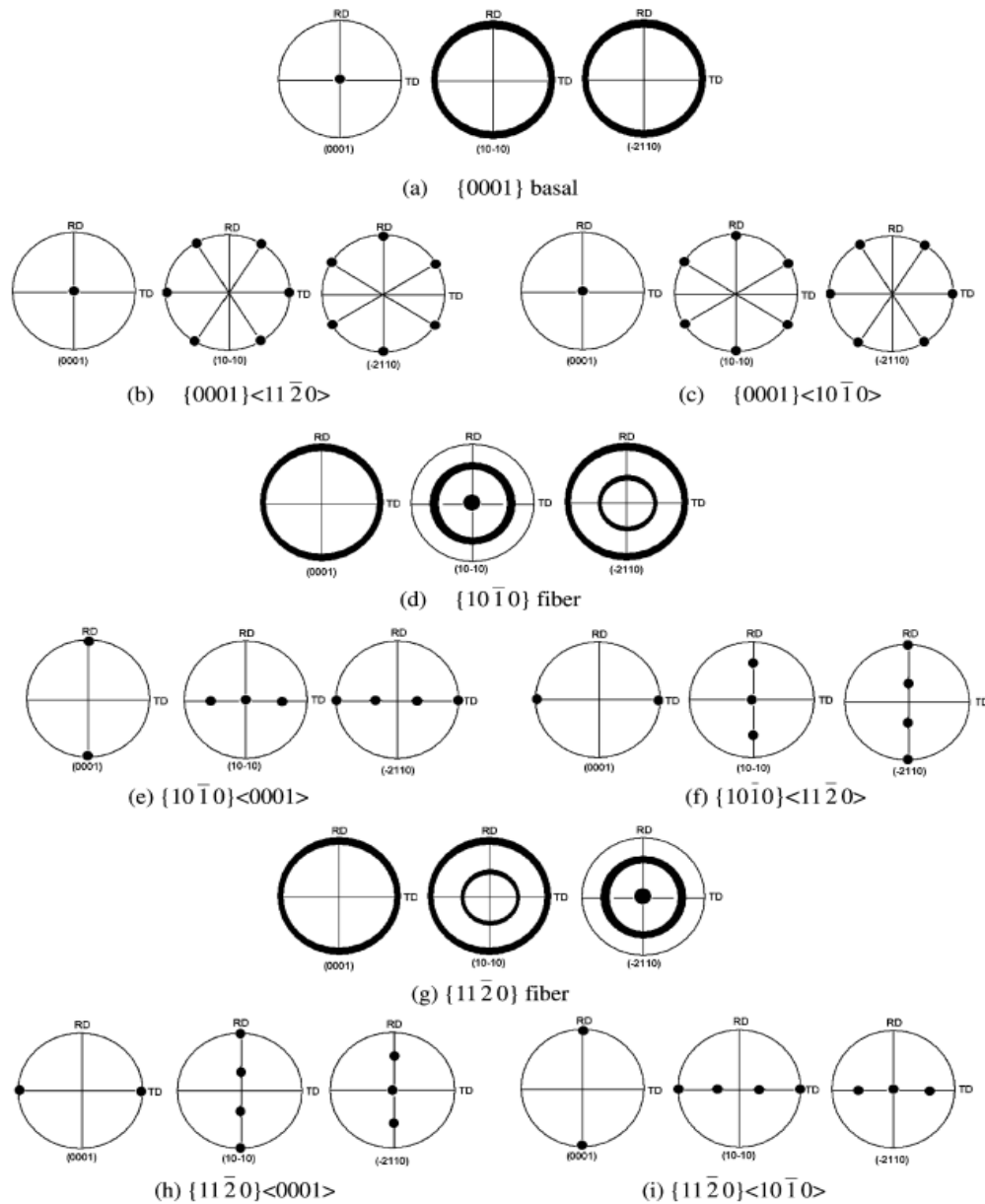


Figure I.D.12 :Figures de pôles idéales de certains composants de texture importantes dans Mg et ses alliages($c/a = 1.624$).

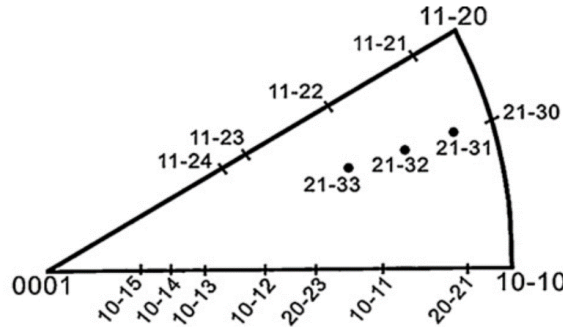


Figure I.D.13: Figure de pôle inverse montrant l'emplacement de tous les principaux pôles.

I.D.3.3 Fonction de distribution des orientations cristallines (FDOC)

Certe les figure de pôle sont souvent utilisées pour caractériser la texture des matériaux polycristallins mais les informations dont ils contiennent sont incomplètes et semi-quantitatives. Cependant, la détermination complète et quantitative de la texture d'un polycristallin est basée sur le concept de la Fonction de Distribution des Orientations Cristallines (FDOC) [5].

La fonction de distribution d'orientation $f(g)$ (FDOC en français, ODF en anglais) est un autre outil beaucoup plus précis en termes de présentation des composants de texture individuels.

Si on prend un volume élémentaire dV de l'échantillon contenant l'orientation g dans l'espace d'Euler dg et V représente le volume total de l'échantillon, alors, une fonction de distribution d'orientation $f(g)$ est définie par:

$$\frac{dV}{V} = f(g)dg \quad (\text{I.D.8})$$

avec :

$$dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\varphi_1 d\varphi_1 d\phi d\varphi_2 \quad (\text{I.D.9})$$

L'unité utilisée pour cette densité est le m.r.d. (Multiple Random Distribution). Pour un échantillon sans orientation préférentielle, la fonction $f(g)$ vaut 1 m.r.d. quel que soit g .

La représentation de la FDOC en termes d'espace d'Euler (fonction tridimensionnelle) n'est pas toujours facile à interpréter ; c'est pour cela qu'il est usuel de la décomposer en coupes bidimensionnelles telles que φ_1 ou φ_2 soit constant. Le pas utilisé est généralement 5° .

Dans les alliages à base Mg ayant une symétrie hexagonale, les sections en $\varphi_2=0$ et 30° suffisent pour avoir toutes les informations sur la présence de la texture et distribution des orientations [7].

Le tableau I.D.2 et la figure I.D.7 résume les positions en $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ des composante de texture frequemment trouvées dans les matériaux hcp.

Tableau I.D.3: Composantes de texture dans les matériaux hcp (notation de Bunge).

Composantes de texture	$\varphi_2(^{\circ})$	$\Phi(^{\circ})$	$\varphi_1(^{\circ})$
Fibre basale {0001}	0-60	0	0-90
Fibre basale {hkil}	$\{2\bar{1}\bar{1}10\}$ {hki0}	{0002} {hkil}	0-90
{0002}< 10 $\bar{1}$ 0 >	0/60	0	0.60/0.60
	$\varphi_1 + \varphi_2 = 60$		$\varphi_1 + \varphi_2 = 60$
{0002}< 11 $\bar{2}$ 0 >	0/30	0	0.90/0.60
	$\varphi_1 + \varphi_2 = 30$		$\varphi_1 + \varphi_2 = 30$
Fibre {10 $\bar{1}$ 0}	30	90	0-90
{10 $\bar{1}$ 0}< 0001 >	30	90	90
{10 $\bar{1}$ 0}< 11 $\bar{2}$ 0 >	30	90	0
Fibre {11 $\bar{2}$ 0}	0/60	90	0-90
{11 $\bar{2}$ 0}< 0001 >	0/60	90	90
{11 $\bar{2}$ 0}< 10 $\bar{1}$ 0 >	0/60	90	0

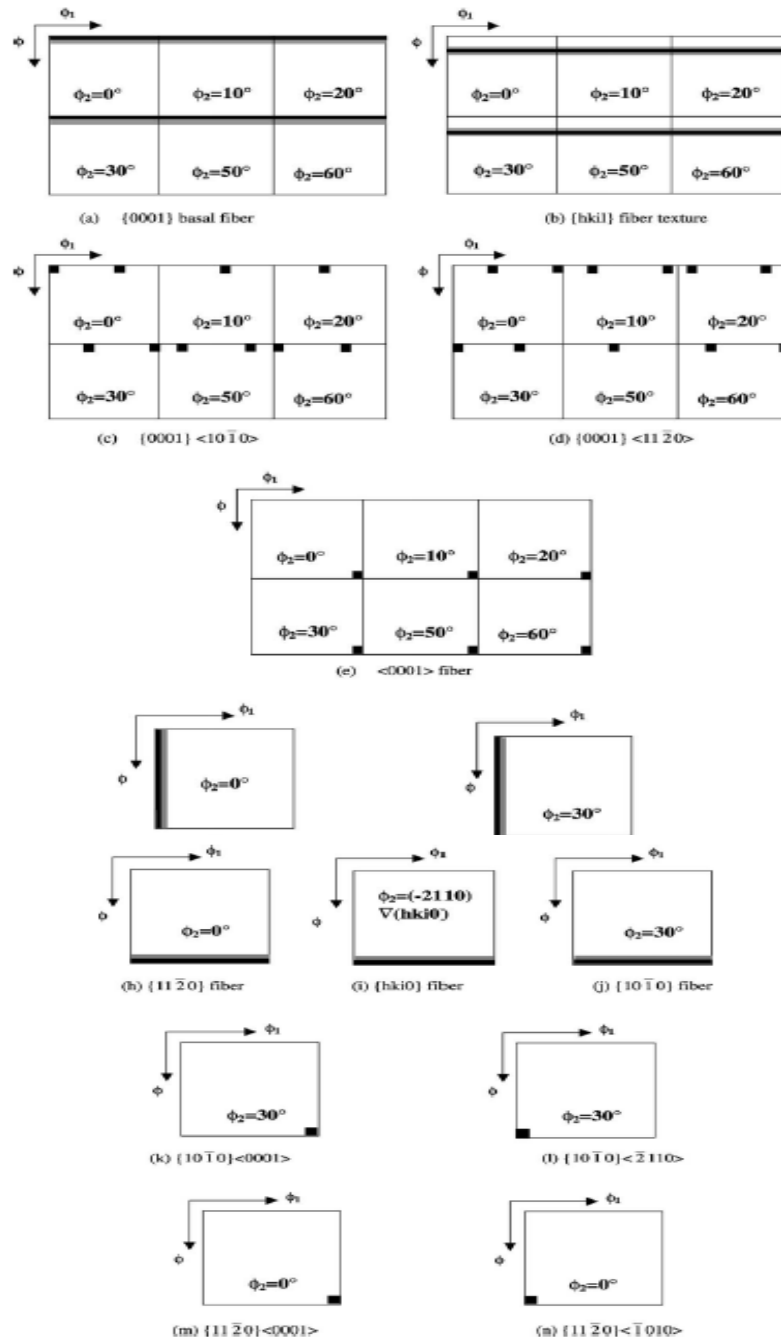


Figure I.D.14: Positions ODF idéales pour certaine texture fréquemment trouvés dans des matériaux à structure HCP.

I.D.4 Texture dans les alliages à structure hexagonale

La texture cristallographique peut être divisée en deux catégories par la façon dont elle a été formée. Le premier type est appelé texture de déformation, et le second type est la texture de recristallisation ou texture de recuit.

I.D.4.1 Texture de déformation dans les alliages hexagonaux

Les métaux et alliages hexagonaux déformé à froid ont tendance à développer une texture dite basale, où les pôles basaux (0002) sont orientés parallèlement à la direction normale.

Les résultats expérimentaux et en accord avec les résultats de la simulation montrent que la déviation des pôles basaux de la direction normale dépend du rapport (c/a), comme présentés sur la figure I.D.8 [2, 8]:

- Les métaux et alliages avec des rapports c/a approximativement égaux au rapport c/a idéal de 1.633, tels que le Mg (1.624) et Co (1.623), ont tendance à former des textures de fibres basales (comme sur les figures I.D.8(a)) pendant le laminage. L'origine de telles textures peut être comprise en termes de systèmes de glissement opérant sur des plans basaux.
- Les métaux et alliages avec des rapports c/a supérieurs à l'idéal, tels que Zn (1.856) et Cd (1.885), ont tendance à présenter des textures avec des pôles basal {0002} inclinés de $\pm 15\text{--}25^\circ$ de la direction normale vers la direction du laminage (figures I.D.8(b)).
- Les métaux et alliages, possédant un rapport c/a inférieur à 1.633 tels que Zr (1.589) et Ti (1.587), ont tendance à former des textures avec des pôles basal {0002} inclinés de $\pm 20\text{--}40^\circ$ de la direction normale vers la direction transversale (figures I.D.8(c)).

Le concept de conception d'alliage pour améliorer la formabilité du métal est une pratique très ancienne en métallurgie physique [9], et Mg n'y a pas fait exception. Bien que de nombreuses compositions aient été étudiées, il y avait un consensus sur le fait que l'affaiblissement de la texture est nécessaire pour toute stratégie de conception d'alliage visant à améliorer la ductilité des alliages Mg [10, 11]. Les combinaisons des éléments terre rares (RE) ont été la stratégie la plus utilisée pour le Mg car elle s'est avérée la plus efficace pour réduire les intensités de texture et améliorer la ductilité [12, 13].

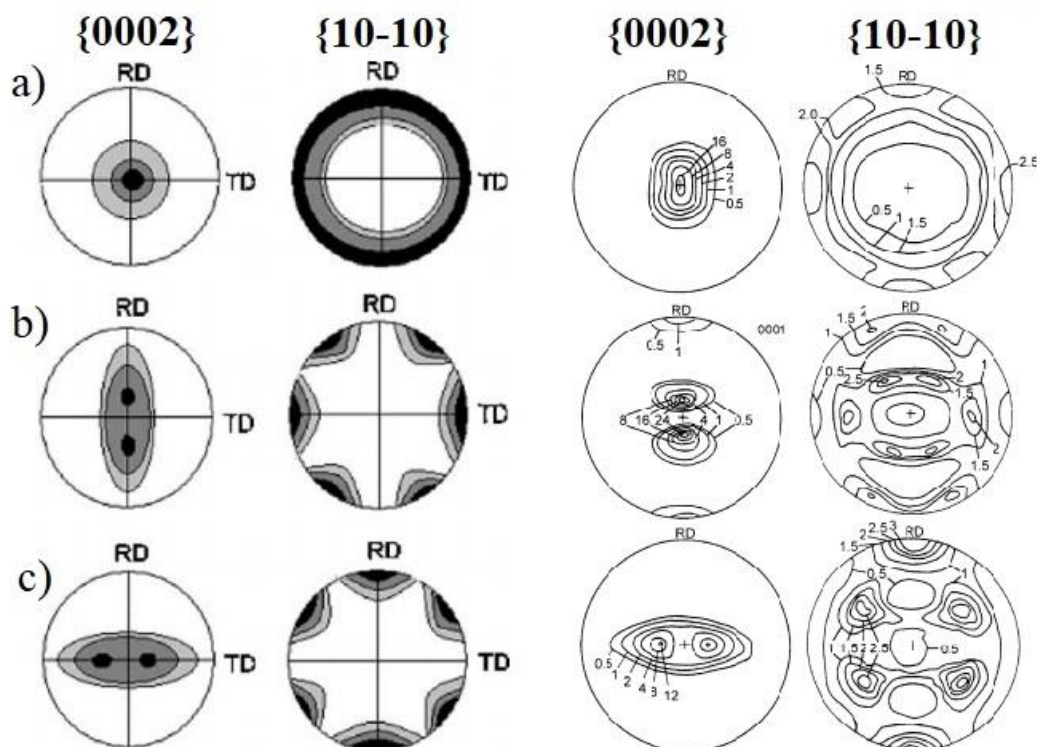


Figure I.D.8 : Résultat de texture de déformation en terme de figures de pôles (0002) et (1010) simulées (gauche) et expérimentale (droite) dans les métaux HCP avec un rapport c/a : (a) $c/a=1.624$ (Mg), (b) $c/a>1.633$ (Zn), and (c) $c/a<1.633$ (Ti).

Bourezg *et al.* [14] ont étudié l'évolution dans les alliages Mg-Nd et Mg-Ce hyper déformés par la technique HPT. Une texture fibreuse basale a été obtenue pour les deux alliages, et les résultats démontrent également que l'alliage Mg-Ce développe une texture faible par rapport à l'alliage Mg-Nd. Ceci, pourrait être lié à l'interaction de l'élément Ce avec les dislocations et les joints des grains.

Hantzsch *et al.* [15] ont aussi effectué une étude dans l'objectif d'étudier l'évolution de la texture et la microstructure des alliages Mg-RE (Nd, Ce et Y) en utilisant différentes concentrations des éléments RE. Ils ont trouvé que la quantité d'addition RE requise pour un affaiblissement de texture est liée à la limite de solubilité de l'élément spécifique.

Pendant le traitement thermomécanique, les mécanismes par lesquels la composante de texture RE se développe ont été un puzzle plutôt difficile à construire. Il est évident, qu'il y ait une différence dans l'activation des modes de déformation durant les déformations à froid et à chaud, ce qui conduit à la formation des différentes textures.

Des travaux ont étudié l'évolution de la microstructure et de la texture l'alliage Mg-RE déformé, souvent après extrusion à chaud [16]. Ils ont rapporté que l'alliage Mg-La extrudé à 450°C présente une nouvelle composante de texture nommé «composante RE». Dans cette composante la direction $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ est parallèle à la direction d'extrusion. Une telle texture a permis une meilleure ductilité par rapport à d'autres ajouts d'alliage, tels que d'aluminium (Al), d'étain (Sn) et de calcium (Ca). Néanmoins, cette composante inhabituelle disparaît après extrusion à des températures élevées.

Les éléments RE examinés ont également été exploités dans des systèmes d'alliages ternaires et complexes afin de développer des alliages aux propriétés mécaniques supérieures accompagnées d'un affaiblissement de la texture. Par exemple, Sanjari *et al.* [17] ont étudié les alliages Mg-xCe-Zn avec $x = 1, 2$ et 4 % (% en pds) après laminage à chaud à 450 °C pour déterminer les effets des précipités ternaires et du soluté Ce sur le développement de la texture. Ils ont constaté que l'intensité de la texture diminue avec l'ajout de l'élément Ce. Cela indique que les précipités ternaires sont moins efficaces pour affaiblir la texture.

I.D.4.2 Texture de recristallisation dans les alliages hexagonaux

Bien que les différences significatives dans les contraintes de cisaillement résolues critiques pour les systèmes de glissement basal, prismatique et pyramidal soient réduites à mesure que la température augmente, les alliages de Mg laminés et/ou extrudés développent toujours la texture typique basale [18, 19]. De plus, lors des traitements post-recuit, cette forte texture de déformation persiste et peut s'intensifier au cours de la croissance des grains [20]. Cependant, Le niveau de variation de la texture de recristallisation est fortement associé à la sélection de l'élément RE et à la température de recuit.

Des enquêtes récentes ont souligné le rôle essentiel des recristallisations dans la formation de texture RE, cet effet a d'abord été expliqué basé sur l'effet des éléments RE sur la promotion de la nucléation stimulée par les particules [21]. D'un autre côté, d'autres auteurs ont rapporté que les ajouts d'éléments RE retardent la recristallisation dynamique (DRX) pendant le traitement thermomécanique et provoquent un plus grand nombre de bandes de cisaillement comprenant de larges écarts d'orientation. Cet aspect est considéré comme crucial pour déclencher l'effet RE car il détermine la quantité d'énergie de déformation stockée dans la microstructure déformée. La nucléation des

bandes de cisaillement (SBN) des textures RE peut être ainsi attribuée à : (a) un mécanisme CDRX conduisant à la formation de sous-grains d'orientations basales et non basales et (b) à une croissance préférentielle ultérieure de ces dernières. Cela est expliqué par le fait que la mobilité des joints à faible angle de désorientation (LAGBs) entre les noyaux de recristallisation et leurs parents basaux est relativement beaucoup plus faible que la mobilité des joints non basales entre les noyaux RE non basale et la matrice orientée basale [16, 22].

Un travail effectué par Huang *et al.* [23], qui avait pour objectif d'étudier la microstructure, la texture et l'évolution des propriétés mécaniques des tôles d'alliages extrudés de composition nominale Mg-1Y et Mg-5Y pendant la croissance des grains lorsqu'elles sont recuites à 300 ° C et 450 ° C. Après un recuit pendant 48 heures, une texture typique de RE était présente pour les deux alliages, et un affaiblissement remarquable de la texture basale a été observé avec la croissance des grains pendant le processus de recuit. L'affaiblissement de la texture basale pendant la croissance des grains peut être attribué à la croissance préférentielle des grains orientés non basaux, qui ont été induits par la ségrégation des atomes Y aux joints des grains.

Stanford *et al.* [24] ont étudié une série d'alliages binaires à base de Mg qui ont été préparés avec des concentrations de Gd comprises entre 0.22 et 4.65% (en pds). Ces alliages ont été traités par laminage à chaud afin d'affiner la microstructure et d'examiner le comportement de recristallisation après d'un recuit à 400 C pendant 30 min. La texture de recristallisation après laminage à chaud et recuit a été considérablement affaiblie par l'addition de Gd. L'intensité de la texture a diminué de façon remarquable avec l'ajout de petites quantités de Gd, jusqu'à 1%, mais à des concentrations plus élevées, la texture n'a pas changé.

Références bibliographiques

- [1] H. Azzeddine, texture cristallographique dans les matériaux métalliques, OPU, 2016.
- [2] Y.N. Wang, J.C. Huang, Texture analysis in hexagonal materials, Materials Chemistry and Physics, 81 (2003) 11-26.
- [3] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, Pergamon, Oxford, UK, 1995.
- [4] H. Bunge, Texture Analysis in Material Science, (1982).

- [5] V. Randle, O. Engler, Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping, CRC press, 2014.
- [6] T. Al-Samman, X. Li, S. Ghosh Chowdhury, Orientation dependent slip and twinning during compression and tension of strongly textured magnesium AZ31 alloy, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 3450-3463.
- [7] O. Engler, J. Hirsch, K. Lücke, Texture development in Al-1.8 wt% Cu depending on the precipitation state-II. Recrystallization textures, Acta Metallurgica et Materialia, 43 (1995) 121-138.
- [8] F. Kocks, C. Tomé, H.R. Wenk, Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Material Properties, 2000.
- [9] M.R. Barnett, M.D. Nave, C.J. Bettles, Deformation microstructures and textures of some cold rolled Mg alloys, Materials Science and Engineering: A, 386 (2004) 205-211.
- [10] S. Yi, J. Bohlen, F. Heinemann, D. Letzig, Mechanical anisotropy and deep drawing behaviour of AZ31 and ZE10 magnesium alloy sheets, Acta Materialia, 58 (2010) 592-605.
- [11] J. Li, W. Xu, X. Wu, H. Ding, K. Xia, Effects of grain size on compressive behaviour in ultrafine grained pure Mg processed by equal channel angular pressing at room temperature, Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - mater sci eng a-struct mater, 528 (2011) 5993-5998.
- [12] J. Bohlen, S. Yi, D. Letzig, K.U. Kainer, Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion, Materials Science and Engineering: A, 527 (2010) 7092-7098.
- [13] G.G. Yapici, I. Karaman, Common trends in texture evolution of ultra-fine-grained hcp materials during equal channel angular extrusion, Materials Science and Engineering: A, 503 (2009) 78-81.
- [14] Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T. G. Langdon, Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, 2018.
- [15] K. Hantzsche, J. Bohlen, J. Wendt, K. Kainer, S. Yi, D. Letzig, Effect of rare earth additions on microstructure and texture development of magnesium alloy sheets, Scripta Materialia - scripta mater, 63 (2010) 725-730.
- [16] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, Materials Science and Engineering: A, 496 (2008) 399-408.

- [17] M. Sanjari, S.F. Farzadfar, T. Sakai, H. Utsunomiya, E. Essadiqi, I.-H. Jung, S. Yue, Microstructure and texture evolution of MgZnCe magnesium alloys sheets and associated restoration mechanisms during annealing, *Materials Science and Engineering: A*, 561 (2013) 191–202.
- [18] I. Ulacia, N. Dudamell, F. Gálvez, S. Yi, M. Pérez-Prado, I. Hurtado, Mechanical behavior and microstructural evolution of a Mg AZ31 sheet at dynamic strain rates, *Acta Materialia*, 58 (2010) 2988-2998.
- [19] M. Sanjari, A.S. Kabir, J. Su, I.-H. Jung, S. Yue, Promotion of Texture Weakening in Magnesium by Alloying and Thermomechanical Processing, 2013.
- [20] M. Pérez-Prado, O. Ruano, Texture evolution during annealing of magnesium AZ31 alloy, *Scripta Materialia*, 46 (2002) 149-155.
- [21] E.A. Ball, P. Prangnell, “Tensile-Compression Yield Asymmetries in High Strength Wrought Magnesium Alloy”, *Scripta Metallurgica et Materialia*; (United States), 31:2 (1994).
- [22] I. Basu, T. Al-Samman, Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium, *Acta Materialia*, 67 (2014) 116-133.
- [23] G.H. Huang, D. Yin, J. Lu, H. Zhou, Y. Zeng, G. Quan, Q. Wang, Microstructure, texture and mechanical properties evolution of extruded fine-grained Mg-Y sheets during annealing, *Materials Science and Engineering: A*, 720 (2018).
- [24] N. Stanford, D. Atwell, M. Barnett, The effect of Gd on the recrystallisation, texture and deformation behaviour of magnesium-based alloys, *Acta Materialia - acta mater*, 58 (2010) 6773-6783.

Partie E:
Généralités sur la
corrosion des
alliages

Introduction

Dans un contexte industrialisé, le terme «dégradation par corrosion» est généralement considéré comme un inconvénient. Cela semble compréhensible car la corrosion affecte le service utile de nos biens et oblige les fournisseurs de biens et services à engager des coûts qui sont ensuite répercutés sur les consommateurs. Les conséquences de la corrosion sont économiques en raison des dommages à l'équipement et/ou de la perte d'efficacité du produit, et sociales liées aux fournisseurs / consommateurs, santé et sécurité. Par exemple, une défaillance soudaine d'une installation ou d'une structure en raison de la corrosion peut provoquer des explosions et / ou des événements de pollution, tandis que la dégradation des matériaux en raison de la corrosion peut entraîner l'épuisement des ressources naturelles. En conséquence, plusieurs milliards de dollars sont investis chaque année pour réduire les coûts de corrosion et acquérir des connaissances scientifiques, car la conception du produit est une étape importante pour contrôler la corrosion [1, 2].

I.E.1 Types de corrosion

Il existe différents types de corrosion [3]:

I.E.1.1 Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. C'est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple, elle est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides (figure I.E.1).

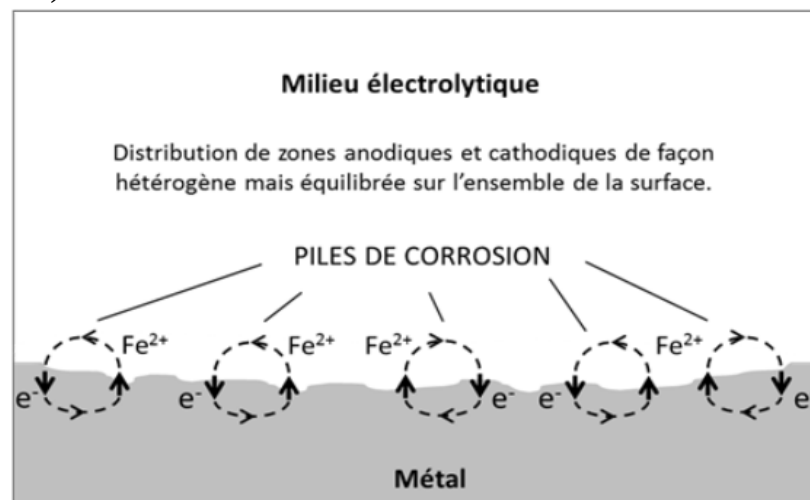


Figure I.E.1 : Principe de la corrosion uniforme.

I.E.1.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique c'est comme une pile en court-circuit. Le terme galvanique désigne un courant électrique circulant entre deux métaux avec déplacement d'ions métalliques (Figure I.E.2).

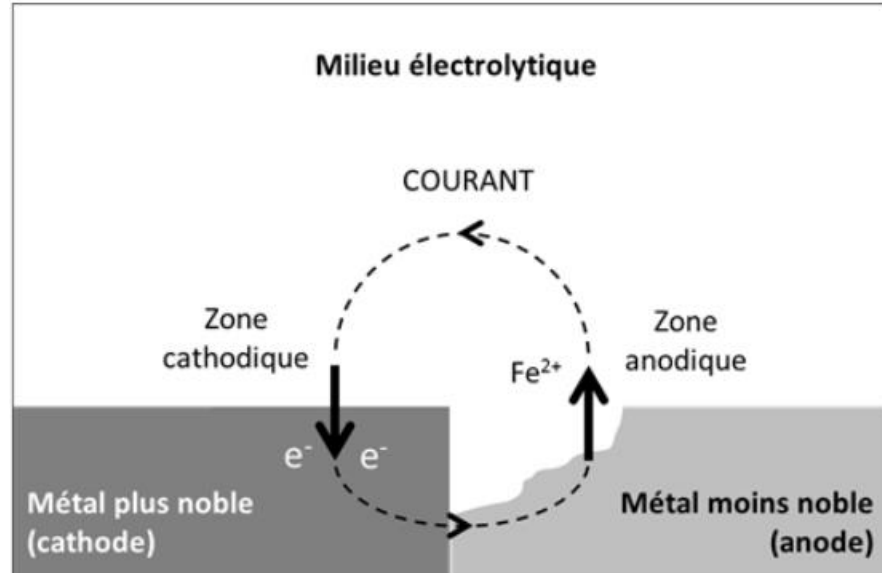


Figure I.E.2 : Principe de la corrosion galvanique.

I.E.1.3 Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique (Voir Figure I.E.3). Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Les alliages Cu-Al et Cu-Al-Mg sont les plus sensibles à la corrosion caverneuse.

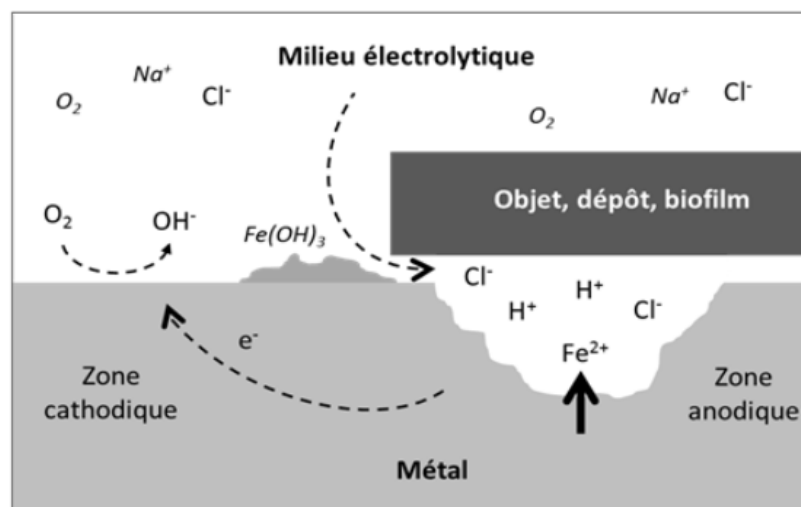


Figure I.E.3 : Principe de la corrosion caverneuse.

I.E.1.4 Corrosion par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film mince d'oxyde. Ce type de corrosion se traduit par l'apparition de piquûres (c'est-à-dire de cavités) comme schématisé dans la Figure I.E.4, progressant à partir de la surface du métal. Ce phénomène concerne une grande variété de matériaux (aciers, aciers inoxydables, alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre) ; il se produit souvent en présence de paramètres aggravants tels que les chlorures et n'engendre que de faibles pertes de masse, mais peut parfois conduire à des perforations rapides.

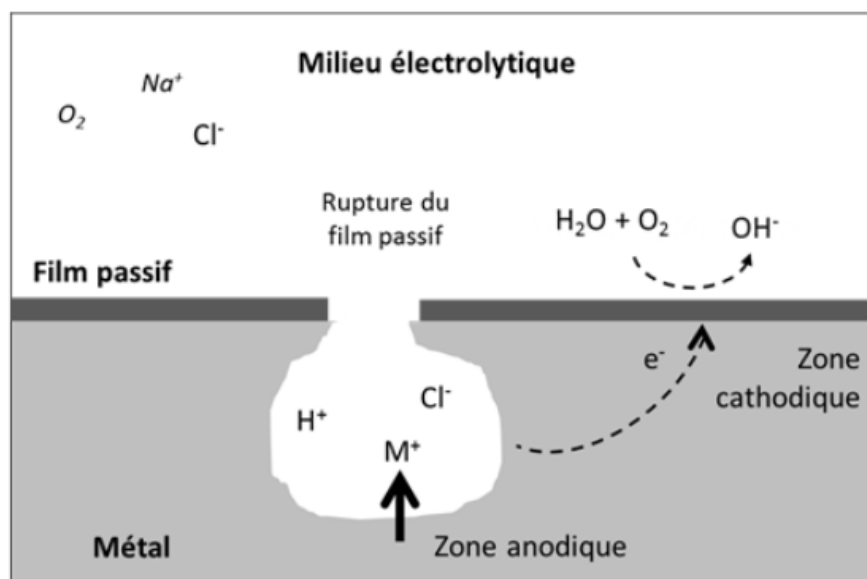


Figure I.E.4: Principe de la corrosion par piqures.

I.E.1.5 Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants (Voir Figure I.E.5).

I.E.1.6 Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée (Voir Figure I.E.6).

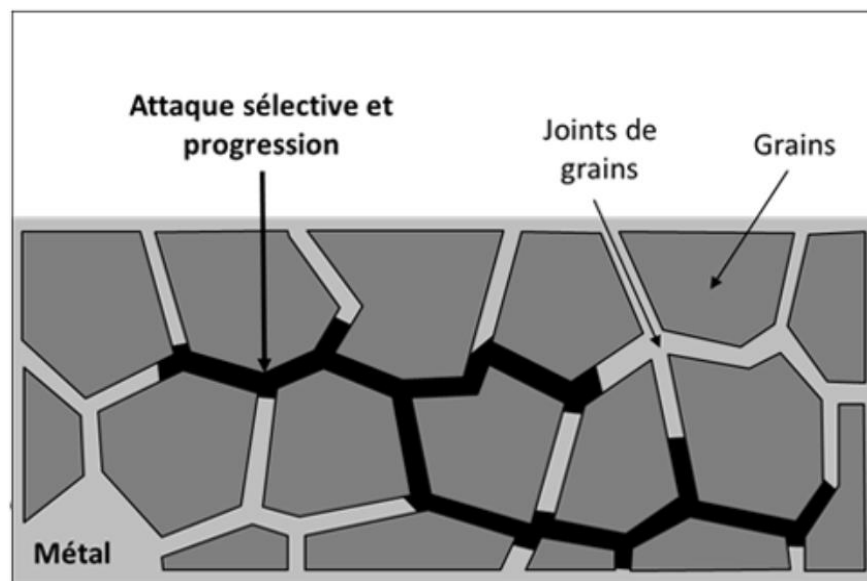


Figure I.E.5 : Principe de la corrosion intergranulaire.

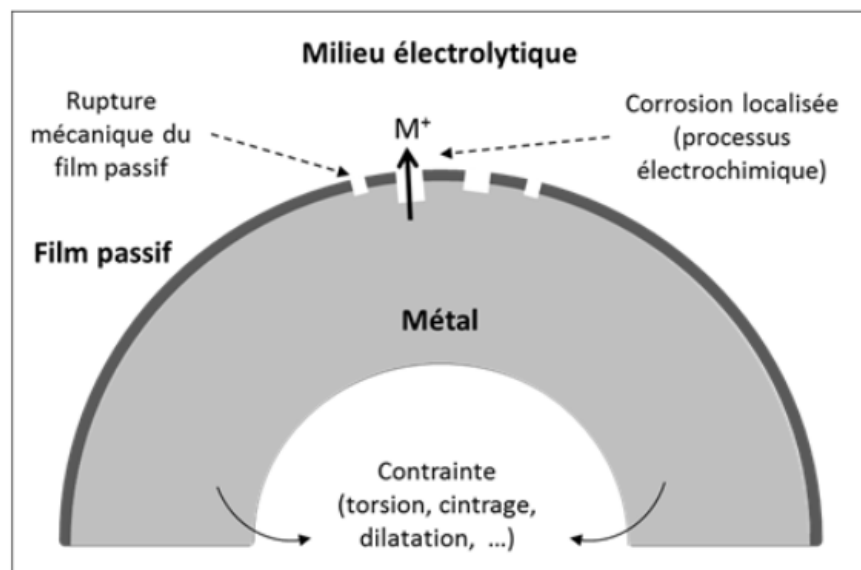


Figure I.E.6 : Principe de la corrosion sous contrainte.

I.E.2 Facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus de corrosion en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.E.2.1 Facteurs liés au milieu

➤ Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et ses alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau.

La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2.3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [4].

➤ Influence du pH

Le pH (potentiel hydrogène) de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité (une solution de $\text{pH} < 7$) et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé[4].

➤ Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine des corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement.

Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0.5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [5].

➤ **Température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [5].

I.E.2.2 Facteurs liés au métal

Les facteurs liés au métal (métallurgiques) sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains[6].

I.E.3 Résistance à la corrosion

Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution. Divers matériaux ont cette propriété intrinsèquement, en fonction de leur taux de résistance à la corrosion. Alternativement, certaines méthodes ou traitements peuvent être utilisés pour résister à la corrosion comme la peinture ou la galvanisation à chaud, ou une combinaison de ces méthodes avec un revêtement.

La corrosion est un processus dans lequel une substance est oxydée par des substances présentes dans l'environnement qui provoquent la perte d'électrons. La résistance à la corrosion est la capacité à retenir l'énergie de liaison d'un métal et à résister à la détérioration et à la rupture chimique qui se produirait autrement lorsque le matériau est exposé à un tel environnement.

La résistance à la corrosion est un facteur important à considérer lors de la sélection des matériaux pour le contrôle de la corrosion. Les matériaux les plus résistants à la corrosion sont ceux pour lesquels la corrosion est thermodynamiquement défavorable. Certains métaux ont naturellement une cinétique de réaction lente, même si

leur corrosion est thermodynamiquement favorable. Ceux-ci comprennent des métaux tels que le zinc, le magnésium et le cadmium. Ainsi, la résistance d'un matériau à la corrosion ou les méthodes de protection contre la corrosion entrent dans la catégorie de la résistance à la corrosion.

I.E.5 Réactions électrochimiques

La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène de nature électrochimique dans lequel un métal se dissout en abandonnant des électrons. La réaction anodique de dissolution prend la réaction suivante :



Etant donné que les électrons ne peuvent être accumulés dans une partie d'un système conducteur, les électrons abandonnés par les ions positifs du métal sont alors acceptés par un autre système. Ainsi, pour avoir la corrosion, il est nécessaire qu'une réaction cathodique se déroule en même temps à la réaction (I.E.1) sous la forme suivante :



Où Ox représente une espèce oxydée (un oxydant) existant en solution et Red est la forme réduite.

Les électrons mis en jeu dans les réactions (I.E.1) et (I.E.2) peuvent être source de courant électrique : un courant anodique I_a (positif par convention) et un courant cathodique I_c (négatif). A l'équilibre, en l'absence de circuit électrique extérieur, le taux de réaction d'oxydation est égal au taux de réaction de réduction par conséquent, les courants anodique et cathodique sont égaux :

$$I_a = -I_c = I_{corr} \quad (\text{I.E.3})$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion. Le potentiel correspondant à ce courant est le potentiel de corrosion E_{corr} .

I.E.6 Techniques de caractérisation de cinétique de corrosion

La vitesse de corrosion dépend essentiellement du courant de corrosion (I_{corr}) qui s'établit entre la région anodique et cathodique. La vitesse de corrosion (taux de corrosion) peut être déterminée par la méthode électrochimique et par la méthode de perte de masse.

I.E.6.1 Techniques électrochimiques

Cette technique utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Ces techniques mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes [7]:

- *Techniques dites stationnaires* : qui permettent d'accéder aux courbes potentiels temps, potentiodynamiques, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.
- *Techniques dites transitoires* : pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie.

Ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes (Figure I.E.7): une électrode de travail (métallique), une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire (par exemple du platine).

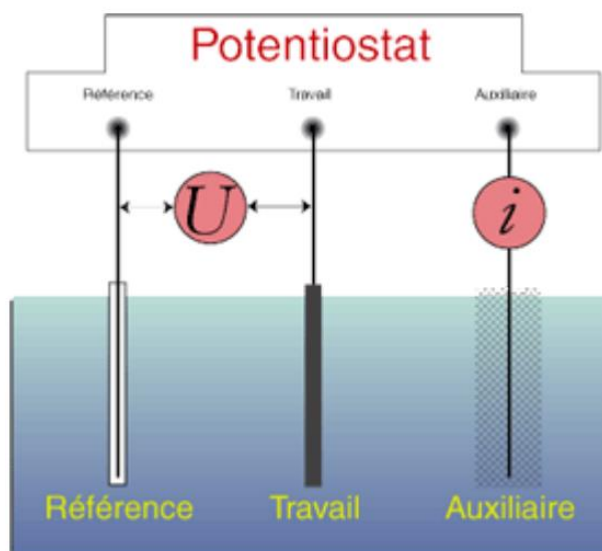


Figure I.E.7 : Montage des 3 électrodes.

La méthode potentiocinétique consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la

méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant.

Ainsi, chacune des réactions anodique et cathodique est représentée par une courbe de polarisation $E=/(logI)$. La figure I.E.8 présente une courbe générale de polarisation.

Ces courbes obtenues expérimentalement permettent de déterminer le point de fonctionnement de la pile (I_{corr} , E_{corr}) formé par la mise en contact du métal dans un milieu conducteur. Le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel.

La figure I.E.9 illustre la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (I_{corr}) selon les équations suivantes[8] :

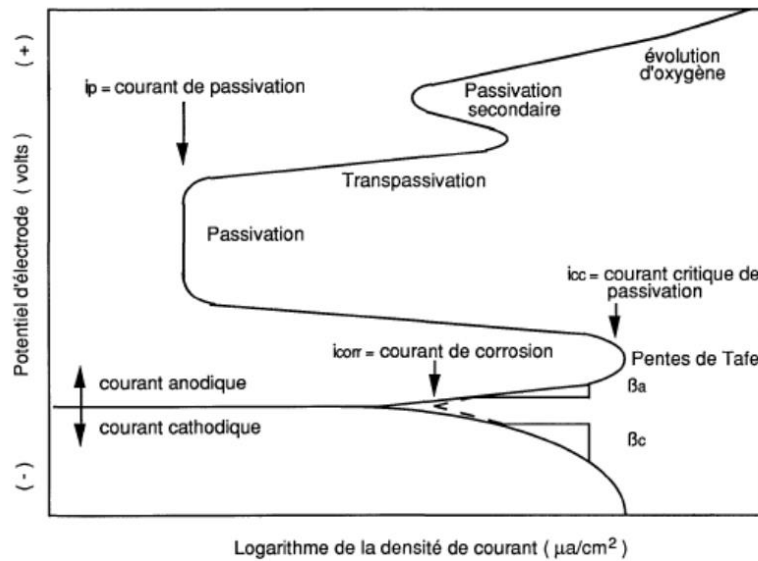


Figure I.E.8 : Courbe de polarisation dans la région anodique et cathodique [7].

- Droite dans le domaine anodique :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (\text{I.E.4})$$

- Droite dans le domaine cathodique :

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (\text{I.E.5})$$

Et
$$\eta = E - E_{corr} \quad (\text{I.E.6})$$

Ou η_a , η_c , β_a , β_c représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique, I est un courant et I_{corr} est le courant de corrosion.

La résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante [9]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) I_{corr}} \quad (I.E.7)$$

Alors que le taux de corrosion est relié au courant de corrosion (I_{corr}) par la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion} = 10 \frac{I_{corr} M t}{n F \rho} \quad (I.E.8)$$

Ou M est la masse molaire du métal (g/mole), t est le temps (3600 x 42 x 365), n le nombre d'électron, F constant de Faraday (96485 As/mole) et ρ densité du métal. Le taux de corrosion est couramment exprimé en mm/année (millimètre par année mm/year).

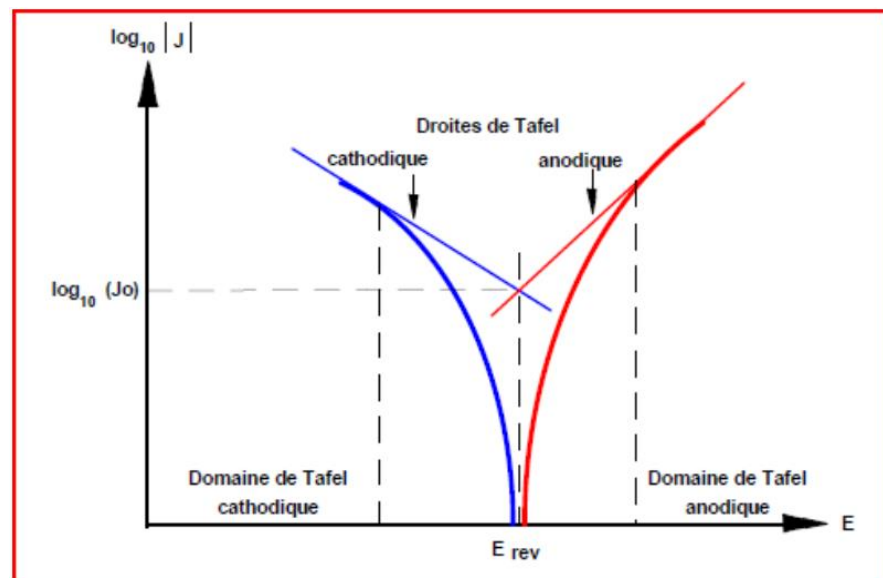


Figure I.E.15 : Droites de Tafel.

I.E.6.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire qui permet de recueillir des informations concernant les mécanismes réactionnels au niveau de l'interface électrolyte électrode. Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude (entre 10 à 50 mV) du potentiel E en fonction de la fréquence f :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (I.E.9)$$

Où $|\Delta E|$ est l'amplitude de la perturbation et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude (~ 10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{I.E.10})$$

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant (loi d'Ohm). Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| \cos(\varphi) + j|Z| \sin(\varphi) \quad (\text{I.E.11})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist (Figure I.E.10), ou par son module Z et sa phase en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Figure I.E.11).

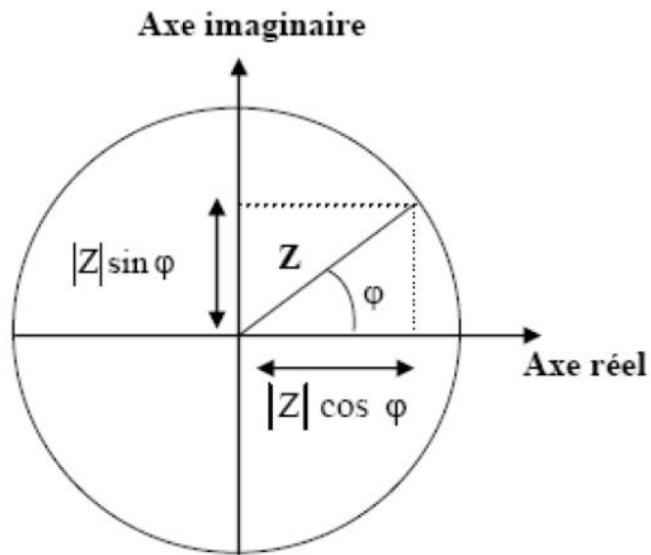


Figure I.E.10 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Nyquist) [10].

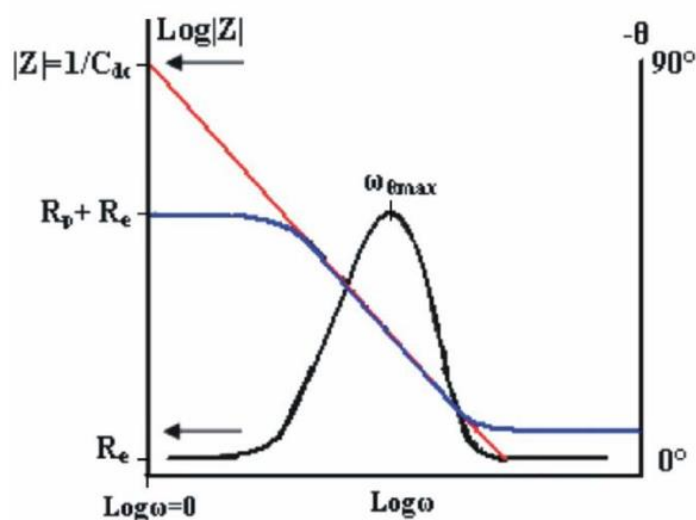


Figure I.E.11 : Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution [10].

La technique d'impédance permet de déterminer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes [5]. En effet, les données recueillies lors des mesures SIE sont généralement analysées en ajustant les paramètres d'un circuit électrique qui sert de modèle au système dans le but de déterminer la résistance de transfert des éléments. La plupart des éléments électriques utilisés dans de tels circuits sont des éléments simples tels que des résistances, des capacités et des inductances (Tableau I.E.1).

Tableau I.E.1: Impédance des composants électriques élémentaires.

Composant électrique	Impédance
Résistance R ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R
Capacité C ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$1/j\omega C$
Elément à phase constant CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\frac{1}{CPE} (j\omega^{-n})$
Induction L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$jL\omega$

I.E.6.3 Technique par perte de masse

Mesures de perte de masse. La méthode la plus courante pour l'étude de la corrosion des métaux, et considérée par certains comme la norme de référence [11, 12], est la méthode de perte de poids. Dans les tests de perte de poids, la masse et la géométrie de l'échantillon sont mesurées avant et après exposition à un environnement corrosif pendant une période de temps. La vitesse de corrosion V_{corr} (mm/year) est donnée par la relation suivante [13]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho S \Delta t} \quad (\text{I.E.12})$$

Où $\Delta m / \Delta t$ est la perte de masse par unité de temps, ρ la densité standard de l'échantillon (g/cm^3) et S est la surface de l'échantillon exposée.

Même si les mesures de perte de poids sont simples et bien établies, elles ne fournissent qu'un taux de corrosion moyen sur la période d'exposition et ce taux changera souvent avec le temps. Néanmoins, les tests de perte de poids peuvent également fournir une surface exposée à partir de laquelle l'évaluation de la morphologie de la corrosion (générale, localisée, etc.) peut être vérifiée [14].

I.E.6.4 Technique par collecte d'hydrogène.

Étant donné que la réaction cathodique primaire accompagnant la dissolution du Mg et de ses alliages dans les électrolytes aqueux est la réduction de l'eau qui se traduit par le dégagement d'hydrogène gazeux, la collecte d'hydrogène comme indice de la vitesse de la réaction cathodique est logique. En l'absence de perturbation externe, la neutralité de charge nécessite que la vitesse de la réaction anodique soit égale à la vitesse de la réaction cathodique

$$I_{anod} = I_{cath} \quad (\text{I.E.13})$$

Différentes approches expérimentales ont été utilisées pour effectuer des mesures d'hydrogène H_2 . La méthode volumétrique est extrêmement simple et largement utilisée. L'échantillon corrodant est recouvert d'un entonnoir inséré dans une burette inversée. L'hydrogène gazeux résultant de la réaction de corrosion s'accumule sous forme de bulles qui finissent par se détacher de la surface et sont collectées dans le haut de la burette en déplaçant la solution qu'elle contient. Le volume de H_2 dégagé est ensuite évalué en notant le niveau de l'électrolyte à l'intérieur de la burette à différents

moments de l'expérience. La vitesse de corrosion instantanée due au dégagement d'hydrogène H_2 , V_{corr} est déterminé à partir de [11, 15]:

$$V_{corr} = 2.088 V_{H_2} \quad (I.E.14)$$

Où V_{H_2} ($mL.cm^{-2}.d^{-1}$) est le taux d'évolution de l'hydrogène, qui est généralement évalué comme la pente de la courbe du volume d'hydrogène évolué en fonction du temps.

Références bibliographiques

- [1] W. Von Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Handbook of cathodic corrosion protection, Elsevier, 1997.
- [2] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion. Vol. 1, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995.
- [3] N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy, 1990.
- [4] L. Nathalie, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, (2000).
- [5] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, in, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001.
- [6] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, Métallurgie Générale, (1969).
- [7] L. Lavigne, Évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide, (2020).
- [8] A.S.M. International, ASM handbook : formerly ninth edition, Metals handbook. Vol. 13, Vol. 13, ASM International, [Metals Park, Ohio], 1992.
- [9] M.J.J.o.t.E.S. Stern, The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors, 105 (1958) 638-647.
- [10] A. Nouicer, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, (2009).
- [11] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion: Recent Developments in Mg Corrosion, 2015.

- [12] C. Silva, A.C. Oliveira, C. Costa, R. Figueiredo, M. Leite, M. Pereira, V. Lins, T. Langdon, Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium, *Journal of Materials Science*, 52 (2017) 1-12.
- [13] Z. Wen, w. Changjun, C. Dai, F. Yang, Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid, 2009.
- [14] P.A. Schweitzer, Atmospheric degradation and corrosion control, CRC Press, 1999.
- [15] Z. Shi, A. Atrens, An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion, *Corrosion Science*, 53(2011)226-246.

Partie F:

La corrosion du

Magnésium et ses alliages

Introduction

Le Magnésium (Mg) a été découvert en 1808 par Sir Humphrey Davy. Il comprend 2.7% de la croûte terrestre et 0.13% de l'eau océanique mondiale. Le Mg est caractérisé par son excellente dureté spécifique (160-365MPa), sa faible densité (1.74 g.cm^{-3}) par rapport à d'autres métaux et son poids léger (30% moins que l'aluminium et 75% moins que des aciers) [1].

Étant le métal de structure le plus léger, le Mg et ses alliages sont des candidats potentiels pour remplacer les métaux plus denses tels que la fonte, l'acier, les alliages à base de cuivre et même les alliages d'aluminium dans les applications automobiles [1].

Le Mg est principalement allié avec l'Al, le zinc (Zn), le manganèse (Mn), les terres rares (RE) et zirconium (Zr) pour améliorer ses propriétés mécaniques et/ou sa résistance à la corrosion.

Un résumé des principaux effets des éléments d'alliage communs dans Mg sont les suivants [2]:

- L'aluminium a l'effet le plus favorable sur Mg de tous les autres éléments d'alliage. Il améliore les résistances et la dureté, élargit la gamme de congélation et améliore la coulabilité. Les alliages commerciaux de Mg contiennent généralement jusqu'à 10% en poids d'Al.
- Le zinc est le deuxième élément d'alliage le plus favorable après Al. Il aide à surmonter l'effet corrosif des impuretés comme le fer et de nickel. Lorsqu'il est combiné avec Al, il améliore la déformation à température ambiante.
- Le silicium augmente la fluidité du Mg fondu. Cependant, il diminue la résistance à la corrosion en présence de Fe.
- Les terres rares augmentent et améliorent les propriétés mécaniques des alliages de Mg à haute température. Ils réduisent également les fissurations au cours de la soudure et la porosité des pièces coulées.

Les alliages de Mg ont une résistance à la corrosion faible qui a été l'une des raisons du manque d'application généralisée de ces alliages. L'un des principaux défis dans l'utilisation des alliages de magnésium sont leur forte susceptibilité à la corrosion [3]. Il y a trois facteurs principaux qui contribuent à la faible résistance à la corrosion des alliages de Mg:

a) Le Mg est le métal le plus actif utilisé dans les applications d'ingénierie. Thermodynamiquement, le Mg devrait réagir complètement avec l'oxygène et avec l'eau [3].

b) Susceptibilité à l'attaque galvanique interne causée par des éléments d'alliage ou d'impureté et conditions qui entravent la stabilité du film protecteur [4].

c) Le film passif oxyde / hydroxyde sur le Mg est beaucoup moins stable que les films passifs formé sur d'autres métaux tels que le fer ou l'aluminium. Ce film a une mauvaise résistance aux piqûres [4].

Dans un environnement corrosif, des piqûres ou d'autres formes de corrosion locale se produisent [3]. Ainsi, le Mg est moins résistant aux environnements acides ou salins. La résistance à la corrosion des alliages de Mg dépend à la fois de la concentration des ions chlorures ainsi que du pH du milieu. En effet, le taux de corrosion augmente par exemple avec la concentration d'ions chlorure pour toute valeur de pH[5].

Néanmoins, les sulfates, phosphates et nitrates attaquent le magnésium mais pas à l'intensité que les ions de chlorures [3, 4]. Lors de la corrosion des alliages de Mg, la présence d'ions chlorure commence habituellement par la formation de fosses irrégulières occupant toute la surface [3, 4]. Cependant ce mécanisme est différent des piqûres auto-catalytiques observées dans les aciers inoxydables, où il existe une tension à la formation de fosses profondes. Cet effet n'est pas observé dans les alliages de Mg dus à l'augmentation de pH causée par la formation de couche d'hydroxyde à leur surface [3, 4]. Typiquement, le taux de corrosion n'est pas significatif dans les milieux alcalins à des valeurs de pH supérieures à 10.5 [5].

I.F.1 Mécanisme de corrosion du magnésium et ses alliages

L'inconvénient majeur du Mg en tant que matériau biodégradable est son taux de dégradation rapide. Par conséquent, comprendre le comportement de la corrosion et son mécanisme peut aider à surmonter ce problème et à obtenir le taux de corrosion approprié pour des applications spécifiques.

Généralement, le mécanisme de corrosion dans les alliages de Mg dépend de la composition chimique et des conditions environnementales. Il existe différentes formes de corrosion qui peut se produire dans les alliages de Mg: la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire, la corrosion localisée et la fissuration par corrosion sous contrainte.

Néanmoins, la corrosion galvanique est le type de corrosion le plus probable dans les alliages de Mg dans les environnements aqueux, qui peuvent être externes

lorsque Mg est en contact avec un autre élément ou interne lorsque l'alliage de Mg contient une phase secondaire et des impuretés [6].

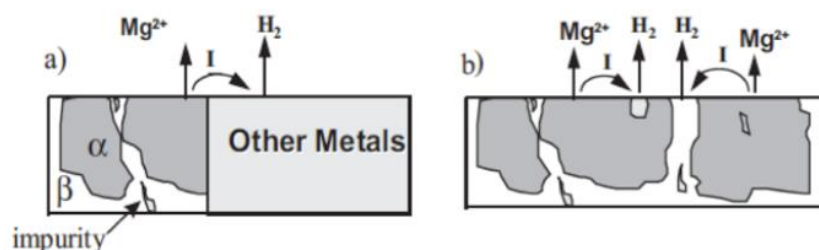


Figure I.F.1 : Illustration d'une corrosion galvanique : a) externe et b) interne des alliages Mg.

La corrosion de Mg dans une solution aqueuse peut être exprimée en trois réactions:

Réaction anodique:



Réaction cathodique:



Réaction totale:



Le Mg se dissout dans la réaction anodique et l'hydrogène est réduit dans la réaction cathode. Ces réactions se font principalement dans les joints de grains. La dissolution continue de Mg conduit à une augmentation significative de la valeur du pH à un niveau basique.

La combinaison des ions Mg^{2+} et OH^- au niveau de l'interface entre le matériau et la solution permet la formation d'une couche d'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qui peut servir d'un film protecteur au métal Mg.

Sur la base des réactions 1–3, Pourbaix [7] a établi le diagramme d'équilibres potentiel–pH du système magnésium-eau à 25°C (Figure I.F.2). Cette figure montre que le domaine de stabilité du Mg est situé au-dessous du domaine de stabilité de l'eau. Ainsi, le Mg paraît comme un métal peu noble et très réactif en milieu aqueux quel que soit la valeur du pH considéré.

On peut également remarquer sur cette figure les zones d'immunité où le magnésium apparaît sous la forme métallique Mg, la zone de passivation où le composé

Mg(OH)₂ est thermodynamiquement la forme la plus stable en présence d'eau, et la zone de corrosion sous la forme des ions Mg²⁺.

Dans un milieu suffisamment alcalin (entre pH 11 et pH 14), le Mg peut se recouvrir d'une couche de Mg(OH)₂ qui est susceptible de le préserver de la corrosion; il sera généralement corrodé par les solutions acides, neutres et peu alcalines avec une vitesse décroissante au fur et à mesure que le pH augmente.

La résistance à la corrosion du Mg dépend de la formation d'une pellicule protectrice superficielle, et la formation de ce film dépend de la nature de la solution et des impuretés du métal [6].

Il a été établi que l'oxydation du Mg en solution alcaline peut donner lieu à la formation d'oxyde MgO et d'hydroxyde Mg(OH)₂[7]. Il est à noter que l'hydroxyde Mg(OH)₂ est thermodynamiquement plus stable que l'oxyde MgO, en présence d'eau ; l'oxyde pourra théoriquement s'hydrater selon la réaction :



Le Mg et ses alliages souffre d'un phénomène rare appelé le "Négative Difference Effect" (NDE) qui se produit pour certains lorsqu'ils sont immergés dans des solutions acides et/ou soumis à l'application d'un potentiel anodique. Le NDE se caractérise par une augmentation du dégagement d'hydrogène et, simultanément, par une dissolution anormalement élevée du métal.

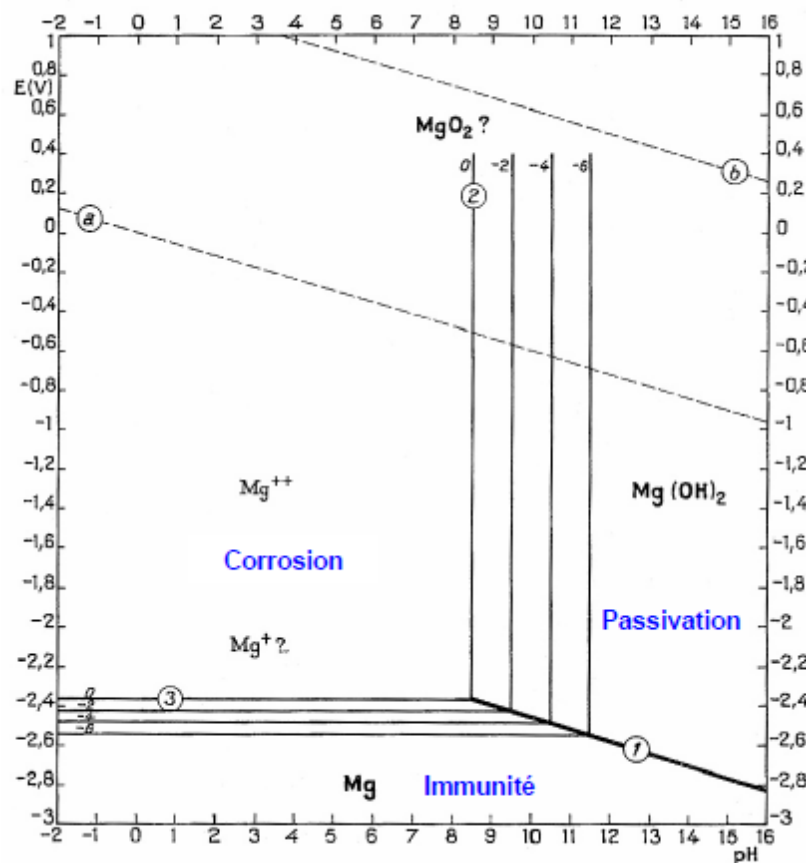
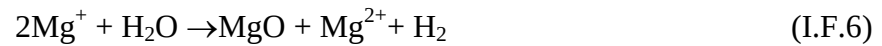


Figure I.F.2: Diagramme d'équilibres potentiel–pH du système magnésium-eau, à 25°C, les repères 1, 2 et 3 correspondent aux réactions 1, 2 et 3 [7].

Quatre hypothèses ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer ce phénomène dans le cas du Mg pur et ses alliages:

1. Un film partiellement protecteur: la rupture du film protecteur $Mg(OH)_2$ sur la surface de Mg pendant la dissolution anodique provoque le phénomène NDE [8]. qui expliquent que le dégagement d'hydrogène se déroule sur la surface nue du métal lors de la rupture de la couche protectrice provoquant une dissolution du métal plus importante que si la couche reste intacte.
2. Le magnésium monovalent Mg^{+} : l'ion Mg^{+} est une espèce de degré d'oxydation intermédiaire entre Mg et Mg^{2+} qui a été considéré par certains auteurs pour expliquer d'une part, le mécanisme de dissolution du magnésium et d'autre part, le NDE. Il a été suggère que le dégagement d'hydrogène lors de la polarisation anodique du magnésium peut être expliqué par la formation des ions à partir du mécanisme réactionnel suivant[9]:



3. En fonction des impuretés présentes dans le métal : Les impuretés (comme le fer, le nickel ou le cuivre) ou les intermétalliques (comme $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ou Al_3Fe) présents dans le métal jouent le rôle de cathode vis-à-vis du Mg en favorisant la corrosion localisée par rapport à une corrosion généralisée. L'application d'un potentiel anodique provoque une corrosion localisée aux joints de grain entre l'impureté (ou l'intermétallique) et le magnésium, puis l'expulsion des particules de Mg. Ceci donne lieu à une perte de poids en magnésium plus importante que celle provoquée par dissolution électrochimique.
4. L'hydrure MgH_2 : Des travaux de recherche ont mis en évidence la présence de cet hydrure sous polarisation anodique aussi bien que sous polarisation cathodique. Au effet, cet hydrure est instable et l'hydratation de ce film conduit à la formation du composé plus stable $\text{Mg}(\text{OH})_2$ selon les réactions suivantes :



I.F.2 Paramètres influant sur la corrosion du Mg

I.F.2.1. Effet des éléments de soluté

Il a été démontré que quatre éléments d'impureté (Fe, Ni, Cu et Co) ont un effet accélérateur sur la vitesse de corrosion dans la solution NaCl pour les alliages de Mg. Les vitesses de corrosion sont accélérées entre 10 et 100 fois quand leur concentration augmente [10]. Ces éléments ont un effet dévastateur à cause de leur basse limite de solubilité dans la matrice Mg et leur habilité de fonctionner comme des sites cathodiques. Quand leur concentration dépasse une limite de tolérance, ils servent comme catalyseurs pour la corrosion électrochimique [11].

I.F.2.2. Effet des précipités de seconde phase

Les phases précipitées ont une influence considérable sur la corrosion de Mg du fait que la majorité des éléments d'addition n'influencent la corrosion qu'après

formation de secondes phases. A titre d'exemple, une teneur supérieure en Al comme dans l'alliage AZ91 renferme une grande quantité de précipités $Mg_{17}Al_{12}$ le long des joints de grains. Ce précipité a un comportement cathodique par rapport à la matrice et exhibe un comportement passif sur un large domaine de pH que ces deux constituants Al et Mg [12]. La phase $Mg_{17}Al_{12}$ est inerte dans une solution chlorure en comparant avec la matrice Mg et pourrait agir comme une barrière de corrosion [13] de façon à ce que sa distribution détermine la corrosion de l'alliage Mg-Al.

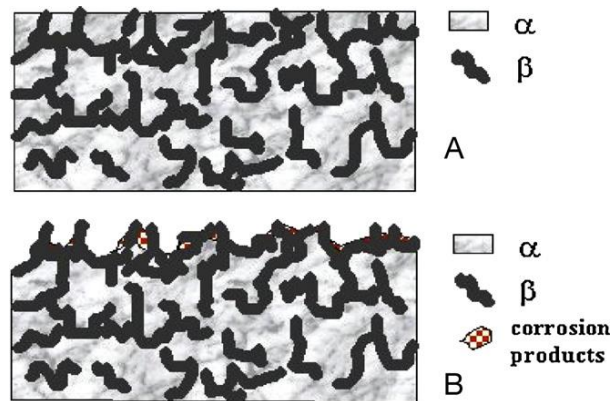


Figure I.F.3 : Représentation schématique de la protection de la surface corrosive (surface supérieure) par la phase β [13].

La résistance à la corrosion de $Mg_{17}Al_{12}$ est due à la présence d'une fine couche de film protecteur sur sa surface (Figure I.F.4). Cependant, il existe une opinion contradictoire que la phase $Mg_{17}Al_{12}$ est destructrice pour la matrice Mg. Il a été suggéré que l'absence de cette phase pourrait augmenter la résistance à la corrosion des alliages Mg riches en Al en éliminant les effets micro-galvaniques. Il a été rapporté que les alliages Mg-Al se corrodent de manière prédominante par action galvanique entre la matrice Mg et les différentes phases $Mg_{17}Al_{12}$ existantes [14] comme le montre le schéma :

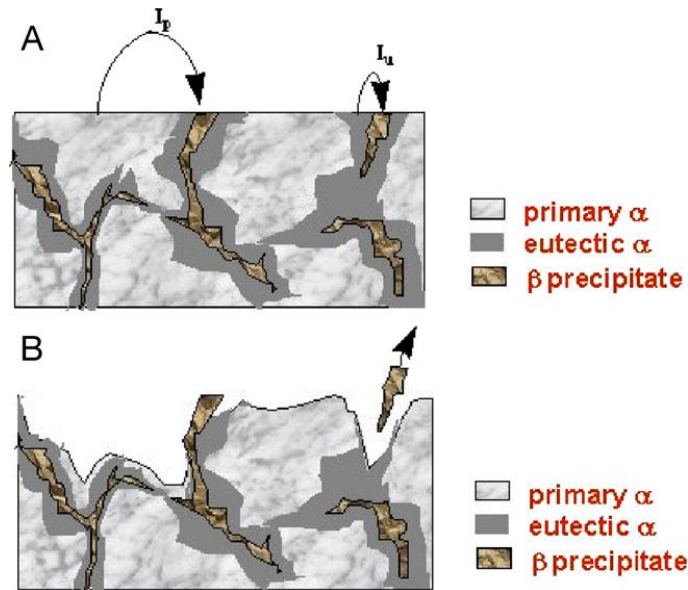


Figure I.B.4 : Représentation schématique de la corrosion galvanique entre la phase β et les phases α .

I.F.2.3. Effet de taille des grains

Il a été démontré que la densité de courant de corrosion décroît d'un ordre de grandeur dans le fluide corporel simulé (SBF, simulated body fluid) ce qui signifie une amélioration de résistance à la bio-corrosion d'un alliage LC41 laminé à chaud. Le laminage à froid de cet alliage a résulté d'un très net affinement de la taille des grains de 100 à moins de 5 après laminage à 300°C. La microstructure de laminage consiste en des macles de déformation et des particules eutectiques (α -Mg + Mg_2Ca) distribués de manière homogène aux joints de grains[15].

L'effet de la taille des grains sur le mécanisme de dégradation du Mg dans un environnement physiologique a été expliqué par Alvarez-Lopez [16], comme montré dans figure I.F.5 en dessous :

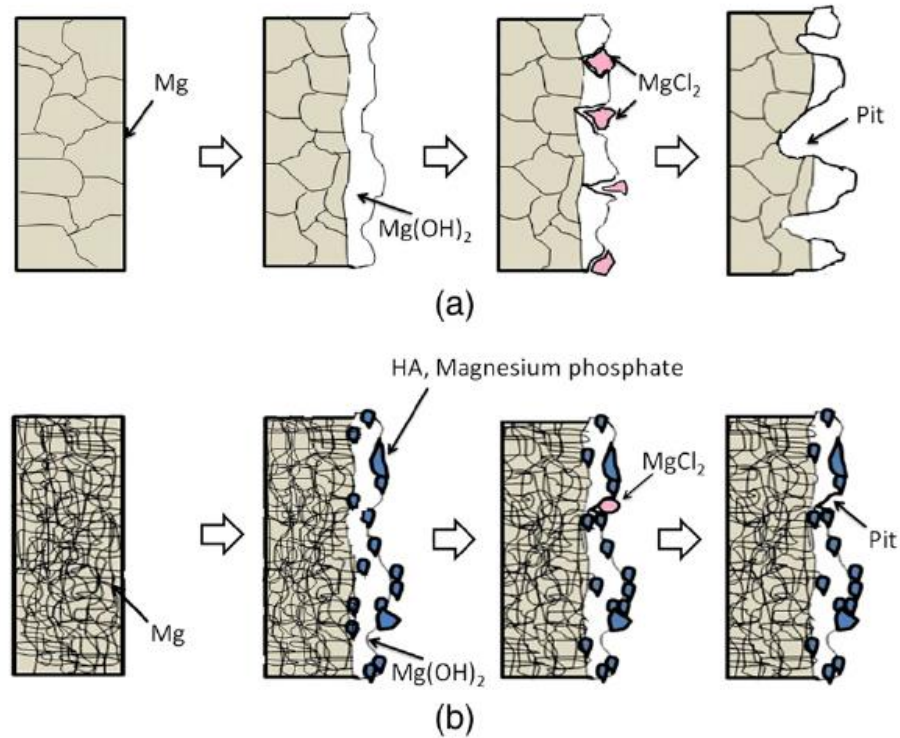


Figure I.F.5: Mécanisme de dégradation du Mg dans un environnement physiologique:
(a) gros grains et (b) petits grains.

Références bibliographiques

- [1] B.L. Mordike, T. Ebert, Magnesium - Properties - applications - potential, Materials science & engineering. A. Structural materials : properties, microstructure and processing., 302 (2001) 37.
- [2] M.M. Avedesian, H. Baker, A.S.M. International, C. Handbook, Magnesium and magnesium alloys, ASM International, Materials Park, OH, 1999.
- [3] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion: Recent Developments in Mg Corrosion, 2015.
- [4] A. Atrens, G.-L. Song, F. Cao, Z. Shi, P.K. Bowen, Advances in Mg corrosion and research suggestions, Journal of Magnesium and Alloys, 1 (2013) 177-200.
- [5] R. Ambat, N.N. Aung, W.J.J.o.a.e. Zhou, Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy, 30 (2000) 865-874.
- [6] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, ADEM Advanced Engineering Materials, 1 (1999) 11-33.

- [7] M.J.N. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, par Marcel Pourbaix en collaboration avec Nina de Zoubov [et al.], Paris, Gauthier-Villars, 1963.
- [8] R.L. Petty, A.W. Davidson, J.J.J.o.t.A.C.S. Kleinberg, The anodic oxidation of magnesium metal: evidence for the existence of unipositive magnesium^{1, 2}, 76 (1954) 363-366.
- [9] J. Turrentine, Reversed Electrolysis, The Journal of Physical Chemistry, 12 (2002).
- [10] S.I.D.C. Congress, Exposition, E. Society of Die Casting, Transactions : SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition, May 11-14, 1987, Toronto, Ontario, Canada : world class technology, in, Society of Die Casting Engineers, River Grove, Ill.
- [11] W. Mercer, J. Hillis, The Critical Contaminant Limits and Salt Water Corrosion Performance of Magnesium AE42 Alloy, 1992.
- [12] K. Nisancioglu, O. Lunder, T. Aune, Proceedings of 47th World Magnesium Conference, Cannes IMA, 1990, pp. 43–50.
- [13] N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta - Electrochim Acta, 35 (1990) 555-561.
- [14] A. Atrens, M. Liu, N.I. Zainal Abidin, Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants, Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials, 176 (2011) 1609-1636.
- [15] S.S. Nene, B.P. Kashyap, N. Prabhu, Y. Estrin, T. Al-Samman, Microstructure refinement and its effect on specific strength and bio-corrosion resistance in ultralight Mg–4Li–1Ca (LC41) alloy by hot rolling, Journal of Alloys and Compounds, 615 (2014) 501-506.
- [16] M. Alvarez-Lopez, M.D. Pereda, J. Del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, M.J.A.b. Escudero, Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids, 6 (2010) 1763-1771.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II.1 Matériaux étudiés

Durant ce travail, plusieurs alliages à base de magnésium ont été étudiés.

II.1.1 Alliage AZ31

Lors des travaux sur cet alliage, nous avons utilisé deux types différents :

- L'alliage AZ31 à l'état extrudé fourni par Otto Fuchs KG (Allemagne) dont sa composition chimique (% en pds.) est donné dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage AZ31 extrudé.

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
2.92	0.84	0.33	0.02	0.004	0.001	0.001	balance

- L'alliage AZ31 sous forme de tôle de 2.2 mm d'épaisseur (Figure II.1) a été aimablement fourni par Innovations Magic-magnésium Center, Allemagne dont la composition chimique(% en pds.) est indiquée dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Composition chimique de l'alliage AZ31 sous forme de tôle.

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Mg
3.45	0.98	0.28	0.002	0.004	0.002	balance

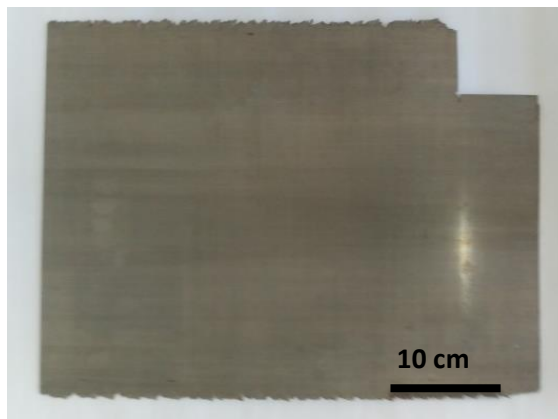


Figure II.1 : Photographie de la tôle de l'alliage AZ31 à l'état reçu.

II.1.2 Alliage Mg-RE

Les alliages binaires à base de magnésium-terre rares qui ont été étudiés sont : Mg-0.3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy (% en pds) fourni à l'état brut de

coulée par le Dr. Talal Al-Samman de l'Institut für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH) à Aachen, Allemagne.

Les alliages binaires ont été produits par fusion et coulée par induction sous une atmosphère protectrice de gaz Ar/CO₂ en utilisant un moule en cuivre préchauffé, suivi d'un traitement thermique à 420°C pendant 20 h. La figure II.2 montre une photographie d'un bloc d'alliage Mg-RE.



Figure II.2: Photographie représentant les blocs Mg-RE utilisés.

II.2 Déformation plastiques

Durant ce travail les alliages à base Mg ont subi différents types de déformation plastiques et sous différentes conditions de déformation :

II.2.1 Déformation plastique par laminage

Des échantillons d'alliage AZ31 sous forme de tôle ont subi une déformation plastique par laminage à chaud à 360°C, dont le taux de réduction varie entre 20 et 50%. Entre les passes, les échantillons ont été réchauffés au four pendant 10 minutes pour stabiliser la température de laminage. Après le laminage, les échantillons ont été trempés directement à l'eau.

II.2.2 Déformation plastique par compression uniaxiale (UC)

Des éprouvettes cylindriques de taille ($\varnothing 15 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) ont été usinées à partir du bloc extrudé de l'alliage AZ31 dans respectivement des orientations telle que l'axe de compression, CD, est parallèle (CD0ED) ou perpendiculaire (CD90ED) à la direction d'extrusion initiale, ED.

Le test de compression uniaxiale (UC) a été effectué à 430°C sous une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} sur une machine ZWICK-1484. La déformation vraie finale était $\varepsilon = -1$ (~70% de réduction d'épaisseur).

La température a été maintenue constante pendant les essais de déformation en utilisant une unité de contrôle (Eurotherm 2704). Les deux tiges de compression fournissent la même chaleur. Le temps requis pour atteindre la température souhaitée varie de 2 à 4 minutes.

Les tests ont été effectués après avoir atteint la température requise et les échantillons ont été maintenus pendant 5 minutes pour atteindre l'équilibre thermique.

A la fin des tests de compression, les échantillons ont été immédiatement trempés dans l'eau afin d'éviter tout changement dans la texture et la microstructure.

II.2.3 Déformation plastique sévère par HPT

Des disques de diamètre 10 mm et 1.2 mm d'épaisseur, ont été découpés du bloc d'alliage Mg-0.41Dy par usinage par décharge électrique.

Après l'opération de découpage, les échantillons ont été polis à l'aide de papiers abrasifs jusqu'à une épaisseur finale égale 0.85 mm au sein du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide – Université de Paris de sud-France.

Les échantillons sous forme de disques ont été hyper déformés par HPT à température ambiante jusqu'à $N = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1, 5, 10$ et 15 tours avec une pression imposée égale à 6GPa et sous une vitesse de rotation de l'enclume inférieur qui égale une rotation par minute (1rpm). L'hyper déformation par HPT comme le monte la figure II.3 a été effectué au sein de la Faculté d'Ingénieur et de l'Environnement, Université de Southampton, Angleterre.



Figure II.3: Photographie de la machine HPT utilisée dans ce présent travail (Faculté d'Ingénieur et de l'Environnement, Université de Southampton, Angleterre).

Nous montrons dans la figure II.4, la photo prise de disque après la déformation HPT. SD, RD et CD correspondent respectivement aux directions de cisaillement, de rotation et de compression.

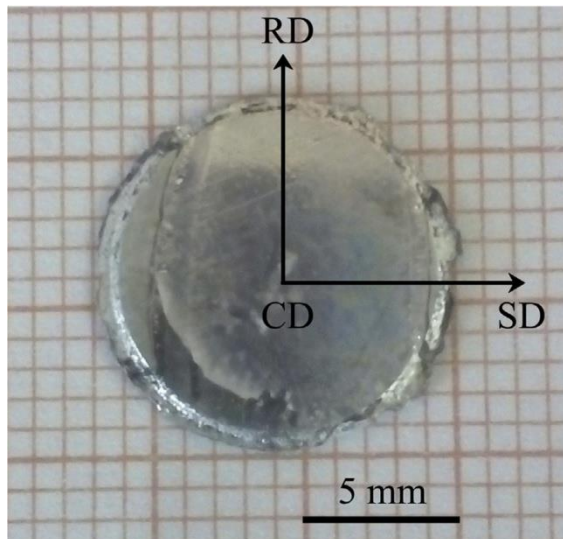


Figure II.4: Photographies du disque Mg-0.41Dy hyper déformés par HPT.

II.3 Préparation des échantillons pour la caractérisation de la microstructure, texture et test électrochimie.

Des observations au microscope optique (MO) et par microscope électronique à balayage (MEB-EDX) ont été faites pour caractériser la microstructure de nos alliages.

En effet, la préparation métallographique des alliages de Mg est assez délicate car ils sont très sensibles à l'oxydation et à la déformation.

Le protocole peut être détaillé comme suit:

1. polissage mécanique des échantillons avec du papier SiC de P800 jusqu'au papier SiC P4000 (Pour l'analyse électrochimique, nous sommes satisfaits de cette étape).
2. polissage mécanique avec une pâte diamantée de 1 μm .
3. électro-polissage à température ambiante à base d'une solution comprenant 3 mesures d'acide phosphorique (concentration 85%) et 5 mesures d'éthanol. Les conditions d'électro-polissage utilisées sont de 3 volts pendant 30 min.
4. polissage chimique (3 s dans une solution d'acide nitrique à 5% et 95% d'éthanol) pour éliminer toute oxydation éventuelle.
5. attaque chimiques avec une solution (5 g d'acide picrique, 100 ml d'éthanol, 10 ml d'eau distillée et 10 ml d'acide acétique).

Entre chaque étape de polissage, l'échantillon est passé dans le réservoir à ultrasons, puis rincé à l'éthanol et séché avec un sèche-cheveux.

Un polissage ionique en utilisant un système Gatan PECS II à une haute tension de 5 kV pendant 15 minutes a été effectué pour les échantillons destinés à la caractérisation par la diffraction des électrons rétrodiffusion (EBSD).

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Microscope optique

L'évolution de la microstructure de nos échantillons avec le temps d'immersion a été suivie à l'aide d'un microscope métallographique de marque HUND équipé d'un appareil photo numérique.

Nous avons réalisé cette analyse au sein du département de Physique, Faculté de Science à l'université Mohamed Boudiaf, M'sila (voir la figure II.7).



Figure II.7: Microscope Optique.

II.4.2 Microscope électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer les détails de l'ordre du centième au nanomètre, grâce à la profondeur de champ.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a retro diffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons retro diffuses, la proportion dépend de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé.

Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons retro diffuses permettent d'observer le contraste chimique.

Les observations EBSD ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEG-SEM SUPRA 55 VP fonctionnant à 20 kV. Le microscope est couplé à un système d'analyse chimique de surface l'EDX (voir la figure II.8).

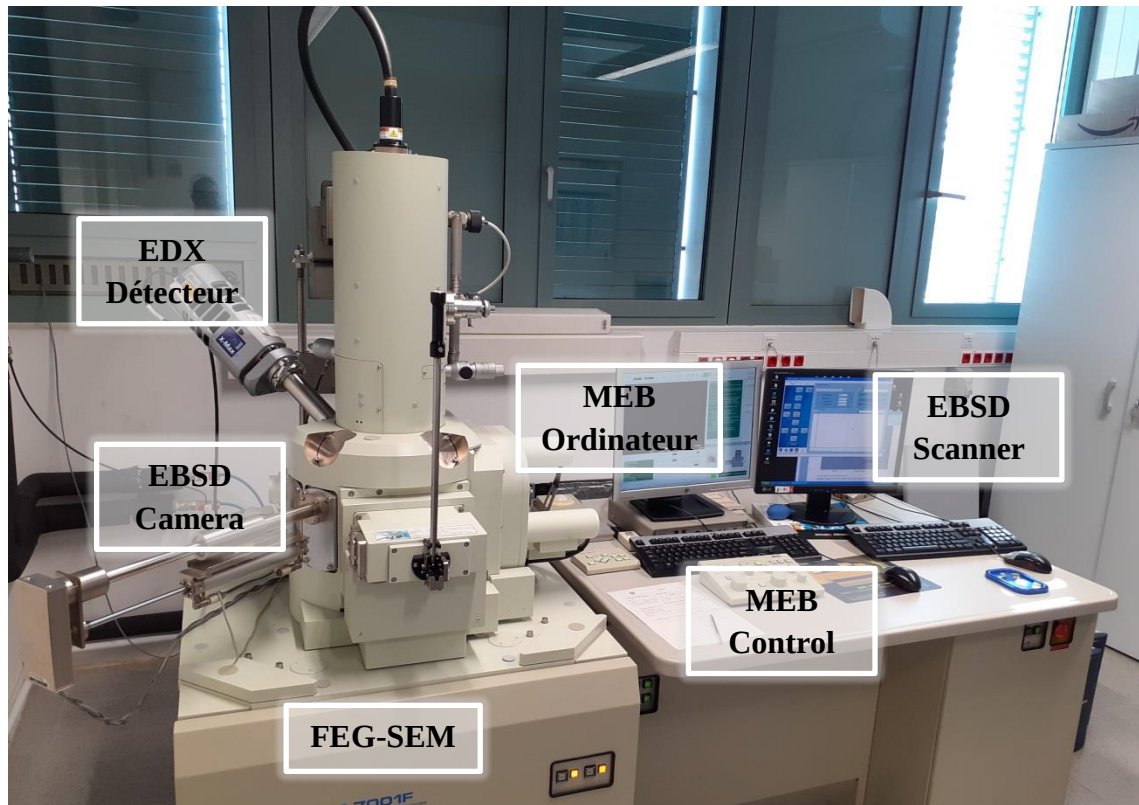


Figure II.8 : Photo de Microscope électronique FEG-SEM.

II.4.3 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur les échantillons hyper déformés par HPT avec un calorimètre 2920 MDSC sous des vitesses de chauffage constantes de 10, 20, 30 et 40°C/min dans une atmosphère d'azote sous une pression de 1 bar. Des échantillons de 12 à 19 mg ont été coupés et placés dans un support en aluminium. Un support en aluminium vide a été utilisé comme référence (voir la figure II.9).

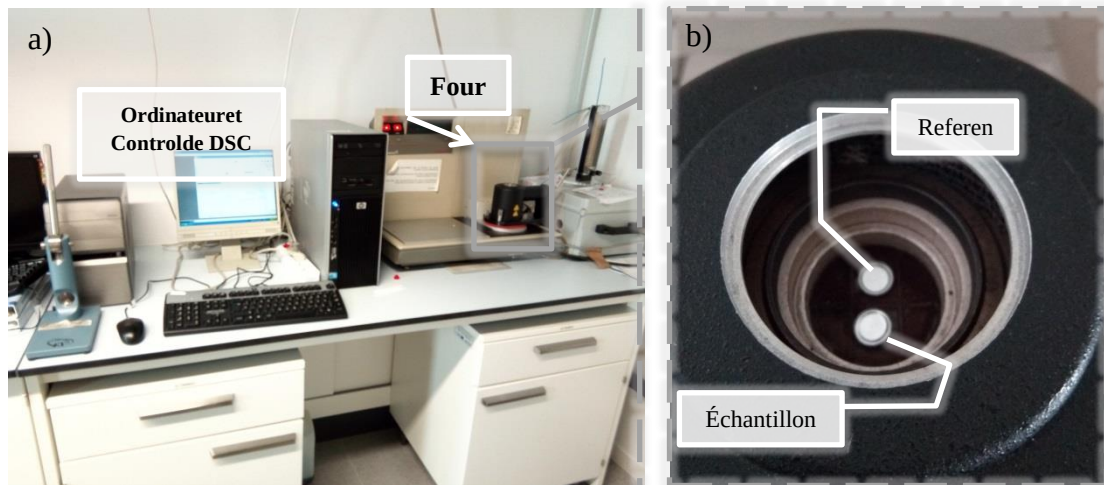


Figure II.9: Photo de, a) L'appareil de DSC utilisée dans notre étude, b) Cellule de DSC.

II.4.4 Essai de traction

Des essais de traction ont été effectués en utilisant le testeur ZwickRoell à température ambiante jusqu'à rupture avec une vitesse de déformation de 10^{-4} s^{-1} . Des échantillons plats de 6 mm à 12 mm de diamètre ont été usinés selon le schéma montré dans la figure II.5.

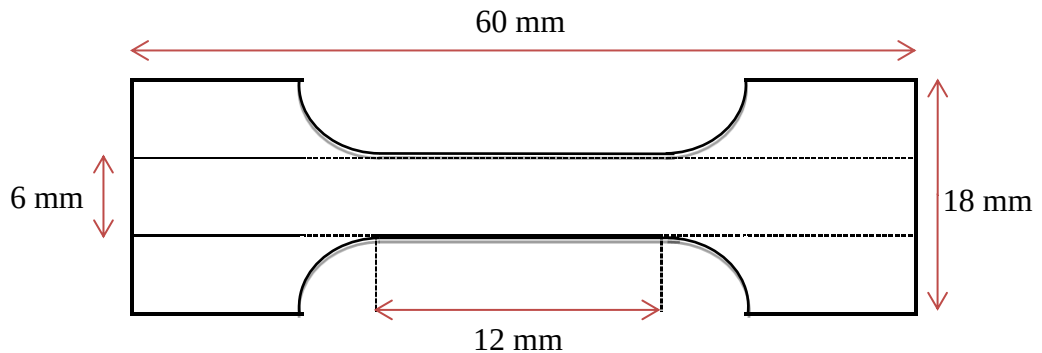


Figure II.5 : Plan d'usinage des éprouvettes

II.4.5 Diffraction des rayons X

Pour l'analyse du profil de la diffraction des rayons X, la surface de chaque échantillon a été polie mécaniquement. L'échantillon est alors passé au diffractomètre des rayons X (XPRT-PRO PW 3040 de Phillips), en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ et en opérant sous une tension de 40 kV et un courant 20 mA. L'angle d'incidence est varié de 5 à 90°, le pas de balayage est de 0.02°.

II.5 Travail sur le test de corrosion

II.5.1 Préparation du milieu d'étude

Les tests ont été conduits sous deux concentrations différentes de la solution de chlorure de sodium (NaCl), il s'agit de 0.9% NaCl et 3.5% NaCl (% en pds.).

Les solutions ont été préparées en laboratoire en pesant 9 g de chlorure de sodium en poudre, et les dissoudre dans un litre d'eau distillée. Les solutions ont été constamment agitées par un dispositif aimanté afin d'avoir une solution homogène. Pour les tests d'immersion, les échantillons ont été coupés et polis avec du papier SiC jusqu'à 4000 grains, puis nettoyés à l'éthanol. Le rapport de la surface de l'échantillon (en cm²) au volume de solution (ml) est été réglé à 1:100.

II.5.2 Test électrochimique

Le dispositif utilisé pour l'étude du comportement en corrosion des échantillons est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractéristiques électrochimiques (potentiel libre, courbes de polarisation et impédance).

II.5.3 Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est constitué d'une cellule électrochimique en verre pyrex polycarbonate afin d'éviter toute contamination de la solution (figure II.10). Elle comporte trois électrodes :

- Electrode de travail (nos échantillons).
- Electrode de référence, une électrode au calomel (SCE) (0.24 vs.SHE) (permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée).
- Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Ces trois électrodes sont plongées dans un récipient de 400 ml dans lequel sont aménagés des orifices de diamètres et d'espacements bien étudiés permettant l'introduction des trois électrodes et permet de recevoir également des systèmes d'agitation et de contrôle de température.

Les essais électrochimiques ont été effectués à l'aide d'un poste de travail électrochimique AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur. La Figure illustre le montage expérimental utilisé.

Le potentiel de circuit ouvert (OCP) a été mesuré pendant au moins 20 minutes pour tous les échantillons.

Les courbes de polarisation ont été enregistrées dans la plage de -2,6 à 0 V par rapport à SCE avec une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} .

Alors que, les mesures d'impédance ont été effectuées après le potentiel du circuit ouvert avec un signal de potentiel sinusoïdal d'une amplitude de 10 mV dans la gamme de fréquence de 10^{-2} Hz à 10^5 Hz . Les courbes expérimentales ont été traitées en utilisant le logiciel Zview.

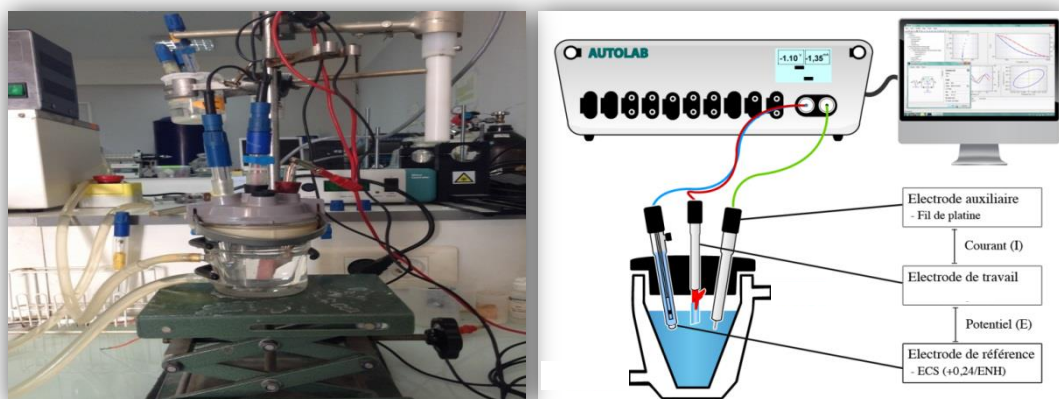


Figure II.10: Montage expérimental du voltamètre.

Les échantillons ont été montés sur un tube de verre en utilisant de la résine époxy et un seul côté de l'échantillon est en contact avec l'électrolyte.

Le contact électrique a été établi à l'aide d'un fil de cuivre rigide (voir la figure II.6).

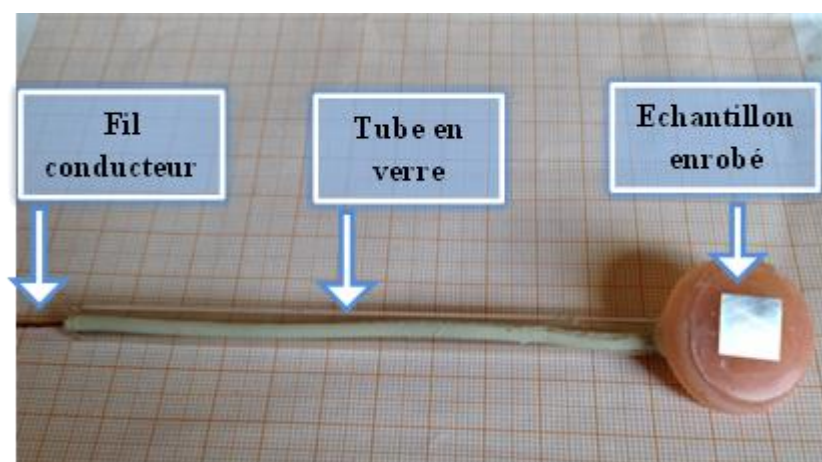


Figure II.6 : Photo d'un échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.

II.5.4 Perte de masse

Des disques de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur ont été immergés dans 200 ml de DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) (Life Technologies GmbH, Darmstadt, Allemagne) complétés par une solution de FBS à 10 % (Fœtal Bovine Serum; Biochrom GmbH, Berlin, Allemagne) dans des conditions de culture cellulaire (37°C, 95% rH, 5% CO₂, 20% O₂) pendant 3 jours.

Après le test d'immersion, le produit de corrosion sur les surfaces des échantillons a été éliminé à l'aide d'une solution de chromate (200 g/L CrO₃ avec 10 g/L AgNO₃); pendant 5 - 10 minutes.

Le poids des échantillons avant le test d'immersion et après l'élimination du produit de corrosion a été pris afin de calculer le taux de corrosion en (mm/an) à l'aide de l'équation suivante :

$$CR = \frac{8.76 \cdot 10^4 \Delta g}{A t \rho} \quad (\text{II.1})$$

Ou CR est taux de corrosion, Δg est la différence de masse, A est la surface, t est le temps d'immersion et ρ est la densité de l'échantillon.

Au moins quatre échantillons immergés ont été prélevés pour chaque alliage. Les résultats finaux ont été pris comme la valeur moyenne des quatre mesures. Le pH et les osmolarités ont également été déterminés lors du test d'immersion.

II.5.5 Test de cytotoxicité

Les cellules utilisées dans le test de cytotoxicité sont : HUCPV (Human Umbilical Cord PeriVascular), L'isolations de cellules ont été approuvées par le comité d'éthique de l'association médicale de Hambourg (PV4058).

Les cellules HUCPV isolées ont été cultivées dans le milieu essentiel minimal α (α -MEM ; Invitrogen, Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Allemagne), contenant 15 % de FBS pour cellule souche mésenchymateuse humaine (Biological Industries, Beit-Haemek) et 1 % de pénicilline/streptomycine (P/S ; Life Sciences, Karlsruhe, Allemagne) dans des conditions physiologiques (5 % CO₂, 20 % O₂, 95 % d'humidité relative, 37 °C). Le milieu est changé tous les 2 ou 3 jours et les cellules sont cultivées jusqu'à environ 80 % de confluence. Les cellules HUCPV des 5-8ème passages ont été utilisées pour les tests biologiques.

Après une pré incubation d'une nuit dans un milieu de culture cellulaire (pour permettre la formation d'une couche de dégradation protectrice), les échantillons (3 par

alliage) ont été placés dans des plaques de 24 puits recouvertes d'agarose. 5 000 cellules ont étéensemencées à la surface du matériau et laissées à adhérer pendant 30 minutes. Ensuite, 2 ml de milieu frais ont été ajoutés à chaque puits.

Après 3 et 7 jours, la cytocompatibilité a été contrôlée par coloration vivante et morte, en utilisant la calcéine AM (acetoxymethyl) (Life Technologies GmbH, Darmstadt, Allemagne) comme colorant pour les cellules vivantes (vert) et l'éthidium homodimère-1 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich, Allemagne) pour les cellules mortes (rouge). Pour la coloration, les cellules ont été lavées avec du α -MEM (Minimum Essential Medium Eagle - alpha modification) sans sérum et incubées avec la solution de coloration (la calcéine AM et l'homodimère-1 d'éthidium ont été dilués dans le α -MEM (sans sérum) à 1 μ M et 2 μ M, respectivement) pendant 20 minutes dans des conditions physiologiques.

Les échantillons colorés ont été évalués à l'aide d'un microscope à fluorescence Nikon Eclipse Ni (Nikon GmbH, Düsseldorf, Allemagne).

Chapitre III :

Résultats et discussions

Partie A :

Evolution de la

microstructure et de la

texture de l'alliage AZ31

Mg après compression

uniaxiale et recuit

III.A.1 Introduction

Dans la littérature peu d'informations concernant l'étude de l'évolution de la texture et de la microstructure après compression uniaxiale et recuit isotherme prolongé des alliages à base Mg sont disponibles. Dans ce sens, il nous a semblé intéressant de combler ce manque en entreprenant cette étude.

III.A.2 Microstructure et texture de l'alliage d'extrudé

La figure III.A.1 présente le schéma de la découpe des échantillons utilisés à partir du matériau reçu à l'état extrudé AZ31. Pour les tests de compression, des cylindres de dimensions 15 x 25 mm ont été usinés du matériau extrudé suivant deux orientations différentes. La première découpe indiquée par CD0ED correspond au cas où la direction de compression (CD) est parallèle à la direction initiale d'extrusion (ED) et la deuxième CD90ED, la direction CD est perpendiculaire à la direction ED.

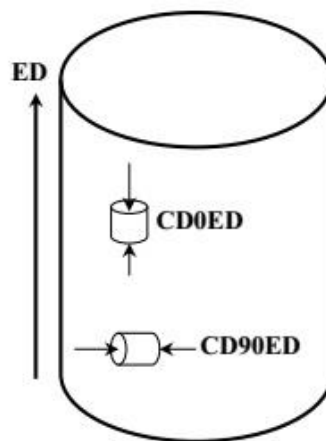


Figure III.A.1 : Schéma des orientations des échantillons utilisés pour la compression uniaxiale.

La figure III.A.2 montre respectivement les microstructures de l'alliage AZ31 extrudé après la découpe avec les textures initiales marquées comme CD0ED et CD90ED. L'état initial CD0ED est caractérisée par une microstructure typique d'extrusion à chaud avec la présence des clusters de grains recristallisés (de taille moyenne de 6.5 μ m) entourés par de larges grains.

Alors que, l'état initial CD90ED de l'alliage AZ31 comprend de longues bandes de grains (de taille moyenne de 200 μm) parallèles à la direction ED, en plus de la présence de petits grains recristallisés entre ces bandes.

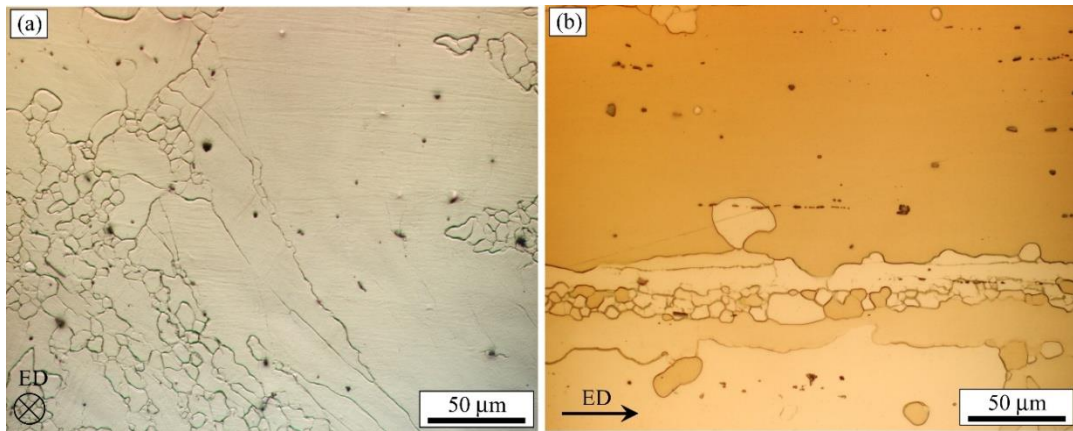


Figure III.A.2 : Micrographies optiques de l'état initial de l'alliage AZ31 : (a) CD0ED, (b) CD90ED.

Figure III.A.3 présente la texture initiale des deux échantillons en termes de figures de pôles inverses faisant référence à la direction de compression. Dans les alliages extrudés le plan basal $\{0002\}$ est parallèle à la direction d'extrusion (ED) tandis que l'axe c est perpendiculaire à la direction d'extrusion et se situe radialement entre la géométrie cylindrique de l'extrusion. Donc, l'alliage extrudé montre une texture fibre typique à la texture d'extrusion. Le plan basal $\{0002\}$ est parallèle à la direction de compression dans l'échantillon CD0ED et perpendiculaire à elle dans l'échantillon CD90ED.

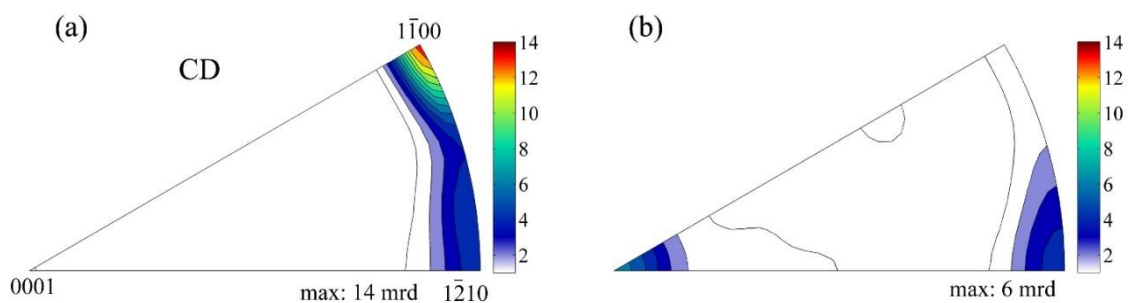


Figure III.A.3 : Texture initiale de l'alliage AZ31 : (a) CD0ED et (b) CD90ED.

L'intensité maximale (14 mrd) de la texture pour l'échantillon CD0ED se situe proche de l'axe

$\langle 1\bar{1}00 \rangle$, ce qui résulte en une forte texture fibreuse. L'échantillon CD90ED montre une texture faible formée autour des fibres $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 1\bar{2}00 \rangle$ fibres pour lesquelles la direction de compression CD est parallèle respectivement aux axes $\langle 0001 \rangle$ et $\langle 1\bar{2}00 \rangle$.

Les courbes de déformation par compression uniaxiale à chaud des échantillons CD0ED et CD90ED sont illustrés en figure III.A.4. Les deux courbes montrent un comportement similaire : un rapide durcissement (écrouissage, Work Hardening) est observé à faible déformation $\varepsilon \sim 0.04$ suivi d'une diminution monotone de la contrainte (anti-écrouissage, Work Softening) et enfin un équilibre est atteint. L'anti-écrouissage de l'alliage est principalement attribué à l'hétérogénéité de la déformation ou à cause de la restauration et la recristallisation dynamique (DRX) [1, 2].

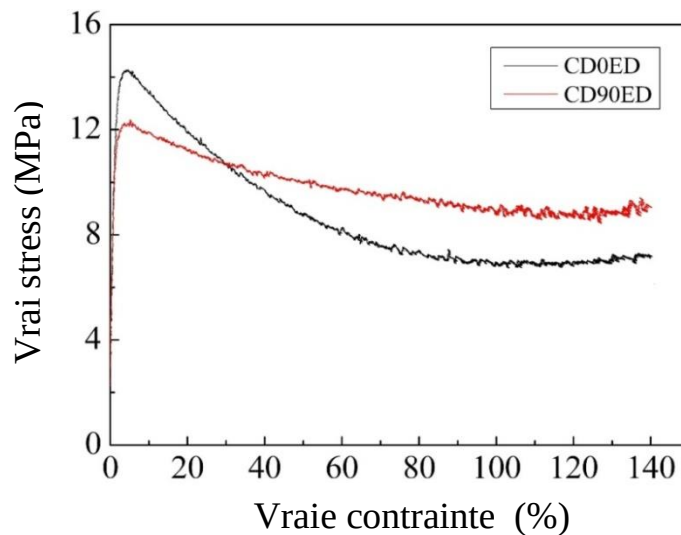


Figure III.A.4 : Courbe de déformation rationnelle l'alliage AZ31.

L'écrouissage maximum de l'échantillon CD0ED (environ 14.3 MPa) est plus élevé que celui de l'échantillon CD90ED (12.2 MPa). Alors que la valeur de la limite élastique dans le domaine stable est plus grande pour l'échantillon CD90ED (~ 9 MPa) que pour l'échantillon CD0ED (~ 7 MPa).

III.A.3 Microstructure et texture de l'alliage après déformation par compression uniaxiale et recuit

La figure III.A.5 présente les cartographies d'orientations en termes de figures de pôles inverses (IPF) respectivement des échantillons CD0ED et CD90ED après compression à chaud et recuit à 450°C pendant 72 h. Les valeurs de la taille moyenne

des grains sont aussi présentées dans les mêmes figures en insert en haut à droite. La microstructure de déformation pour les deux échantillons est caractérisée par des grains équiaxes qui est due à la recristallisation dynamique. En effet, il a été démontré que de la température minimum de la recristallisation pour le Mg pur est de $\sim 100^{\circ}\text{C}$ [3]. Comme il a été indiqué par Al-Samman et *al.* [4], la déformation des alliages à base de Mg à des températures relativement élevées (comme le cas de 400°C) favorise, sans aucun doute, la recristallisation dynamique et la croissance rapide des grains.

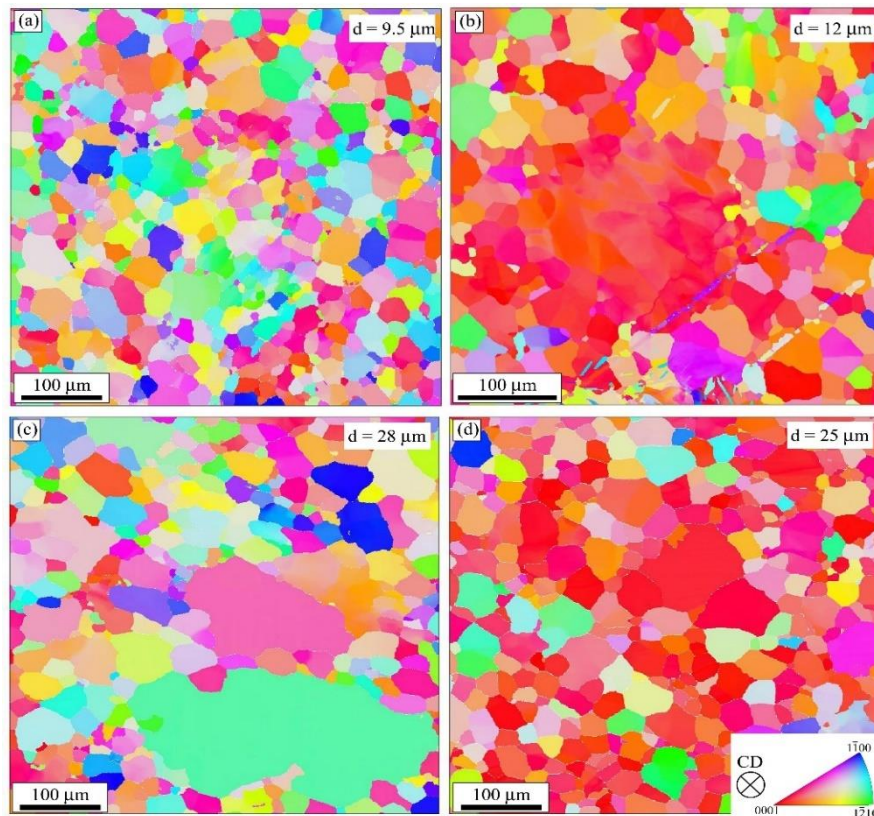


Figure III.A.5 : Cartographie d'orientations en mode figures de pôles inverses (IPF) de l'alliage AZ31 déformé : (a) CD0ED (b) CD90ED puis recuit à 450°C pendant 72h (c) CD0ED et (d) CD90ED.

La taille moyenne des grains de l'échantillon déformé CD0ED est plus faible ($9.5\ \mu\text{m}$) par rapport à celle de l'échantillon déformé CD90ED ($12\ \mu\text{m}$). Il est à noter que la microstructure de l'échantillon CD0ED recuit montre (Figure III.A.5b) une distribution non homogène de la taille des grains allant de 20 à $400\ \mu\text{m}$. Alors que la microstructure de l'échantillon CD90ED est plutôt homogène après le recuit et conduit à une augmentation de taille moyenne des grains jusqu'à $25\ \mu\text{m}$.

Les histogrammes de distribution des désorientations des joints de grains des échantillons CD0ED et CD90ED après déformation par UC et recuit à 450 °C pendant 72 h sont présentées dans la figure III.A.6. La fraction volumique des joints à faible angle de désorientation (LAGB moins de 5 %) est respectivement d'environ 8.5 et 10 % dans les échantillons déformés CD0ED et CD90ED. Ces valeurs sont réduites de moitié après le recuit à 450°C pendant 72 h.

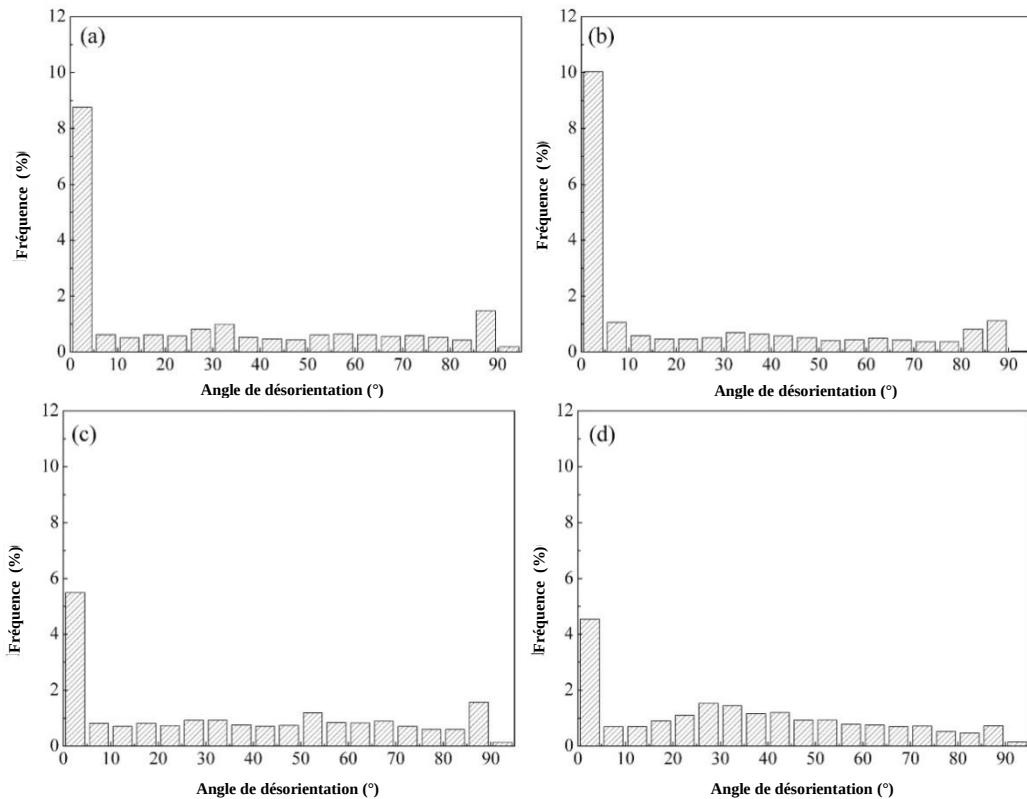


Figure III.A.6 : Histogrammes de distribution des désorientations des joints de grains de l'alliage AZ31 : déformé (a) CD0ED (b) CD90ED et recuits à 450°C pendant 72 h (c) CD0ED et (d) CD90ED.

La figure III.A.7 montre respectivement les textures de déformation et de recuit des échantillons CD0ED et CD90ED en termes de figures de pôles inverses. La déformation l'échantillon CD0ED conduit à une texture aléatoire (~1,4 mrd). Alors que, l'échantillon déformé CD90DE présente une texture basale typique avec une intensité autour de 5 mrd. Comme on peut le constater des figures III.A.7c et III.A.7d, les textures de recuit sont très similaires à celles de déformation. Néanmoins, on remarque une légère augmentation de l'intensité de la texture basale (de 5 à 7.5 mrd) dans

l'échantillon recuit CD90ED. Il est bien connu que, fréquemment, les alliages conventionnels à base de Mg conservent leurs texture de déformation après un recuit ultérieur [5] et qu'elle peut être renforcée lors d'un traitement de croissance de grains [6].

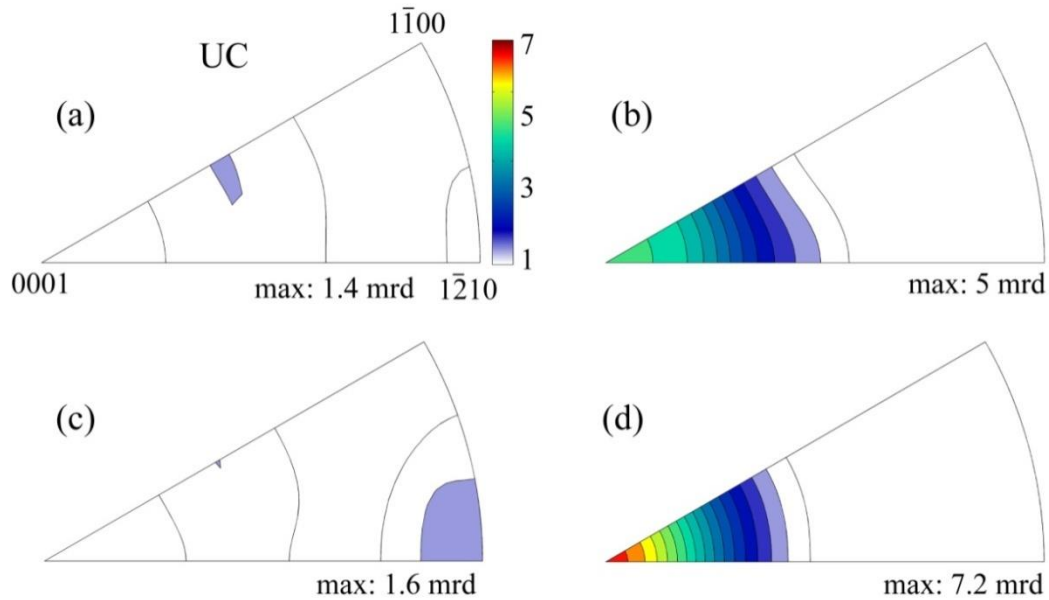


Figure III.A.7 : Evolution de la texture de l'alliage AZ31: déformé (a) CD0ED (b) CD90ED et recuits à 450°C pendant 72 h (c) CD0ED et (d) CD90ED.

III.A.4 Discussion

La déformation plastique des alliages à base Mg au cours d'un processus de mise en forme est limitée par deux principaux mécanismes de déformation connus : les systèmes de glissement et maclage mécanique. Les deux sont intrinsèquement anisotropes [7]. Il existe trois modes de glissement dans les alliages de Mg: basal $\langle a \rangle$, prismatique $\langle a \rangle$ et pyramidal $\langle a+c \rangle$ et deux systèmes de maclage : macles de tension $(10\bar{1}2) \langle 10\bar{1}1 \rangle$ et macles de compression $(10\bar{1}1) \langle 10\bar{1}2 \rangle$ [8]. L'activation de chaque mécanisme de déformation dépend fortement de la texture initiale de l'alliage et les conditions de la déformation (la température et la vitesse de déformation). Les systèmes de glissements prismatique $\langle a \rangle$ et pyramidal $\langle a+c \rangle$ sont activés thermiquement [9].

En suivant l'évolution des textures initiales après la déformation par UC illustrée dans les figures III.A.3 et III.A.7, il est clair que les scénarios d'activation des

glissements et des macles sont totalement différents dans les échantillons CD0ED et CD90ED.

En fait, il est connu que la déformation par UC des alliages à base de Mg résulte en une modeste augmentation des propriétés mécaniques, même si la déformation est effectuée à l'ambiante (~ 150 MPa) et cela a été attribué à l'existence des macles au sein des grains allongés et de l'absence de glissement basal [10]. Al-Samman et *al.* [11] ont montré que l'alliage AZ31 montre un comportement de durcissement moindre après UC qu'après une compression plane (PSC), jusqu'à la moitié de la valeur du durcissement. De plus, Les valeurs de la contrainte diminuent radicalement après déformation à température élevée (400°C). Cette différence peut s'expliquer par la géométrie de déformation spécifique de PSC et UC. En raison des contraintes imposées par la géométrie du canal (Channel-Die) un champ de contrainte plus élevé est associé dans le cas de la déformation PSC que celui dans le cas de la déformation UC.

Aussi, la texture cristallographique initiale peut avoir une influence sur l'évolution de l'écoulement de la contrainte. Comme le montre la figure III.A.2, le comportement d'anti-écrouissage est plus prononcé dans échantillon CD0ED que dans CD90ED. Des observations similaires ont été rapportées par Yang et *al.* [12] pour un alliage (AZ31 en état reçu d'extrusion) et conditions de déformation (UC à 400°C) très proches. Ces auteurs ont démontré que l'anti-écrouissage observé dans l'échantillon compressé parallèlement à la direction d'extrusion est due à un " adoucissement géométrique", c-a-d que l'anti-écrouissage n'est pas causé par la recristallisation dynamique mais plutôt par un développement de nouvelles textures. L'évolution de la texture montré dans les figures III.A.3 et III.A.6 peut soutenir les affirmations de ces auteurs où la déformation par UC des échantillons CD0ED et CD90ED change complètement leur textures initiales.

Manifestement, les courbes de déformation par UC des deux échantillons montrent des oscillations (Serrations) (figure III.A.4). Il a été déjà rapporté que l'apparition de ces oscillations est souvent associée à la recristallisation dynamique discontinue et leur amplitude dépend fortement des conditions de déformation comme la vitesse et la température de déformation [13].

Il a été aussi montré que la texture cristallographique pourrait aussi avoir une influence sur leur apparition et amplitude [14]. Cependant, comme indiqué dans la présente étude, les deux échantillons CD0ED et CD90ED présentent des oscillations

dans leurs courbes de déformation. Donc, on peut conclure que la texture cristallographique n'a aucun effet sur l'apparition et la concentration de ces oscillations.

Le développement de la texture aléatoire au cours de la déformation par compression de l'échantillon CD0ED est due principalement à l'activation simultanément du glissement pyramidal $\langle c+a \rangle$ et prismatique puisque le glissement basal $\langle a \rangle$ ne peut pas être activé parce que le plan basal est parallèle à la direction de compression (facteur de Schmid ~ 0). En effet, la déformation à 430°C rend l'activation du glissement pyramidal $\langle c+a \rangle$ plus facile et sa contribution dans la déformation plus importante.

La combinaison des deux glissements prismatique et pyramidal a permis de réorienter les plans basaux (0002) de manière différente par rapport à la direction de compression ce qui a conduit finalement à une texture aléatoire [11]. Al-Samman [10] a montré que le fait de rendre la texture aléatoire (randomisation) dans un alliage similaire et dans les mêmes conditions de déformation ne peut pas être attribuée à l'activation du glissement pyramidal ou du glissement prismatique, mais plutôt à la recristallisation dynamique (DRX). Cependant, aucune randomisation n'a été observée dans l'échantillon CD90ED, qui pourtant, a subi les mêmes conditions de déformation à chaud.

La figure III.A.5 montre que les microstructures des échantillons CD0ED et CD90ED contiennent toujours une certaine quantité de joints à faible désorientation (LAGB) même après recuit à 450°C pendant 72 h. Il est prévu que les mécanismes de déformation qui conduisent à l'affinement des grains ne sont les même pour les métaux à structure hexagonale (HCP) et cubique à faces centrées (CFC). Dans le cas des métaux HCP, l'affinement des grains est dû au processus de recristallisation dynamique [15]. Dans ce processus, de nouveaux grains plus fins sont formés le long des joints de grains initiaux encore gros menant à une distribution bimodale dans la taille des grains. Au fur et à mesure le taux de déformation augment ces grains fins consomment progressivement les gros grains jusqu'à obtention d'une microstructure à grains fins [16]. Alors que dans le métaux CFC, le mécanisme d'affinement des grains est caractérisée par la transformation des joints LAGBs en joints HAGBs au cours de l'augmentation subséquente de la déformation [17]. Al-Samman[10]a spéculé que la taille des grains recristallisés dépend davantage des conditions de la déformation que sur la texture initiale de l'alliage avant déformation.

La texture initiale des deux échantillons démontre que leur microstructures déformées pourraient présenter un maclage mécanique (maclage d'extension ($10\bar{1}2$)) puisque la direction de compression est appliqué perpendiculairement à l'axe c [11, 18]. Néanmoins, les figures III.A.4a et III.A.4b montrent que seule la microstructure de l'échantillon CD90ED présente une quantité considérable de macles. Il est connu que la déformation à haute température rend l'activation des macles moins importante [19].

Cependant, Barnett [20] a montré que les macles peuvent être supprimées avec l'augmentation de la température de déformation mais peuvent être aussi activées avec l'augmentation de la taille des grains. Donc, Barnett a proposé une fenêtre qui relie la température et la taille des grains, le macle pourrait être activé pendant la déformation à 400 °C si la taille des grains serait supérieure à 100 μm [20]. Cette condition peut expliquer la présence des macles dans l'échantillon CD90ED plutôt que dans l'échantillon CD0ED. En fait, comme montré dans la figure III.A.2, la taille initiale des grains de l'échantillon CD90ED est supérieure à 200 μm tandis que celle de l'échantillon CD0ED est moins de 100 μm .

La figure III.A.7 montre un zoom de la zone contenant les macles dans l'échantillon CD90ED. Toutes les macles ont été identifiées comme macles de tension ($1\bar{2}10$) ($86^\circ < 1\bar{2}10 >$), colorées en vert. La présence de ce type de macles est attendu sous ces conditions de déformation puisqu'il se caractérise par une faible contrainte de cisaillement critique résolu (CRSS) [21, 22].

Les figures de pôles (0002) montrées dans la figure III.A.8 montrent les relations d'orientations entre la matrice et la macle. En effet, cela prouve que les macles provoquent un changement d'orientation entre la matrice et le grain maclé [23]. La désorientation calculée entre les grains et les macle est $\sim 86.2^\circ$ ce qui confirme l'occurrence des macles de tension ($10\bar{1}2$). Aussi, les macles peuvent causer le développement de plus d'une nouvelle orientation comme montré dans le grain g_2 ($183^\circ, 134^\circ, 232^\circ$), $T_3(101^\circ, 85^\circ, 198^\circ)$ et (T_4, T_5) ($57^\circ, 126^\circ, 187^\circ$).

La plupart des macles ont une forme lenticulaire comme habituellement observée pour les macles de tension [24]. La formation de ce genre de macle commence généralement au niveau des joint de grains [25]. Par la suite, elles croissent vers le centre du grain à cause de la forte contrainte au niveau de l'intersection des macles et les joints de grains [26, 27].

La figure III.A.7 montre que plusieurs macles peuvent exister dans le même grain. Alors, que certain macles sont plus grosses que d'autre, cela est expliqué par le fait que les macles peuvent croître en fonction de l'augmentation du taux de déformation.

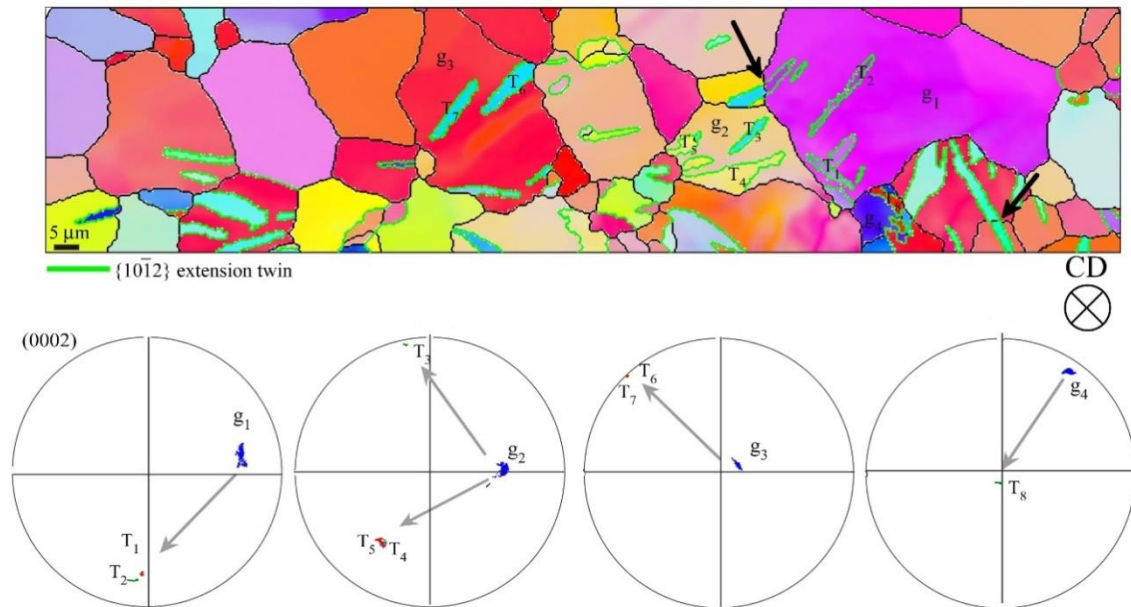


Figure III.A.8 : Cartographie en imagerie d'orientations de l'échantillon déformé CD90ED montrant les marles et figures de pôles (0002) indiquant les orientations entre les grains (g_i) et les macles (T_i), $i = 1$ à 4.

La croissance des macles peut résulter d'une interaction complexe entre les dislocations et les joints de macles [18, 24, 26, 28]. De plus, il a été montré que l'épaisseur des macles augment en fonction de la valeur du facteur de Schmid, indiquant que les grandes valeurs du CRSS favorisent leur croissance [29].

Sarker et *al.* [24] ont montré que la croissance des macles passe par trois étapes en fonction de l'augmentation du taux de déformation. La première étape est caractérisée par un début relativement faible mais une accélération graduelle de la croissance. Au cours de la deuxième étape la largeur de la macle augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la déformation. Enfin dans la troisième étape la macle ralentit sa croissance.

La vitesse de germination et croissance des macles dépend fortement du nombre de macles dans un grain donné [27] et la ségrégation des solutés[30]. En outre, Wang et *al.* [31] ont rapporté que la germination de macles dépendait aussi de la structure des joints des grains et l'état de contraintes locales.

L'épaisseur des macles a été également corrélée avec la distribution de joints des grains. En fait, Beyerlein et *al.* [29] ont démontré que les macles liées aux joints à faible angle de désorientation croissent et deviennent plus épaisses que celles liés aux joints à grand angle de désorientation.

Les cartographies EBSD présentées dans la figure III.A.8 dévoilent un phénomène intéressant où les joints de grains sont traversés par des macles (voir flèches noires). Kumar et *al.* [32] ont donné un nom aux deux macles connectés au niveau des joints de grains : “AdjoiningTwin Pairs” (ATPs). Les ATPs peut se former à la suite de l'effet d'une macle sur le joint de grain afin de provoquer la germination d'une nouvelle macle dans le grain [33]. Une analyse statistique large a été faite sur un grand nombre de matériaux HCP, comme les alliages de Mg, Zr et Ti a montré que les macles traversant les joints de grains dépendent fortement sur la cristallographie et de l'anisotropie dans les glissements cristallographique [32].

Les Figures III.A.9 et III.A.10 illustrent respectivement les cartographies de distribution du facteur de Schmid (SF) pour les systèmes de glissement basal, prismatique, et pyramidal $\langle c+a \rangle$ dans les échantillons déformés et recuits CD0ED et CD90ED. Les valeurs de SF ont été classés en : forte (> 0.3) et faible (< 0.3) selon le protocole proposé par Jonas et *al.* [34].

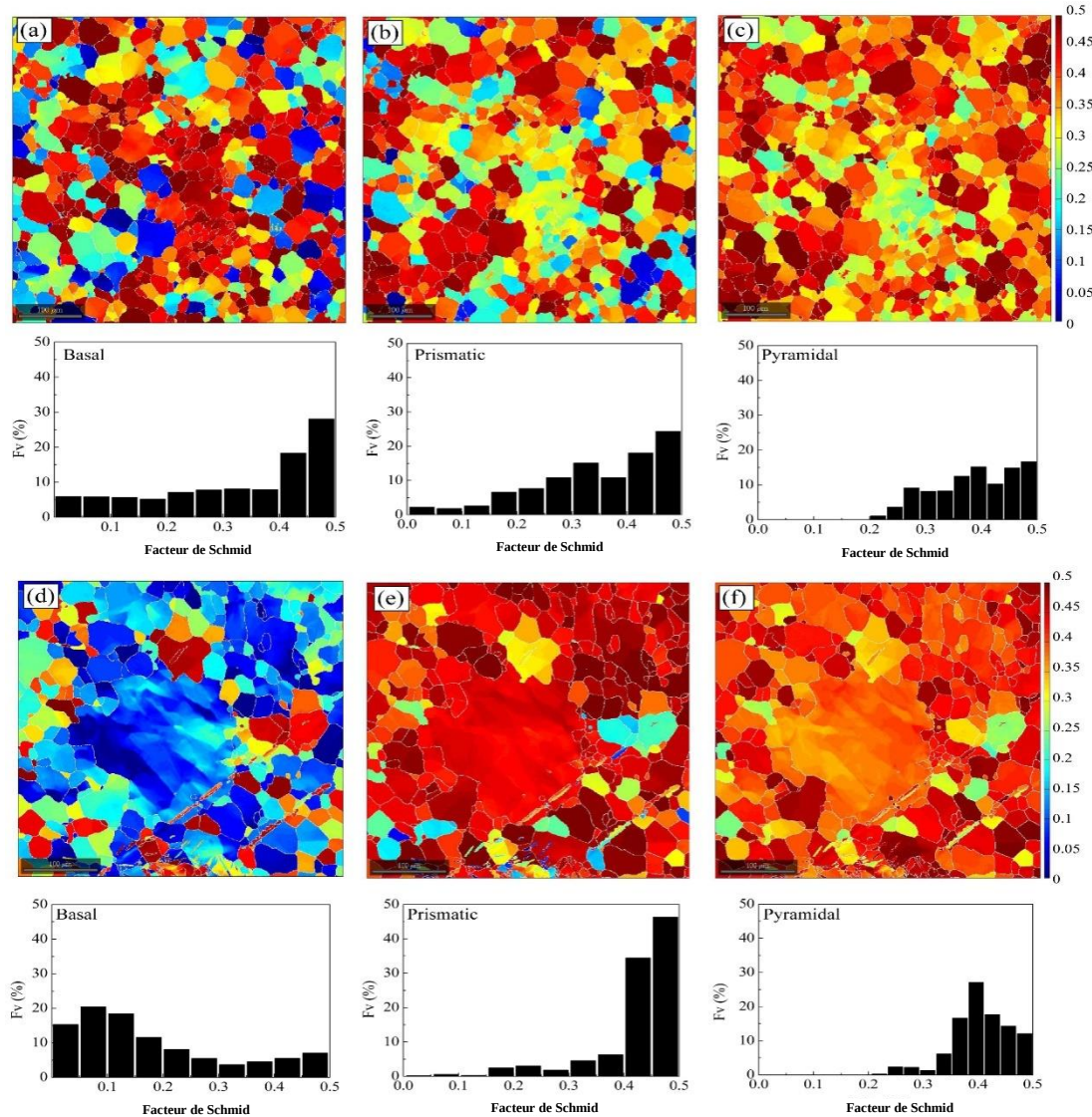


Figure III.A.9 : Cartographies SF des échantillons déformés CD0ED et CD90ED (a) et (d) glissement basal, (b) et (e) glissement prismatique, (c) et (f) glissement pyramidal $\langle c+a \rangle$.

Il est évident que dans l'échantillon CD0ED, les orientations des grains favorisent l'activation des trois systèmes de glissement. Par contre, le glissement basal est moins favorisé dans l'échantillon déformé CD90ED et les glissements prismatique et pyramidal semblent avoir des valeurs SF équivalentes et fortes. Cette évolution confirme l'hypothèse de la domination des glissements prismatique et pyramidal au cours des déformations. L'activation du glissement pyramidal permet d'accommoder la déformation le long de l'axe c , ce qui n'est pas possible pour le glissement basal [11].

Les évolutions de la fraction volumique des grains en fonction des valeurs SF pour les différents glissements sont également présentées dans les figures III.A.9 et

III.A.10. Une analyse détaillée de ces histogrammes montre que les échantillons recuits CD0ED et CD90ED révèlent la même tendance du facteur de Schmid que dans l'état déformé. Cette constatation est en bon accord avec le fait que la texture de déformation des deux échantillons a été conservée après le traitement de recuit à 450°C pendant 72 h.

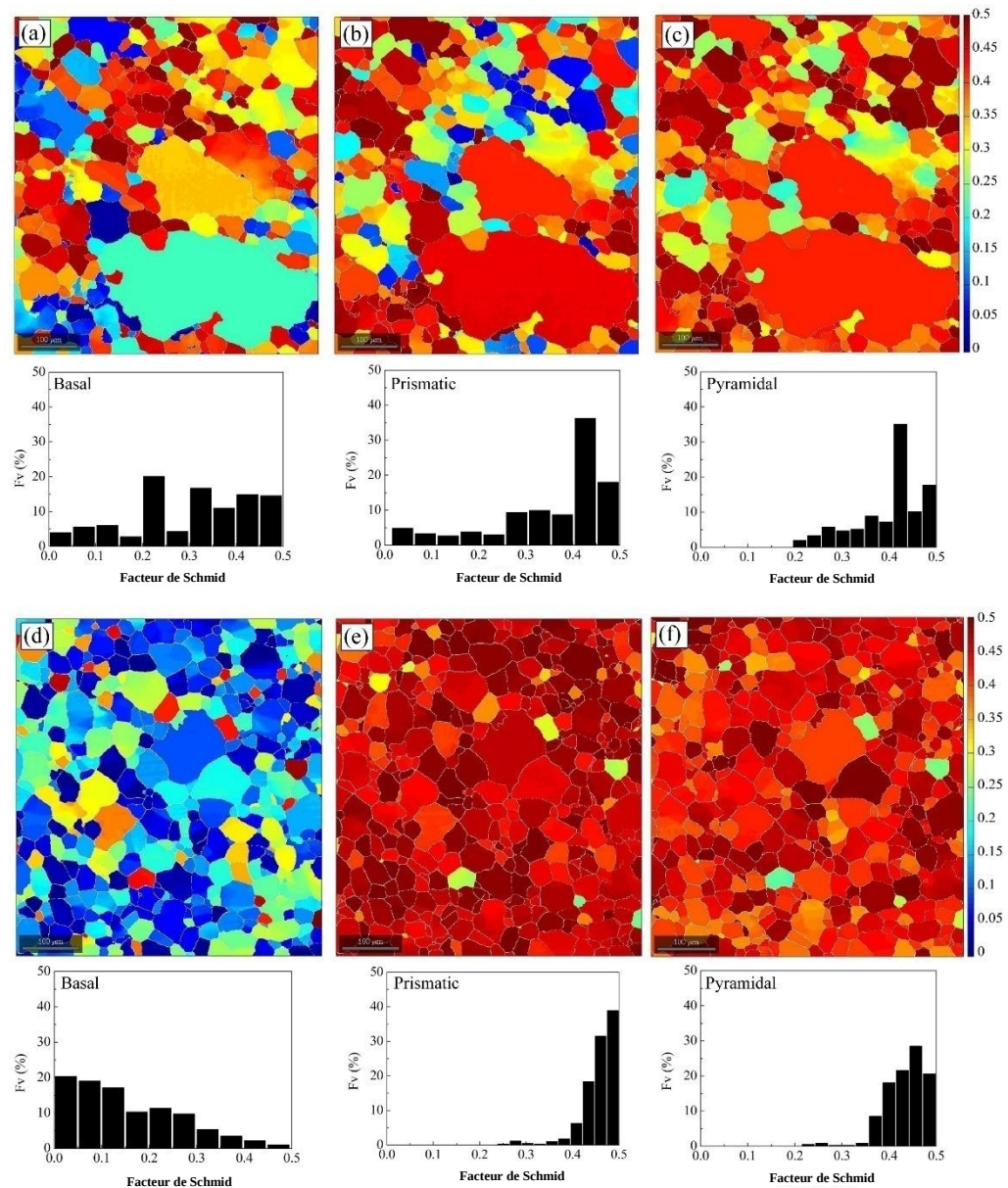


Figure III.A.10 : Cartographies en SF pour les échantillons recuits CD0ED et CD90ED (a) et (d) glissement basal, (b) et (e) glissement prismatique, (c) et (f) glissement pyramidal $\langle c+a \rangle$.

Conclusion

On a étudié l'évolution de la microstructure et de la texture de l'alliage AZ31 en état initial extrudé après déformation par compression uniaxiale à chaud à 430 °C et recuit à 450 °C pendant 72h. Sur la base des résultats, on peut tirer les conclusions suivantes:

1. L'écoulement a été affecté par la texture initiale. L'échantillon CD0ED a montré écrouissage plus élevé que celui CD90ED. Toutefois, les dentelures (Serrations) présentes sur les courbes n'étaient pas affectées par la texture initiale et présentaient les mêmes aspects.
2. La microstructure de déformation des deux échantillons est caractérisée par des grains équiaxes résultant d'une recristallisation dynamique.
3. Le recuit à 450 °C pendant 72h a entraîné l'augmentation de la taille des grains à 28 et 25µm pour les échantillons de CD0ED et CD90ED respectivement.
4. L'échantillon CD0ED déformé par UC à chaud présente une texture aléatoire, tandis que l'échantillon CD90ED déformé présente une texture basale typique (0002).
5. Les textures de déformation des deux échantillons ont été conservées après recuit subséquent à 450 °C pendant 72h.
6. Seule la microstructure de l'échantillon CD90ED présente des macles d'extension.
7. Après une compression uniaxiale de l'échantillon CD0ED, les grains sont correctement orientés pour les trois systèmes de glissement, tandis que le glissement basal est moins favorisé après déformation de l'échantillon CD90ED.
8. Le recuit des échantillons CD0ED et CD90ED entraîne les mêmes tendances dans l'évolution des facteurs de Schmid que leur déformation par compression plane à chaud.

Références bibliographiques

- [1] S.H. Choi, E.J. Shin, B.S. Seong, Simulation of deformation twins and deformation texture in an AZ31 Mg alloy under uniaxial compression, *acta materialia*, 55 (2007) 4181-4192.
- [2] T. Sakai, Dynamic recrystallization microstructures under hot working conditions, *protec Journal of Materials Processing Tech.*, 53 (1995) 349-361.
- [3] S. Biswas, S. Singh D, A. Bhowmik, S. Suwas, Study of Texture Evolution of Pure Magnesium during ECAE Using EBSD, *Materials science forum.*, 743 (2008) 343.

- [4] T. Al-Samman, G. Gottstein, Deformation Conditions and Stability of the Basal Texture in Magnesium, MATERIALS SCIENCE FORUM, 539/543 (2007) 3401-3406.
- [5] S. Abdessameud, D. Bradai, Microstructure and texture evolution in hot rolled and annealed magnesium alloy TRC AZ31, Can Metall Q Canadian Metallurgical Quarterly, 48 (2009) 433-442.
- [6] F. Kaiser, D. Letzig, J. Bohlen, A. Styczynski, C. Hartig, K.U. Kainer, Anisotropic Properties of Magnesium Sheet AZ31, materials science forum, 419/422 (2003) 315-320.
- [7] M. Arul Kumar, I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, A measure of plastic anisotropy for hexagonal close packed metals: Application to alloying effects on the formability of Mg, Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017) 1488-1497.
- [8] K.K. Alaneme, E.A. Okotete, Enhancing plastic deformability of Mg and its alloys- A review of traditional and nascent developments, Journal of Magnesium and Alloys Journal of Magnesium and Alloys, 5 (2017) 460-475.
- [9] T. Al-Samman, G. Gottstein, Room temperature formability of a magnesium AZ31 alloy: Examining the role of texture on the deformation mechanisms, Materials science & engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing., 488 (2008) 406.
- [10] T. Al-Samman, Modification of texture and microstructure of magnesium alloy extrusions by particle-stimulated recrystallization, Materials Science And Engineering A, 560 (2013) 561-566.
- [11] T. Al-Samman, B. Ahmad, G. Gottstein, Uniaxial and Plane Strain Compression Behaviour of Magnesium Alloy AZ31: A Comparative Study, Materials Science Forum, 550 (2007) 229-234.
- [12] X.y. Yang, Z.s. Ji, H. Miura, T. Sakai, Dynamic recrystallization and texture development during hot deformation of magnesium alloy AZ31, Transactions-Nonferrous Metals Society Of China, 19 (2009) 55-60.
- [13] H. Azzeddine, D. Bradai, On some aspects of compressive properties and serrated flow in Mg-Y-Nd-Zr alloy, J Rare Earth Journal of Rare Earths, 31 (2013) 804-810.
- [14] X. Wu, J.H. Zhang, J.L. Liu, T. Jin, Y.B. Xu, Z.Q. Hu, Plastic deformation inhomogeneity in a single crystal nickel-base superalloy, Materials Science and Engineering: A Materials Science and Engineering: A, 325 (2002) 478-483.

- [15] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP, *J Mater Sci Journal of Materials Science : Full Set - Includes 'Journal of Materials Science Letters'*, 45 (2010) 4827-4836.
- [16] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Materialia Scripta Materialia*, 64 (2011) 880-883.
- [17] K. Tirsatine, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, B. Alili, D. Bradai, Texture and microstructure evolution of Fe-Ni alloy after accumulative roll bonding, *Journal of Alloys and Compounds*, 610 (2014) 352-360.
- [18] F. Mokdad, D.L. Chen, D.Y. Li, Single and double twin nucleation, growth, and interaction in an extruded magnesium alloy, *Materials & Design*, 119 (2017) 376-396.
- [19] C.N. Tome, S.R. Agnew, W.R. Blumenthal, M.A.M. Bourke, D.W. Brown, G.C. Kaschner, P. Rangaswamy, The Relation between Texture, Twinning and Mechanical Properties in Hexagonal Aggregates, *Materials Science Forum*, 408/412 (2002) 263-268.
- [20] M.R. Barnett, Twinning and its role in wrought magnesium alloys, (2012) 105-143.
- [21] S.-G. Hong, S.H. Park, C.S. Lee, Role of {1012} twinning characteristics in the deformation behavior of a polycrystalline magnesium alloy, *Acta Materialia Acta Materialia*, 58 (2010) 5873-5885.
- [22] D.W. Brown, S.R. Agnew, M.A.M. Bourke, T.M. Holden, S.C. Vogel, C.N. Tomé, Internal strain and texture evolution during deformation twinning in magnesium, *Materials Science and Engineering: A Materials Science and Engineering: A*, 399 (2005) 1-12.
- [23] B. Clausen, C.N. Tomé, D.W. Brown, S.R. Agnew, Reorientation and stress relaxation due to twinning: Modeling and experimental characterization for Mg, *AM Acta Materialia*, 56 (2008) 2456-2468.
- [24] D. Sarker, J. Friedman, D.L. Chen, Twin Growth and Texture Evolution in an Extruded AM30 Magnesium Alloy During Compression, *Journal of Materials Science & Technology Journal of Materials Science & Technology*, 30 (2014) 884-887.
- [25] K.D. Molodov, T. Al-Samman, D.A. Molodov, Profuse slip transmission across twin boundaries in magnesium, *Acta Mater Acta Materialia*, 124 (2017) 397-409.
- [26] F. Mokdad, D.L. Chen, D.Y. Li, Twin-twin interactions and contraction twin formation in an extruded magnesium alloy subjected to an alteration of compressive

direction, *Journal of Alloys and Compounds* *Journal of Alloys and Compounds*, 737 (2018) 549-560.

[27] H. El Kadiri, J. Kapil, A.L. Oppedal, L.G. Hector, S.R. Agnew, M. Cherkaoui, S.C. Vogel, The effect of twin-twin interactions on the nucleation and propagation of twinning in magnesium, *Acta Materialia* *Acta Materialia*, 61 (2013) 3549-3563.

[28] A. Khosravani, D.T. Fullwood, B.L. Adams, T.M. Rampton, M.P. Miles, R.K. Mishra, Nucleation and propagation of [formula omitted] twins in AZ31 magnesium alloy, *Acta Materialia*, 100 (2015) 202-214.

[29] I.J. Beyerlein, L. Capolungo, P.E. Marshall, R.J. McCabe, C.N. Tomé, Statistical analyses of deformation twinning in magnesium, *Philosophical Magazine Philosophical Magazine*, 90 (2010) 2161-2190.

[30] J.F. Nie, Y.M. Zhu, J.Z. Liu, X.Y. Fang, Periodic Segregation of Solute Atoms in Fully Coherent Twin Boundaries, *Science* *Science*, 340 (2013) 957-960.

[31] J. Wang, I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, An atomic and probabilistic perspective on twin nucleation in Mg, *SMM Scripta Materialia*, 63 (2010) 741-746.

[32] L. Los Alamos National, S. United, E. Department of, S. Office of Basic Energy, S. United, E. Department of, S. Office of, I. Technical, Grain neighbour effects on twin transmission in hexagonal close-packed materials, in, United States. Dept. of Energy. Office of Basic Energy Sciences, Washington, D.C., 2016.

[33] L. Wang, P. Eisenlohr, Y. Yang, T.R. Bieler, M.A. Crimp, Nucleation of paired twins at grain boundaries in titanium, *Scripta materialia*., 63 (2010) 827.

[34] J.J. Jonas, S. Mu, T. Al-Samman, G. Gottstein, L. Jiang, E. Martin, The role of strain accommodation during the variant selection of primary twins in magnesium, *Acta Materialia*, 59(2011)2046-2056.

Partie B :

**Propriétés texturales,
mécaniques et stabilité
thermique de l'alliage Mg-
Dy après HPT**

III.B.1 Résultats expérimentaux

III.B.1.1 Etat initial de l'alliage Mg-0.41Dy

Figure III.B.1 illustre la microstructure de l'état initial brut de coulée de alliage Mg-0.41Dy où les grains sont gros et allongés avec une taille moyenne de ~ 2 mm. La figure III.B.2 révèle la présence de petites quantités de particules dans la microstructure de l'alliage. Les résultats de EDS confirment la présence de deux types de particules : de grosses particules (point 1) d'un diamètre ~ 2 μm contenant 16.6 % Mg et 83.4 % Dy qui est peut être associé à la phase MgDy et les particules plus petites qui peuvent être identifiées comme appartenant à la phase $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ (point 2) avec des diamètres ~ 0.8 μm (point 2).

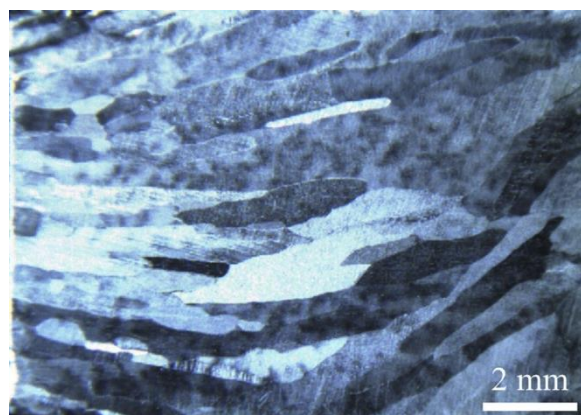


Figure III.B.1 : Micrographie optique montrant la microstructure initiale de l'alliage Mg-0.41Dy.

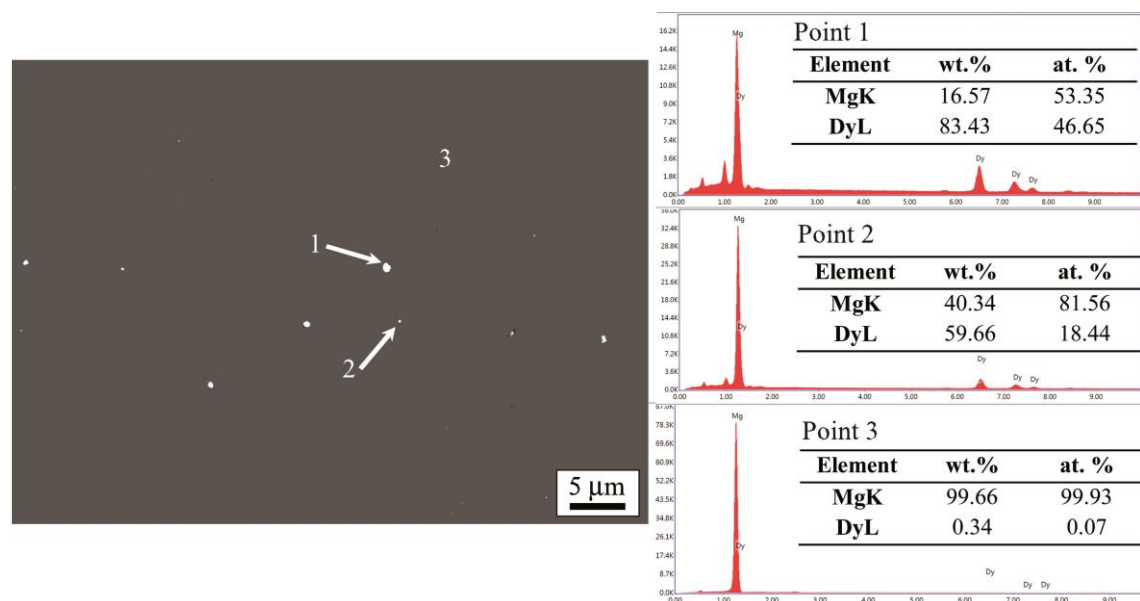


Figure III.B.2 : Micrographie électronique à balayage montrant les particules présentes dans l'état initial de l'alliage Mg-0.41Dy.

III.B.1.2 Evolution de la texture après hyper déformation par HPT

La figure III.B.3 illustre respectivement l'évolution de la texture en termes de figures de pôle recalculées (0002) qui ont été mesurées au centre, milieu et bord des disques de l'alliage Mg-0.41Dy déformé par HPT. Il est à noter que la texture de l'état initial de l'alliage est considérée aléatoire. La texture basale est bien développée à partir de 1 tour HPT bien qu'il existe certaines variations dans les textures au centre et au bord des disques déformés. Premièrement, l'intensité de la texture au centre des disques est faible et ne change pas avec l'augmentation du nombre de tour. Alors que l'intensité de la texture au milieu et au bord des disques augmente de façon continue avec l'augmentation du nombre de tours. Deuxièmement, la texture au centre des disques déformés montre une texture basale typique où les plans basaux (0002) de la majorité des grains sont orientés parallèlement au plan RD-SD. En outre, une asymétrie du plan basal est observée au milieu et au bord des disques déformés, décalée de 15° vers la direction du cisaillement (SD). Une texture similaire a été signalée récemment dans les alliages Mg-Nd et Mg-Ce hyper déformés par HPT jusqu'à 10 tours [1] .

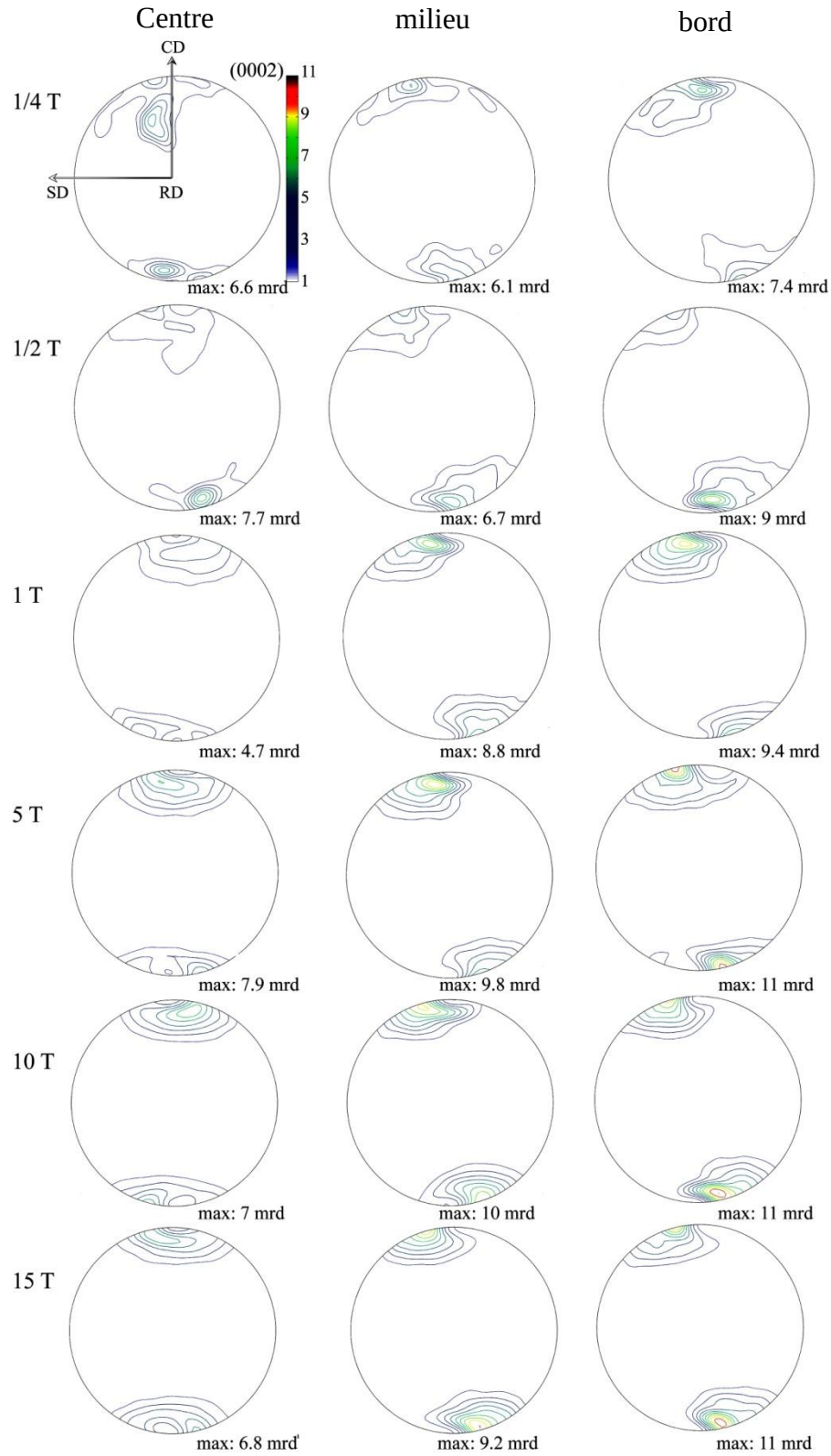


Figure III.B.3: Figures de pole recalculées(0002) au centre, milieu et bord des disques de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT a l'ambiante jusqu'à 15 tours.

L'indice de texture I est un paramètre très utile qui permet de quantifier l'évolution de texture. Il peut être calculé à partir de l'équation suivante[2] :

$$I = \frac{1}{8\pi^2} \int_G f^2(g) dg \quad (\text{III.B.1})$$

Où $f(g)$ représente la fonction de distribution des orientations (ODF) et G est l'espace d'Euler.

L'évolution de l'indice de texture de l'alliage Mg-0,41Dy hyper déformé par HPT est représentée sur la figure III.B.4 en fonction de la contrainte équivalente, ε_{eq} , calculée à l'aide de l'équation [3]:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (\text{III.B.2})$$

ou N , r et h sont respectivement le nombre de tours HPT, distance radiale à partir du centre du disque et l'épaisseur du disque.

L'évolution de l'indice de texture de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT est représentée dans la figure III.B.4. L'indice de texture augmente avec la contrainte équivalente qui est proportionnelle au nombre croissant des tours dans les trois positions des disques déformés où l'évolution est cohérente avec l'hypothèse que la texture s'accroît avec l'augmentation de la contrainte. Toutefois, il est également évident que l'indice de texture au centre des disques est beaucoup plus faible qu'au milieu et au bord des disques.

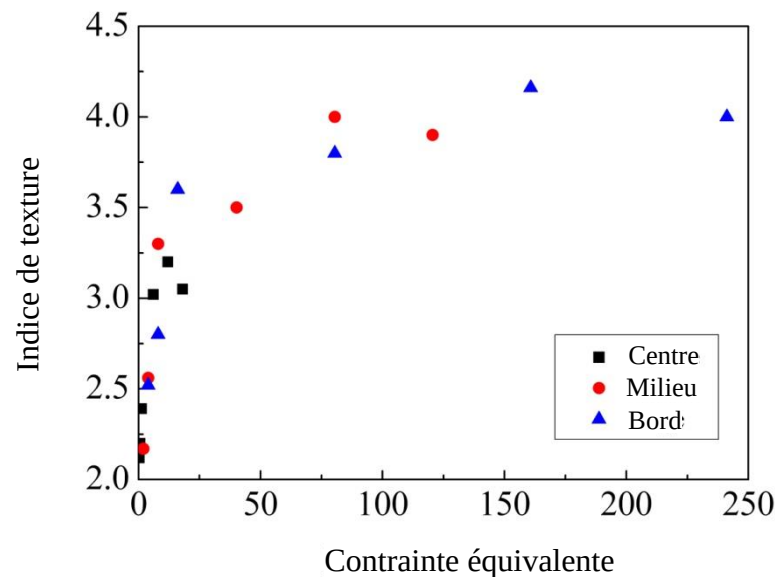


Figure III.B.4 : Evolution de l'indice de texture de l'alliage Mg-0.41Dy en fonction de la contrainte équivalente.

Plus précisément, l'indice de texture au centre des disques augmente progressivement de 2.12 à 3.03 entre 1/4 et 5 tours et puis il se sature. En revanche, il y a une augmentation rapide au milieu et bord des disques après 1/4 et 1 tour où I respectivement vau $I = 2.17$ (2.52) vers $I = 3.31$ (3.60) après le premier tour au milieu et bord des disques. En outre, l'indice de texture continue d'augmenter pour atteindre des valeurs d'environ $\sim 4,0$ et 4.16 après 10 tours respectivement au milieu et au bord des disques, et puis se stabilise. Il convient de noter que ces résultats sont en accord avec la saturation de la dureté qui est généralement observé après ~ 10 tours HPT[4].

III.B.1.3 Evolution de la microdureté et de la densité de dislocation après hyperdéformation par HPT.

La figure III.B.5.a montré l'évolution de la microdureté au centre, milieu et au bord des disques déformés en fonction du nombre de tours HPT. Il est évident que l'évolution de la microdureté peut être divisée en trois étapes. Dans la première étape, la microdureté augmente d'environ 33.5 Hv à 45.6, 48.9 et 50 Hv respectivement au centre, milieu et bord du disque après 1/4 de tour. Au cours de la deuxième étape, la microdureté dans les trois positions diminue avec l'augmentation du nombre de tours HPT jusqu'à 5 tours. Enfin, la microdureté atteint essentiellement des valeurs stables après 15 tours valant environ 40, 38, et 37 Hv respectivement au centre, milieu et au bord des disques. Ainsi, il est à noter que durant la première étape, les valeurs de la microdureté au centre sont plus élevées que celles au milieu et au bord des disques.

Les valeurs de microdureté sont reportées sur la figure III.B.5.b par rapport à la contrainte équivalente, ε_{eq} , et ces résultats montrent que la microdureté présente une courbe en forme de cloche étalée dans laquelle la microdureté augmente avec l'augmentation de la contrainte équivalente à $\varepsilon_{eq} = 4$ ($N = 1/4$ tour) puis diminue jusqu'à saturation autour de $37 \pm 0,8 H_v$ à des contraintes équivalentes supérieures à ~ 40 ($N = 5$ tours) et reste ensuite constante avec l'augmentation de la contrainte. Cela signifie que la microdureté la plus élevée a été atteinte à $\varepsilon_{eq} = 4$ ($N = 1/4$ tour).

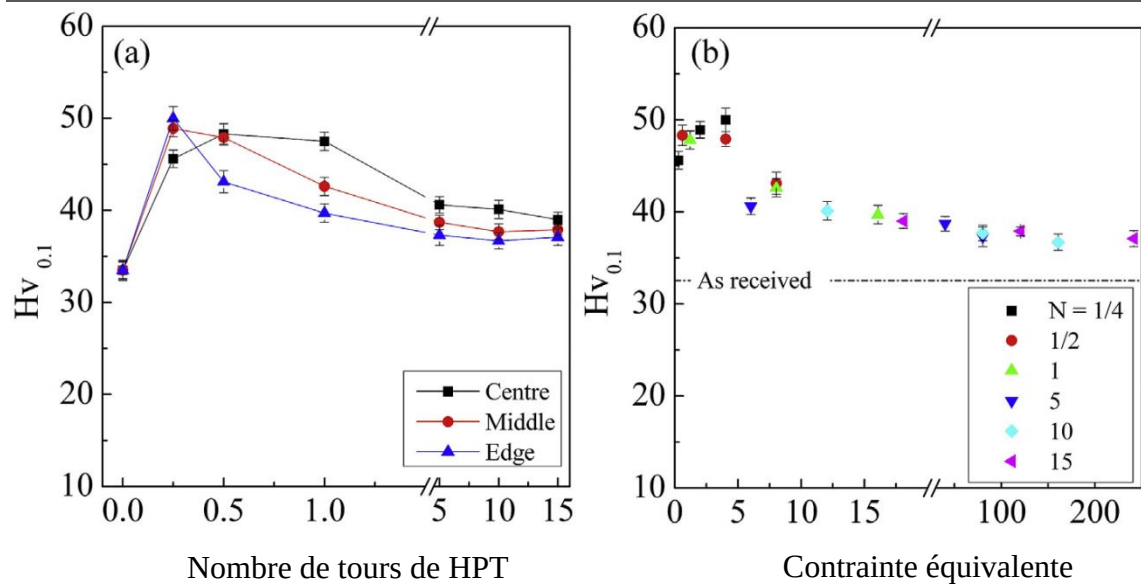


Figure III.B.5 : Evolution de la microdureté Vickers en fonction : a) du nombre de tours de HPT et b) de la contrainte équivalente pour l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT jusqu'à 15 tours.

La figure III.B.6 présente les diffractogrammes de rayons X (DRX) de l'alliage Mg-0.41Dy à l'état reçu et au centre, au milieu et sur le bord des disques hyper déformés par HPT. Tous les pics présents dans l'alliage à l'état reçu appartiennent à la matrice Mg et aucun pic supplémentaire n'a été observé après l'hyper déformation par HPT. Comme on peut le voir sur la figure III.B.6, l'hyper déformation HPT entraîne un léger décalage des pics de la matrice Mg par rapport à leurs positions angulaires 2θ , ce qui indique une distorsion du paramètre de réseau.

L'évolution de la densité de dislocations estimée à partir des mesures DRX près du centre, milieu et au bord des disques est présentée en Figure III.B.7 en fonction de la contrainte équivalente. La densité de dislocations augmente rapidement aux faibles contraintes pour atteindre une valeur maximale de $\sim 4.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ à $\epsilon_{eq} = 6$ (N = 5 tours) et diminue un peu pour se saturer autour de $\sim 3.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ aux fortes contraintes. Par conséquent, ces résultats démontrent aussi que la densité de dislocations près du centre des disques est plus élevée qu'au milieu ou au bord.

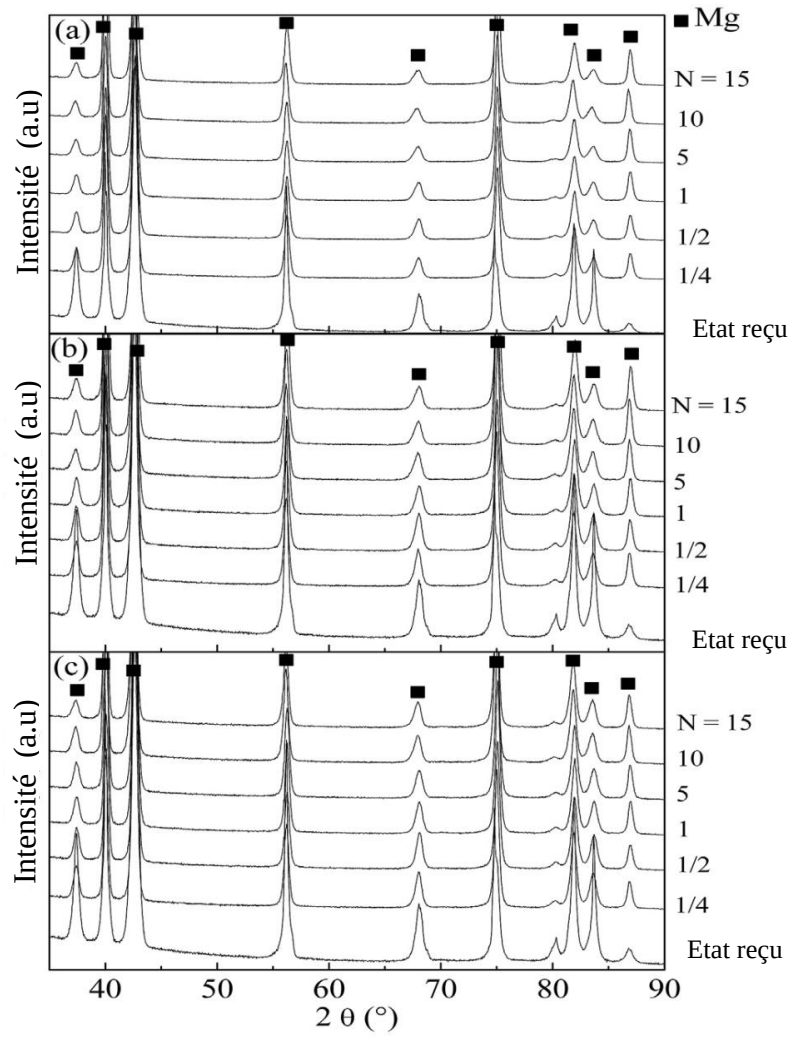


Figure III.B.6 : Diffractogrammes de rayons X de l'alliage Mg-0.41Dy à l'état reçu et au centre, au milieu et sur le bord des disques hyper déformés par HPT.

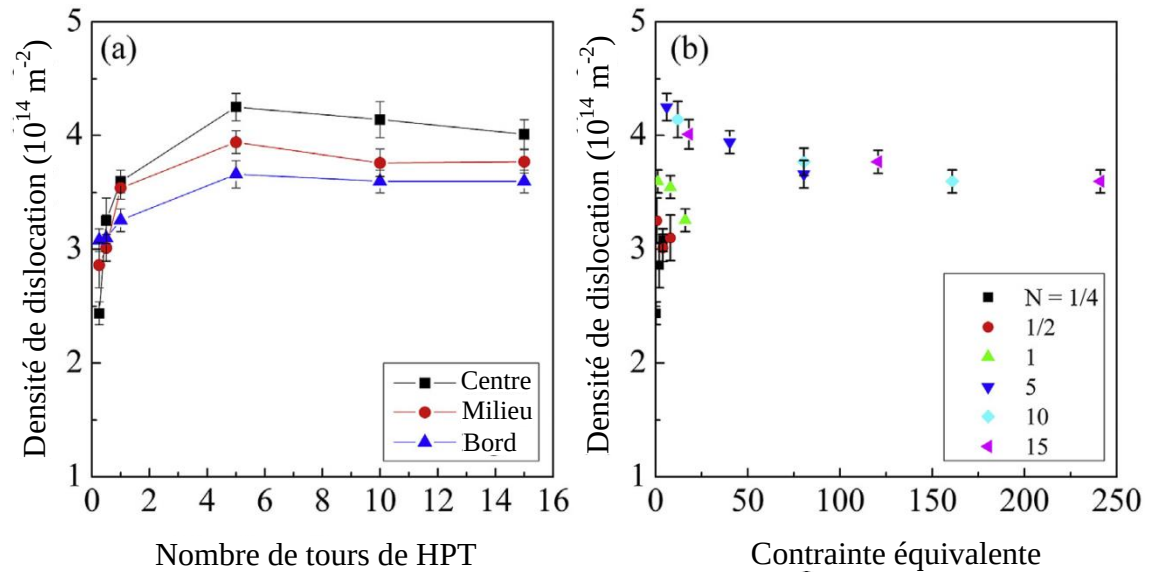


Figure III.B.7 : Evolution de la densité de dislocation en fonction : a) du nombre de tours de HPT et b) de la contrainte équivalente pour l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformés par HPT jusqu'à 15 tours.

III.B.1.4 Evolution de la microstructure après hyper déformation par HPT

La figure III.B.8 illustre les micrographies d'imagerie d'orientation en mode figure de pôle inverse (IPF) décrivant la microstructure de l'alliage Mg-0.41Dy après hyper déformation par HPT proche des trois zones d'intérêt après 1/2, 5 et 15 tours. Les tailles moyennes des grains obtenues sous ces conditions sont insérées dans les coins supérieurs gauches des micrographies. Les zones noires étendues dans les micrographies des disques 1/2 tour correspondent aux zones avec des valeurs d'indice de qualité (IQ) inférieures à 0.05 et peuvent être attribuées aux zones fortement déformées des échantillons. Une zone de mesure plus petite au centre de l'échantillon 1/2 HPT avec un pas de mesure plus petite (50 nm) est présentée en figure III.B.9 afin d'avoir un résultat plus probant. Il ressort de la figure III.B.9 que même les grains individuels sont maintenant mieux représentés mais il reste néanmoins de nombreuses zones où les valeurs de l'IQ sont faibles et où le nombre de grains est faible.

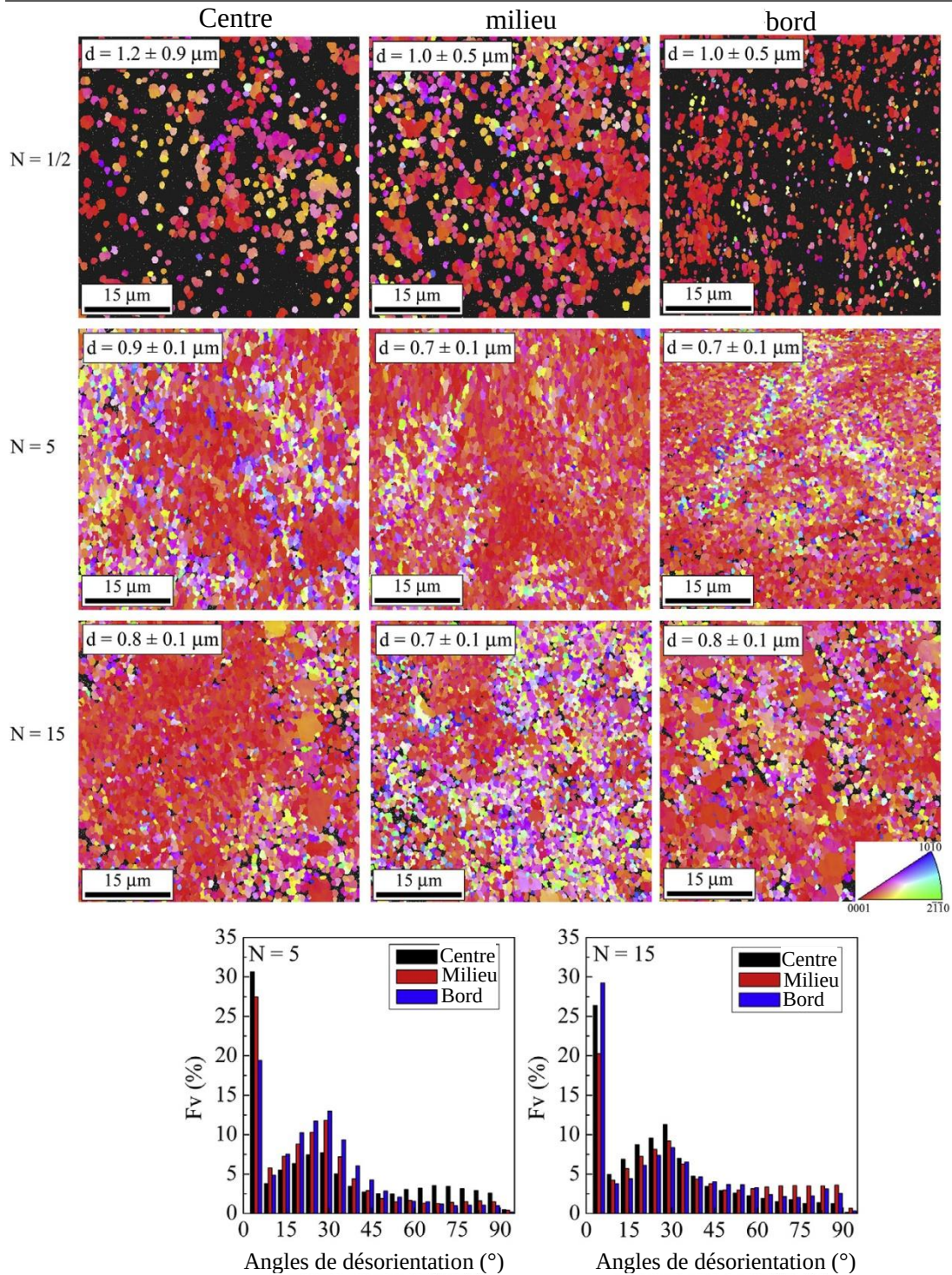


Figure III.B.8: Cartographies d'image d'orientation en mode figure de pôle inverse (IPF) dans le plan RD-SD (distribution de la direction cristallographique parallèle au CD) montrant les microstructures de l'alliage Mg-0.41Dy après HPT près du centre, du milieu et du bord de chaque disque après traitement par 1/2, 5 et 15 tours. Distributions des angles de désorientation des joints du grain de l'alliage Mg-0.41Dy après hyper déformation par HPT près du centre, du milieu et du bord après 5 et 15 tours.

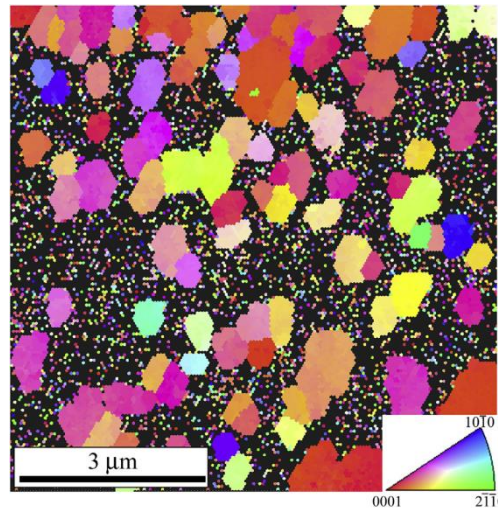


Figure III.B.9 : Carte IPF montrant la microstructure près du centre de $\frac{1}{2}$ Disque HPT mesuré avec un pas de mesure plus petite (50 nm).

Un affinement des grains similaire a été rapporté pour les alliages ZK60 (Mg-5.5Zn-0.5Zr, %pds.) [4] et AZ31 [5] hyper déformés par HPT à température ambiante jusqu'à 5 tours. L'affinement des grains estimé par microscopie électronique en transmission a été de l'ordre de ~ 200 - 300 nm dans le cas des alliages AZ80 [6] et Mg-22Gd (% en pds.) [7] hyper déformés par HPT. Il semble également que la taille des grains diminue avec l'augmentation du nombre de tours et avec l'augmentation de la distance radiale, bien qu'il existe une saturation claire après environ $N = 5$ tours.

Les distributions des angles de désorientation des joints de grains de l'alliage Mg-0.41Dy après HPT près du centre, du milieu et du bord après 5 et 15 tours sont également illustrées en figure III.B.8. Il est à noter que les distributions des angles de désorientation des joints de grains après $\frac{1}{2}$ tour ne sont pas présentées en raison d'un manque de données statistiques raisonnables. Les microstructures après 5 et 15 tours HPT présentent une fraction significative de joints de grains avec des désorientations autour de 30° qui correspondent à la texture basale [8].

III.B.1.4 Stabilité thermique de l'alliage Mg-Dy après HPT

La Figure III.B.10.a présente la microstructure de déformation de l'alliage Mg-0.41Dy après HPT jusqu'à 5 tours.

La Figure III.B.10(b) indique la présence de trois types de particules de diamètres différents (marqués par des flèches et numéros). Leur composition chimique est résumée dans figure III.B.10. Il est clair que la concentration de Dy dans ces

particules a diminué, passant de l'état initial 67.42 % (point 1), 41.86 % (point 2) et 15.36 % (point 3) après l'hyper déformation par HPT démontrant ainsi un changement très important dans la composition. Ces résultats montrent que l'HPT a tendance à décomposer et dissoudre les particules de l'intermétallique Mg-Dy. Il est intéressant de noter que les particules plus petites (point 3) avec des tailles moins de $\sim 0.3 \mu\text{m}$ sont bien dispersées dans la microstructure (flèches en figure III.B.10a) et ont une fraction volumique de $\sim 0.5 \%$.

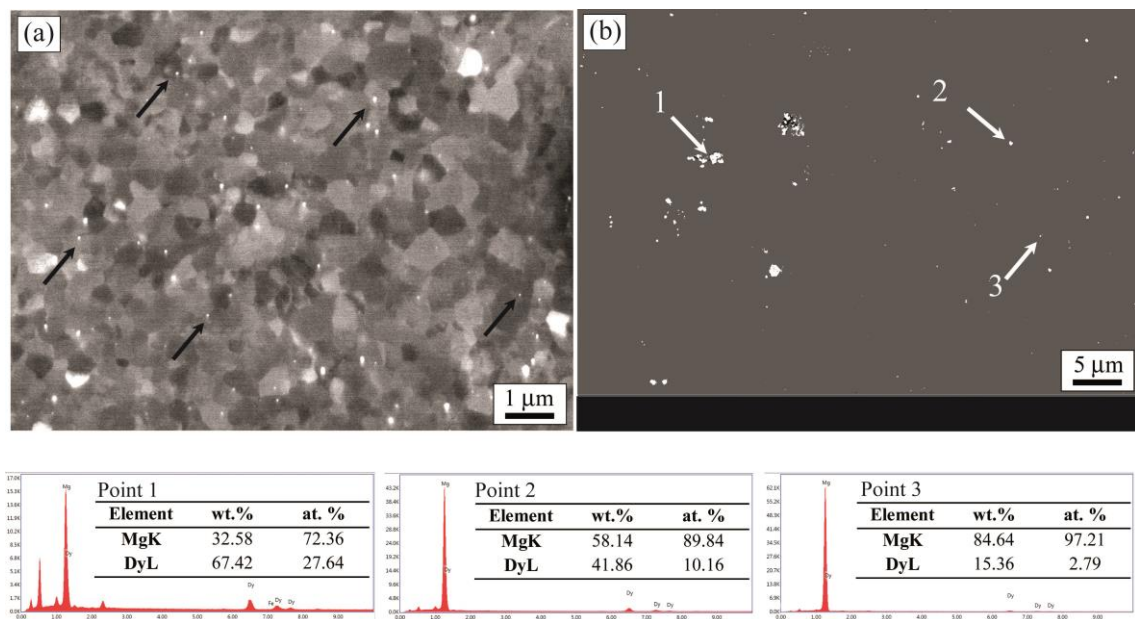


Figure III.C.10:(a) Micrographie MEB avec résultats d'analyse ponctuelle EDS (b) l'alliage de Mg-0.41Dy après hyper déformation par HPT à 5 tours. Les flèches dans la figure III.C.10.a indiquent la présence de particules au point 1–3.

La Figure III.B.11 illustre les micrographies par imagerie d'orientation en mode figure de Pôles inverse (IPF) dans le plan RD-SD montrant les microstructures de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT et recuit à 200 et 400 °C pendant 1 h. Les distributions des tailles des grains pour les deux échantillons sont également présentées en Figure III.B.11. La variation de la taille des grains après un recuit à 200 °C montre une distribution log-normale avec une moyenne d'environ $0.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Il est observé que le recuit à 400 °C entraîne un accroissement de la taille des grains qui conduit à une distribution bimodale. Néanmoins, il n'y avait qu'une petite augmentation de la taille moyenne des grains à $\sim 1.2 \pm 0.8 \mu\text{m}$.

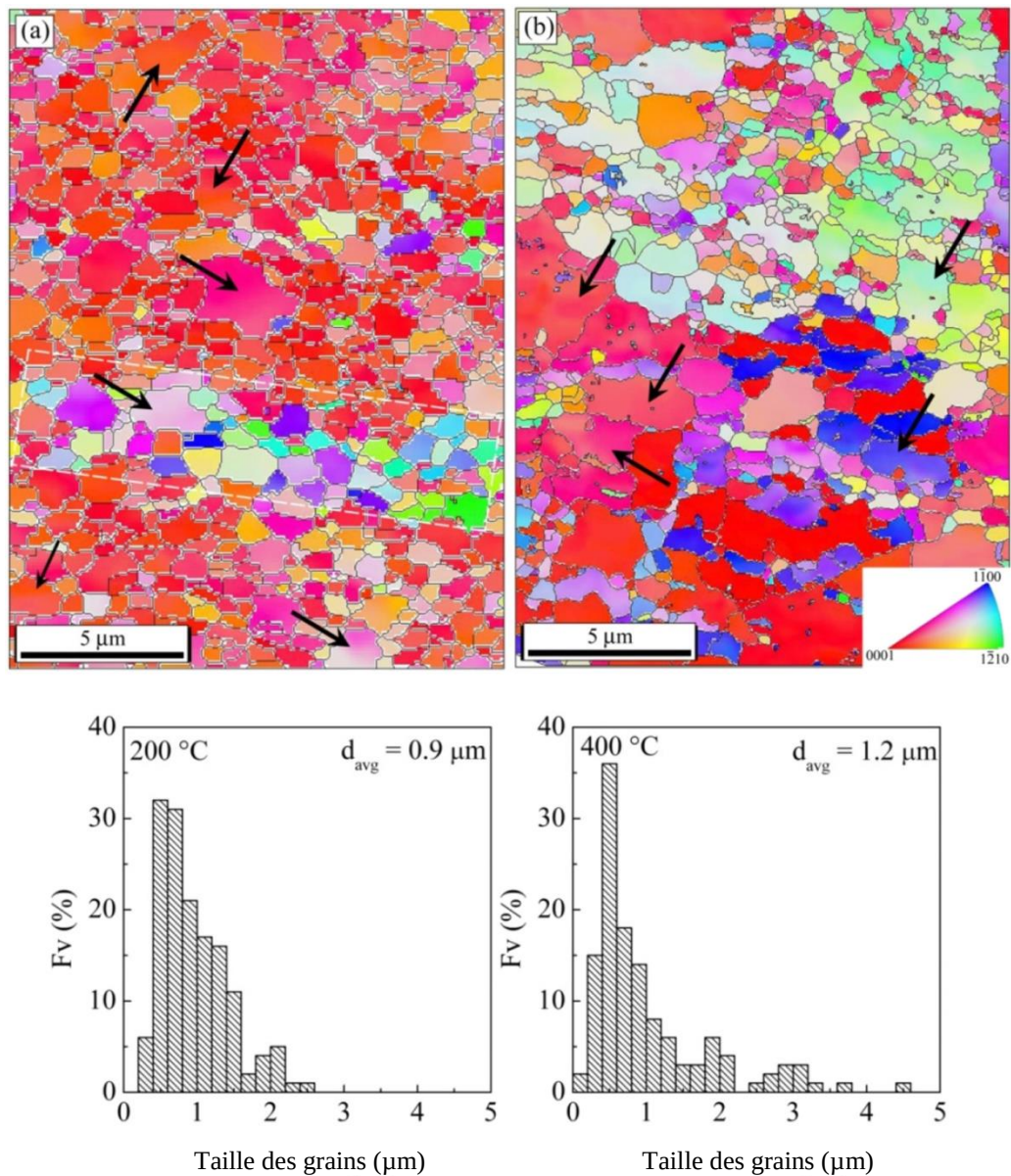


Figure III.B.11 : Micrographies par imagerie d'orientation en mode figure de pôles inverse (IPF) et distribution de la taille des grains de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT et recuit à 200 et 400 °C pendant 1 h. Les flèches indiquent des dégradés de couleur (donc d'orientation) à l'intérieur de certains grains relativement importants.

L'échantillon recuit à 400 °C pendant 1 h contient différents types de particules, comme illustré en figure III.B.12. Une fois de plus, la concentration de Dy dans ces particules semble diminuer par rapport à celles de l'état déformé à 23.21 % (point 1) et 34.49 % (point 3) montrant que le recuit a une grande influence sur la distribution des éléments Dy. Les particules avec 14.88% (point 2) existent toujours et semblent être stables avec même taille et fraction volumique (~ 0.6 %) que pour l'échantillon à l'état hyper déformé (figure III.C.10, point 3).

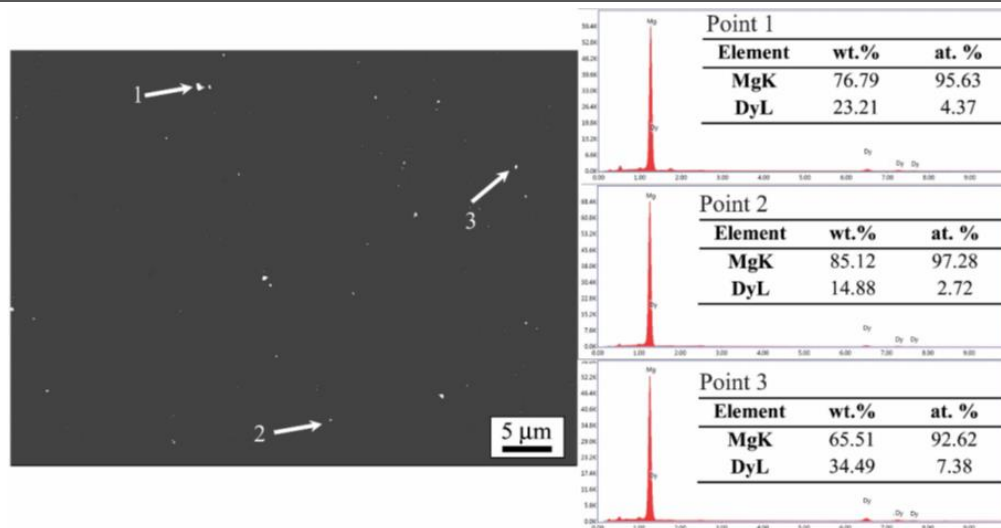


Figure III.B.12: Micrographie MEB avec analyses obtenus par EDS de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT et recuit à 400 °C pendant 1 h.

Les distributions des angles de désorientation des joints de grains sont présentées en figure III.B.13 après 5 tours HPT et recuit pendant 1 h à 200 et 400 °C, où les lignes pleines indiquent les distributions aléatoires calculées pour les joints de grains des matériaux hexagonaux [9]. Il a été signalé précédemment que la microstructure de l'état hyper déformé présentait une forte proportion de grains à faible angle de désorientation (LAGBs) mais il est facile de constater à partir de la figure III.B.13 que principalement de joints de grains à grand angle de désorientation (HAGBs) après traitement thermique aux deux températures de recuit sont prédominants.

Comme montré en figure III.B.13, la fraction relative de LAGBs avec des angles de désorientation en dessous de 15° a été inférieure à 9 % pour les deux conditions de recuit. Une inspection attentive montre que la distribution des désorientations après un recuit à 200 °C affiche un pic local à 30° ce qui correspond à des joints de grains de type 30° [10] et il est connu que ce type de joints spéciaux est responsable de la formation de la texture fibreuse basale [8]. A l'inverse, il y a un changement dans les fractions des joints de grains vers les angles supérieurs après un recuit à 400 °C.

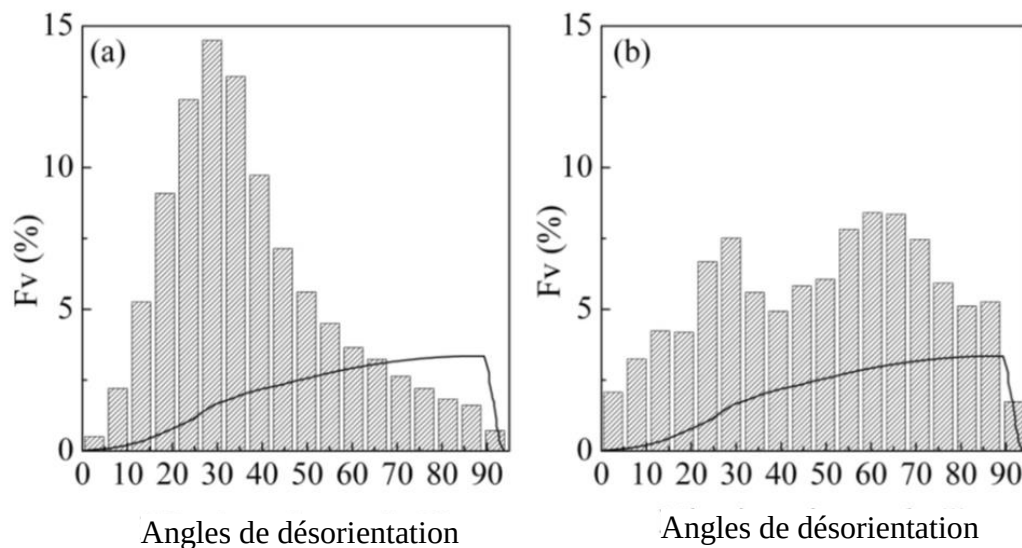


Figure III.B.13 : Distributions des angles de désorientation de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours hyper déformation par HPT et recuit pendant 1 h à : a) 200 b) et 400 °C.

Les variations de la microdureté de l'alliage Mg-0.41Dy sont présentées au tableau III.B.1 en fonction de la température de recuit. La microdureté pour l'état initial a été d'environ 33.5 Hv et l'hyper déformation par HPT à 5 tours a augmenté la microdureté à $40,6 \pm 0,9$. Il n'y a pas eu de changement notable de la microdureté après un recuit à 200 °C ($Hv \approx 41,0 \pm 1,0$) mais il y a eu une légère diminution après un recuit à 400 °C ($Hv \approx 38,4 \pm 0,5$).

Tableau III.B.4 : Evolution de la microdureté de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT à 5 tours et après recuit à 200 et 400 °C pendant 1 h.

Échantillon	5 HPT	200°C 1h	400°C 1h
Hv	$40,6 \pm 0,9$	$41,0 \pm 1,0$	$38,4 \pm 0,5$

La figure III.B.14 montre l'évolution de la texture de en termes de figures de pôles recalculées (0002) et sections ODF (ODF pour orientation Distribution Function) à $\phi_2 = 0$ et 30° pour l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT et recuit à 200 et 400 °C pendant 1 h. La figure III.B.15 présente les distributions des intensités des pôles basaux en fonction de l'inclinaison de l'angle polaire vers la direction SD pour les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, cet alliage présente deux principales textures fibreuses après 5 tours HPT, avec une forte fibre basale typique (~ 11 mrd; multiples of random distribution) et une deuxième fibre faible (~ 3 mrd) localisée en $\phi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 60^\circ$ et

$\phi_2 = 0$ à 90° . Cette seconde fibre correspond à une division (splitting) des pôles basaux dans la direction du cisaillement SD qui est incliné de 60° vers la direction SD.

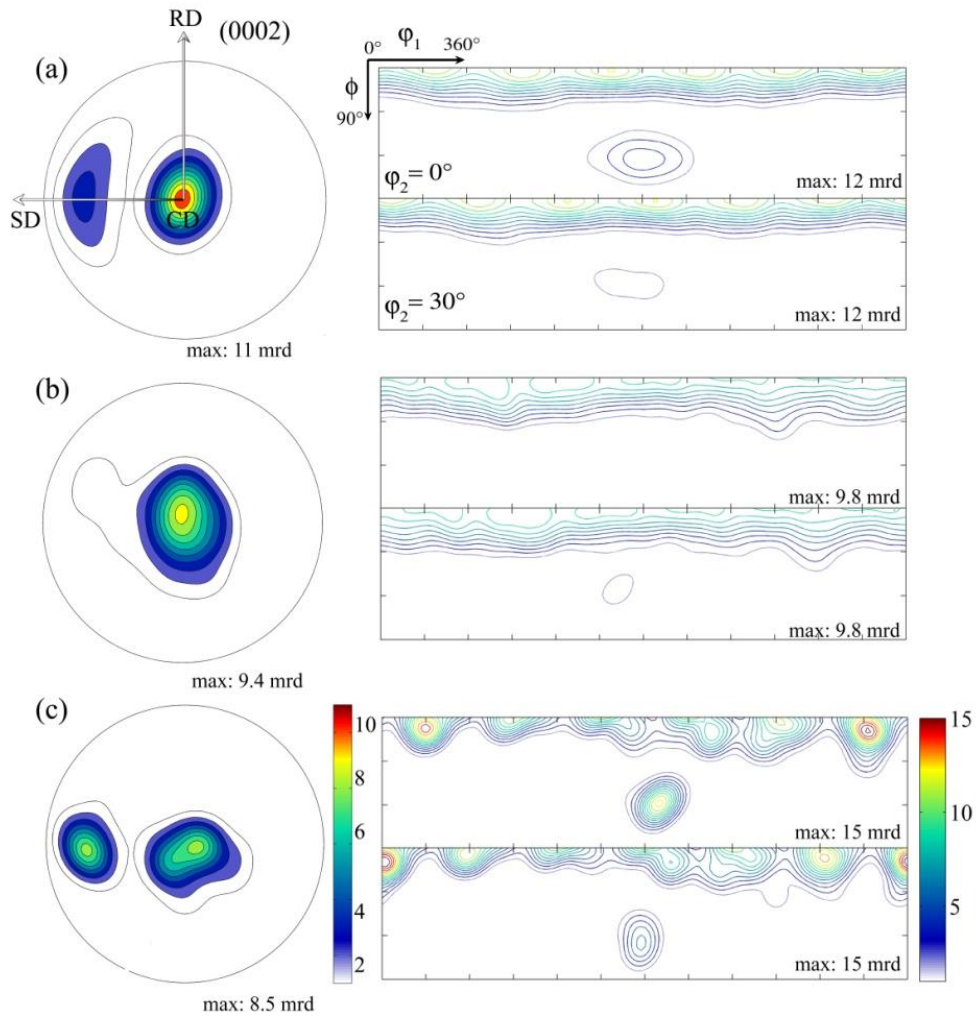


Figure III.C.14 : Figures de pôles recalculées (0002) et les sections de l'ODF à $\phi_2 = 0$ et 30° de l'alliage Mg-0.41Dy après : a) 5 tours HPT et recuit pendant 1 h à 200°C , b) et c) de 400°C .

Un recuit à 200°C pendant 1 h conduit à une texture basale typique avec une disparition de la deuxième fibre. Néanmoins, Cette fibre existe après un recuit à 400°C pendant 1 h et a une intensité semblable à la texture de base typique (~ 8.5 mrd) comme illustré en figure III.B.14(c) et figure III.B.15.

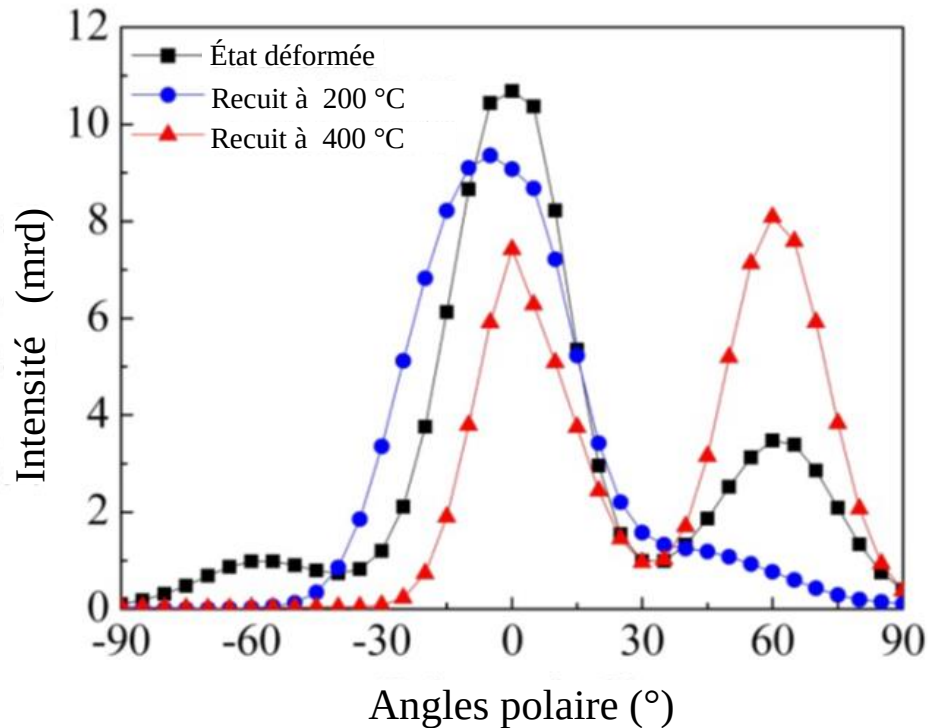


Figure III.B.15 : Distribution de l'intensité des pôles basaux en fonction de l'angle polaire de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tour HPT et recuit pendant 1 h à 200 et 400 °C.

Les figures III.B.16. et III.B.17 présentent respectivement les cartographies montrant la distribution du facteur de Schmid (SF) de l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT et recuit pendant 1 h à 200 et 400 °C pour les systèmes de glissement basal $\langle a \rangle$, prismatiques $\langle a \rangle$, et pyramidale $\langle c + a \rangle$ le long SD et RD. Les fractions des nombres des grains en fonction de la valeur SF pour différents systèmes de glissement sont également présentés dans les figures III.B.16 et III.B.17 où les valeurs du SF sont divisées en faible ($SF < 0.3$) et grande ($SF > 0.3$) selon un protocole suggéré par Jonas et al. [11]. Ainsi, les grains avec des grandes valeurs de SF peuvent accommoder de plus grandes quantités de déformation par rapport à ceux ayant de faibles valeurs de SF.

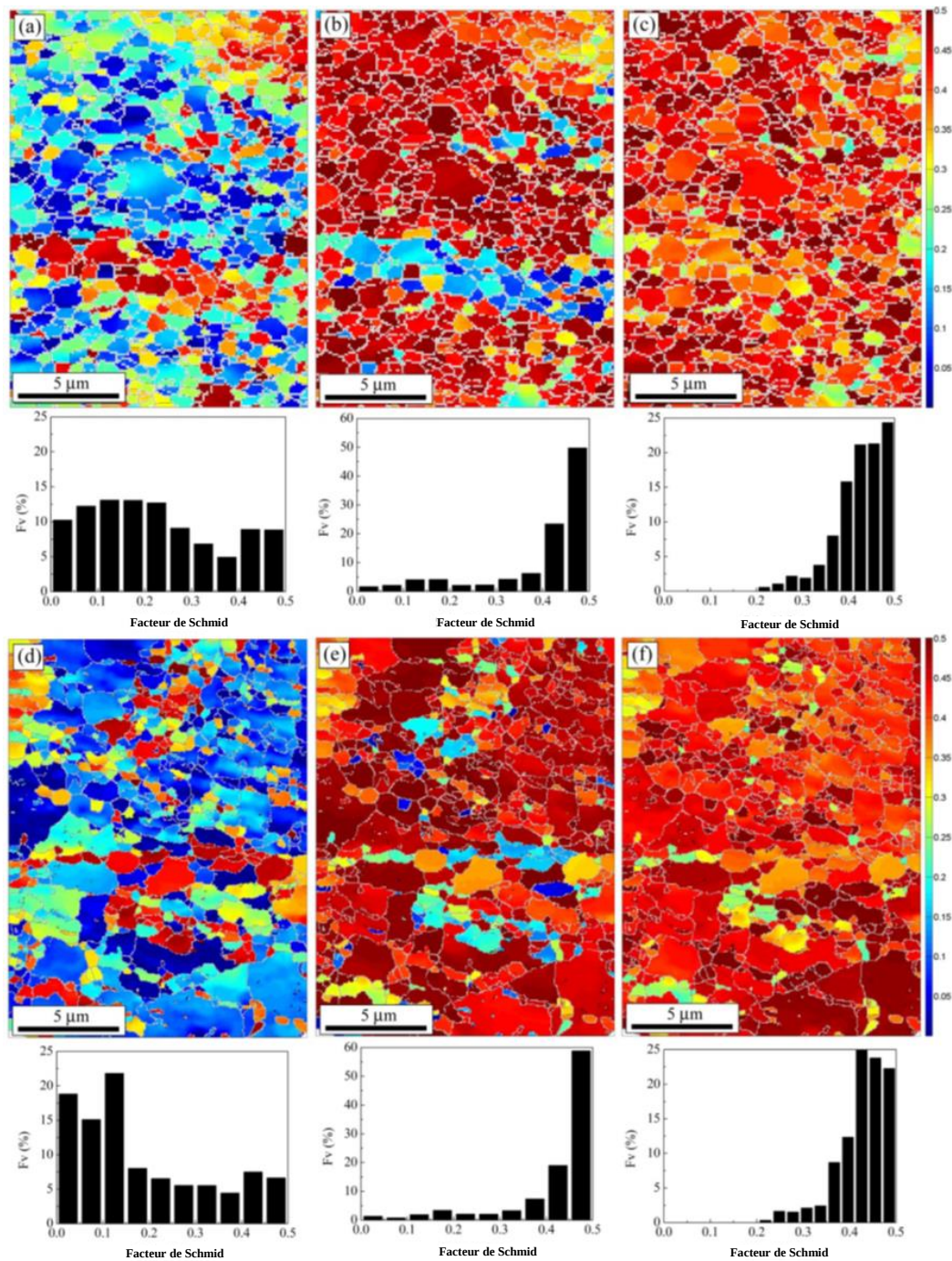


Figure III.B.16 : Cartographies de distribution du facteur de Schmid (SF) le long SD de l'alliage Mg-0.41Dy recuit à 200 °C : (a) et (d) SF pour les systèmes de glissement basal $\langle a \rangle$ slip, (b) et (e) SF pour $\langle a \rangle$ glissement prismatique, (c) et (f) SF pour glissement pyramidale $\langle c + a \rangle$.

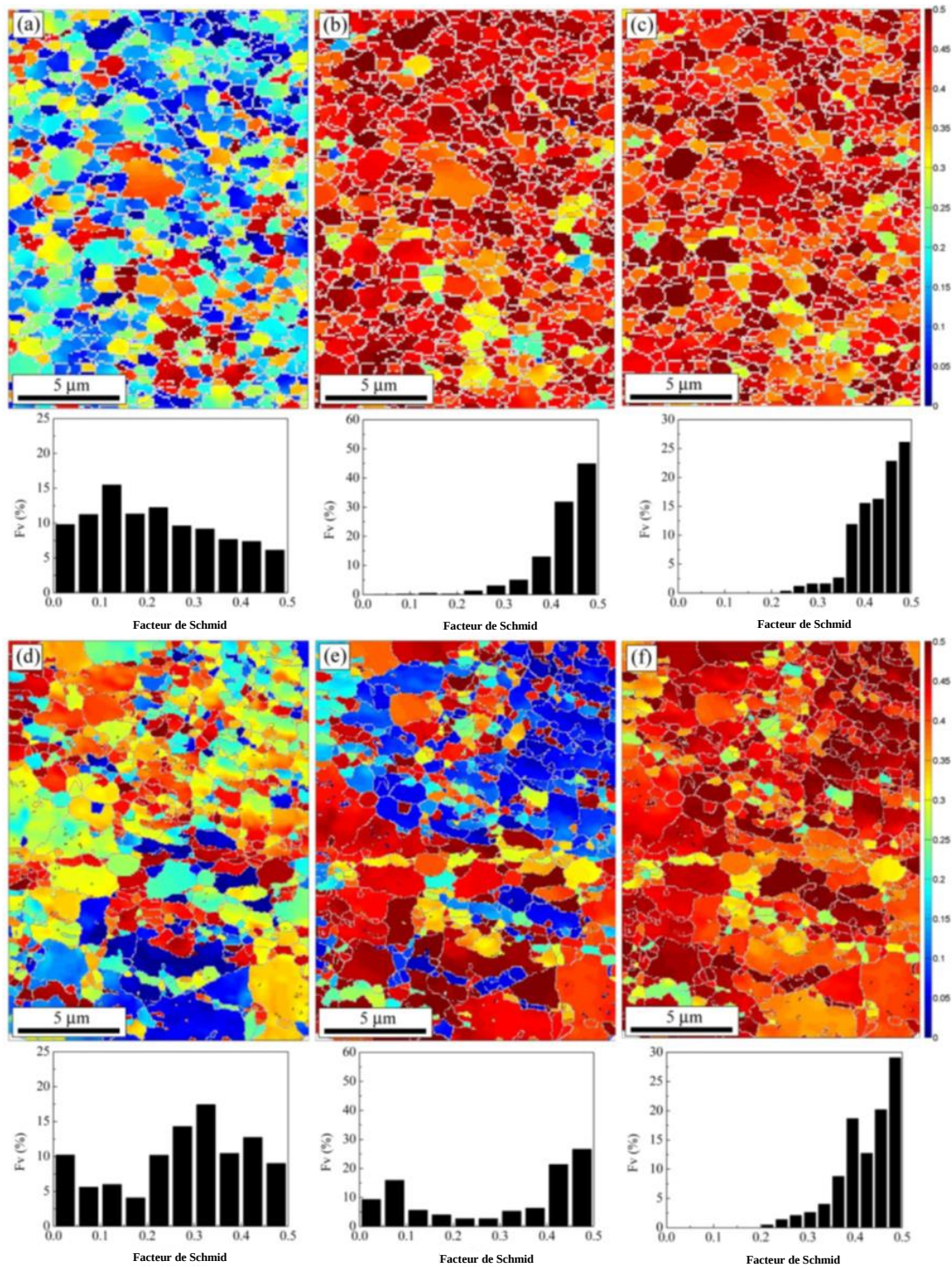


Figure III.B.17 : Cartographies de distribution du facteur de Schmid (SF) le long SD de l'alliage Mg-0.41Dy recuit à 400 °C : (a) et (d) SF pour les systèmes de glissement basal $\langle a \rangle$ slip, (b) et (e) SF pour $\langle a \rangle$ glissement prismatique, (c) et (f) SF pour glissement pyramidale $\langle c + a \rangle$.

Il est évident à partir des figures III.B.16 et III.B.17 que l'activation des différents systèmes de glissement dépend fortement de l'orientation du grain et de la direction de charge. Fondamentalement, les grains ayant une texture basale ont de faibles valeurs de SF pour le glissement basal, indiquant qu'il est moins favorisé après recuit à 200 et 400 °C et quand la direction de chargement est le long de la SD. Les grains ayant l'orientation de la deuxième fibre après le recuit à 400 °C ne sont pas convenables pour l'activation du de glissement basal (figure III.B.16.d). Les systèmes de glissement prismatique $\langle a \rangle$ et pyramidale $\langle c + a \rangle$ semblent avoir une grande valeur SF pour les deux microstructures, sauf pour les grains alignés en bandes dans la microstructure après un recuit à 200 °C (figure III.B.16.b) qui ne sont pas favorisés pour le glissement prismatique $\langle a \rangle$. Lorsque la direction de charge est le long RD, l'activation du glissement basal est plus favorable après un recuit à 400 °C (figure III.B.17.d), tandis que les grains ayant une seconde fibre ont de faibles valeurs de SF pour le glissement prismatique $\langle a \rangle$ (figure III.B.17.e). Il est intéressant de noter que le glissement pyramidal $\langle c + a \rangle$ a de grandes valeurs SF dans les deux microstructures et dans les deux directions de charge.

La figure III.B.18.a montré les courbes DSC pour les vitesses de chauffage 10, 20, 30 et 40 °C/min pour l'alliage Mg-0.41Dy après 5 tours HPT. Ainsi, les courbes DSC montrent un seul pic exothermique, ce qui correspond au processus de recristallisation et la température de la recristallisation augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage dans la gamme de température 120-200 °C. Il a déjà été signalé que le pic de température de recristallisation diminue avec l'augmentation du nombre de tours HPT dans l'alliage Mg-1.44Ce (% en pds.) hyper déformé par HPT à température ambiante [12]. En pratique, la température de recristallisation après déformation à froid des alliages à base de Mg dépend fortement de la contrainte de déformation et il a été signalé qu'à de faibles déformations ($\epsilon < 0.1$) la recristallisation après déformation à froid des alliages AZ31 se produit uniquement au-dessus de 200 °C alors qu'avec l'augmentation de la déformation ($\epsilon > 0.3$) la température de recristallisation diminue à environ 150 °C [13].

En suivant la méthode de Boswell-Kissinger, l'énergie d'activation pour la recristallisation peut être obtenue à partir de la pente de la courbe obtenue en traçant l'équation suivante [14] :

$$\ln\left(\frac{V}{T_p}\right) = C - \frac{E}{RT_p} \quad (\text{III.B.3})$$

Où V est la vitesse de chauffage, E est l'énergie d'activation, T_p est la température associée au pic dans la courbe DSC, R est la constante des gaz et C une constante.

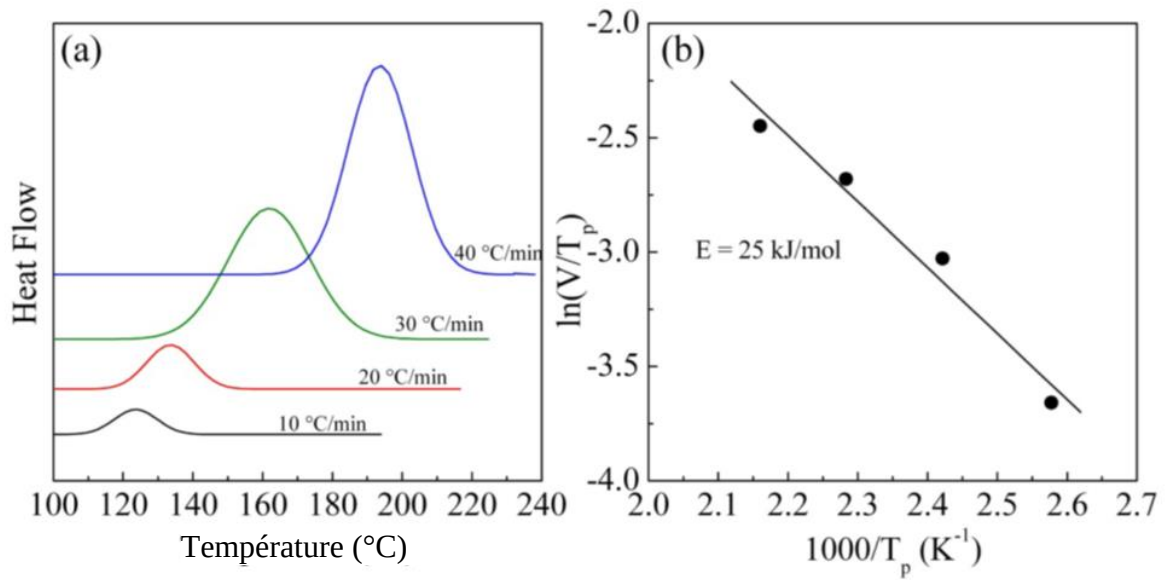


Figure III.B.18 :a) Courbes DSC à différentes vitesses de chauffage et b) courbes de Boswell-Kissinger pour le pic de la recristallisation de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT jusqu'à 5 tours.

III.B.2 Discussion

Il est bien établi de l'équation (III.B.2) que la distribution de la contrainte dans les disques déformés par HPT est non homogène et dépend de la distance radiale à partir du centre du disque. Cela signifie qu'il est raisonnable de prévoir une hétérogénéité dans la texture, microstructure et microdureté dans alliages hyper déformés par HPT [15]. Il convient également de noter que, pendant le processus de HPT l'échantillon subit une déformation plastique supplémentaire causé par la forte pression imposée [8].

Le développement d'une texture basale pendant les premières stades de déformation, comme montré dans figure III.B.3 est attribuée à l'activation du maclage et surtout le maclage par extension $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}\bar{1}\rangle$. Dans ce cas, l'axe c des grains est réorienté de 86.8° de sorte qu'il est presque parallèle à la direction de compression ou de charge [5]. Par conséquent avec une augmentation ultérieure de la contrainte

imposée, le glissement basal $\langle a \rangle \{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ tiendra compte des efforts de cisaillement et d'où les grains ayant un plan basal permettent de maintenir leur orientation [5].

la texture basale inclinée de 15° vers SD observée au milieu et au bord des disques est due à l'activation d'autres modes de déformation comme le glissement prismatique $\langle a \rangle \{10\bar{1}0\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ et/ou le glissement pyramidal $\langle c+a \rangle \{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ [16].

L'affaiblissement de la texture basale dans l'alliage Mg-0.41Dy, ou en générale dans les alliages Mg-RE (RE = Nd et Ce [1]) par rapport aux autres alliages à base Mg comme par exemple l'alliage AZ31 (Mg-3Al-1Zn, % en pds) [5], peut s'expliquer par l'effet des éléments terres rares (RE) dans la promotion de l'activation des différents systèmes de déformation comme le glissement prismatique $\langle a \rangle$ et le glissement pyramidal $\langle c+a \rangle$. Cet effet est attribué à la diminution de l'énergie de défaut d'empilement et la réduction de mouvement de dislocation et la capacité des éléments de solutés à bloquer le mouvement des dislocations [17].

Une inspection minutieuse de la figure III.B.8 montre que la microstructure de l'alliage Mg-0.41Dy après HPT ne contient pas de macles. Par contre, il a été rapporté que la quantité de macles augmente le long de la direction radiale dans l'alliage Mg-Gd-Y-Zr hyper déformé par HPT jusqu'à 5 tours [18]. En plus, une fraction élevée de macles de type extension ($86.18^\circ / \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$) a été signalée dans l'alliage Mg-Dy-Al-Zn-Zr hyper déformé par HPT jusqu'à 3 tours [19]. Néanmoins, il est bien connu qu'une inhibition des macles dépend fortement des éléments de soluté [20], des particules secondaires [21] et la taille des grains [22] dans l'alliage hyper déformé.

Dans la présente étude, et en accord avec l'hypothèse de Rokhlin [23], on ne s'attend pas à avoir de particules secondaires dans l'alliage Mg-0.41Dy car la limite de solubilité de l'élément Dy est élevée dans la matrice Mg. Plus précisément, les valeurs sont de 24.5 % (% en pds) à 540°C et 10.2% (% en pds) à 200°C .

En plus, il a été démontré que l'ajout des éléments RE appartenant au groupe de l'Yttrium, tels que Dy, peut supprimer l'activation des macles dans les directions $\{10\bar{1}2\}$ [20].

Enfin, il a été récemment rapporté, que les macles peuvent dominer si la taille des grains est supérieur à $\sim 2,7 \mu\text{m}$. Alors que si la taille des grains est inférieur à cette valeur les glissements des dislocations seront activés et contrôle la déformation

plastique du matériau[22]. Comme il est montré en figure III.B.8, la taille moyenne des grains après HPT a été trouvée entre 0.75–1.2 μm donc l'activation des macles n'est pas prévu dans le présent cas. Au fait, l'apparition des macles dans les alliages Mg-Gd-Y-Zr et Mg-Dy-Al-Zn-Zr après HPT[18, 19] peut être certainement associée à l'absence considérable de l'affinement dans la taille des grains après HPT.

De plus, il a été démontré que le maclage est le principal mode de déformation qui tient compte de la déformation plastique dans des conditions bien précises comme le cas des alliages a gros grains et des contrainte relativement faibles telles que après 1/4 tour [24]. Ainsi, l'augmentation du nombre de tours élimine la joins de macles à cause des interactions de macle avec d'autres macles ou avec les joints de grains et les dislocations. A ce stade, l'énergie de contrainte disponible est très forte et permet l'activation des systèmes de glissement tel que le pyramidal et prismatique afin de maintenir la compatibilité durant la déformation [24].

L'évolution de la microdureté présentée dans la figure III.B.8 est conforme à l'un des trois modèles présentés pour l'évolution de la dureté dans les matériaux ultra fins hyper déformés par HPT [25, 26]. Plus précisément, l'occurrence d'un durcissement suivi par un adoucissement indiquant une rapide restauration du matériau déformé. Dans la présente étude, la microdureté augmente initialement avec la contrainte grâce à la forte densité de dislocations introduite dans le matériau, elle atteint un maximum à $N = 1/4$ tour et par la suite baisse jusqu'à un état de saturation qui commence à $N = 5$ tours à cause du mécanisme de restauration.

Il est intéressant d'évaluer le degré de durcissement ou de l'adoucissement du matériau survenant au cours du processus HPT en utilisant les mesures de microdureté et selon l'équation suivante [4]:

$$Hv = K\varepsilon_{eq}^n \quad (\text{III.B.4})$$

Où K et n sont respectivement une constante et exposant de durcissement. Cette dernière correspond à la pente de la courbe tracée en double logarithmique des valeurs de la microdureté en fonction des valeurs de la contrainte équivalente.

La figure III.B.19 montre l'évolution du logarithme de Hv en fonction du logarithmique ε_{eq} . Il est facile de constater que dans le premier stade l'exposant n est positif (0.03) révélant un écrouissage du matériau. Alors que dans le deuxième stade l'exposant a une valeur négative (- 0.03) ce qui est associé à un adoucissement et la restauration du matériau déformé.

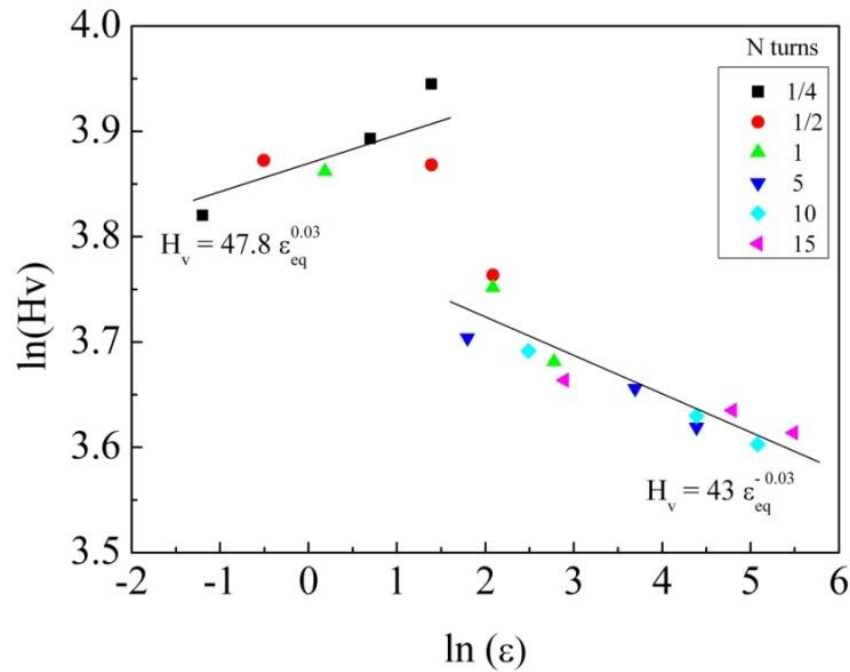


Figure III.B.19 : Evolution du $\ln(Hv)$ en fonction de $\ln(\epsilon_{eq})$ de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT jusqu'à 15 tours.

Le présent alliage Mg-0.41Dy hyper déformé par HPT a fait preuve d'un faible taux écrouissage par rapport à des alliages comme AZ31 ($n = 0.08$) [26] et ZK60 ($n = 0.07$) [4, 27]. Il a été signalé que le taux d'écrouissage dépend de l'état initial avant le processus HPT [28]. En effet, une petite valeur de l'exposant ($n \sim 0.05$) a été trouvée dans le cas de l'alliage hyper déformé par HPT dans son état initial coulé que celle trouvée dans le même alliage mais mis en solution solide avant d'être hyper déformé par HPT (~ 0.09) [28].

Les figures III.B.5 et III.B.7 donnent la preuve qu'après 1/4 tour la microdureté et la densité de dislocations dans le centre des disques sont plus élevés que ceux au milieu et au bord des disques déformés. Une évolution similaire a été signalée pour le Mg pur hyper déformé par HPT à température ambiante [29, 30]. Néanmoins, ce comportement n'est pas cohérent avec l'équation (III.B.2) où la microdureté et la densité de dislocation devraient augmenter avec l'augmentation de la distance radiale à partir du centre du disque déformé [5, 6, 8, 19, 27, 31].

Une explication raisonnable a été établie afin de comprendre ce comportement inverse comme suit : le milieu et le bord du disque hyper déformé accumulent plus de contrainte qu'au centre du disque de sorte que la contrainte critique pour la recristallisation dynamique est atteinte plus facilement dans ces zones (milieu et bord du

disque hyper déformé), provoquant ainsi un adoucissement du matériau dans ces zones. Cela est conforme avec l'explication générale de ce comportement inverse qui exige un taux élevé de restauration dynamique [30]. Ainsi, la microdureté du Mg pur hyper déformé à l'ambiante par HPT diminue avec l'augmentation de la distance du centre au bord des disques après 1, 3 et 10 tours [32]. En outre, l'analyse par MEB a démontré que le durcissement au centre des disques est dû à la forte densité de dislocation alors que l'adoucissement au bord des disques déformés est attribué au mécanisme de recristallisation [29]. Pratiquement, l'occurrence de la restauration ou la recristallisation aux grandes déformations (contrainte élevée) est associée à la température de fusion de Mg (650°C) qui est relativement faible [29] de telle manière qu'au stade de la saturation à partir de 5 tours l'énergie est transformée en chaleur plutôt en défauts et cela conduit à la restauration ou la recristallisation dynamique [33].

Il est possible d'identifier la fraction volumique des grains recristallisés à partir de données EBSD en utilisant l'approche de « Grain Orientation Spread (GOS) » implémentée dans le logiciel OIMTM. Les grains recristallisés peuvent être distingués des grains déformés sur la base d'une valeur GOS maximale de 1° [34].

Les figures III.B.20 et III.B.21 donnent une estimation de la fraction volumique des grains recristallisés après 5 et 15 tours. Comme on peut le voir les deux échantillons présentent une microstructure recristallisée et la fraction volumique des grains avec une valeur $GOS \leq 1^\circ$ augmente du centre (~ 46 %) vers le bord (~ 58.6 %) après 5 tours. En plus, la microstructure après 15 tours contient environ 77 % de grains recristallisés et semble être raisonnablement homogène le long du disque.

Une analyse approfondie de la figure III.B.20 montre que l'état d'équilibre après 15 tours semble présenter une microstructure bimodale au centre, au milieu et au bord de l'échantillon. Ainsi, les distributions des tailles des grains au centre, au milieu et sur les bords de l'échantillon de 15 HPT présentées à la figure III.B.22 montrent que 53 % des grains ont une taille inférieure à 0.7 μm et 47 % des grains ont une taille supérieure à 1 μm au centre après 15 tours. Au centre du disque, 77 % des grains ont une taille inférieure à 1 μm et 23 % des grains ont une taille supérieure à 1.2 μm . Enfin, la fraction des grains au bord ayant une taille inférieure à 1 μm est de 48% alors que 52% sont plus grands que 1.2 μm . Une microstructure bimodale similaire avec des grains recristallisés plus grands (~1 μm) a été signalée à l'état d'équilibre pour le Mg pur hyper déformé par HPT [32].

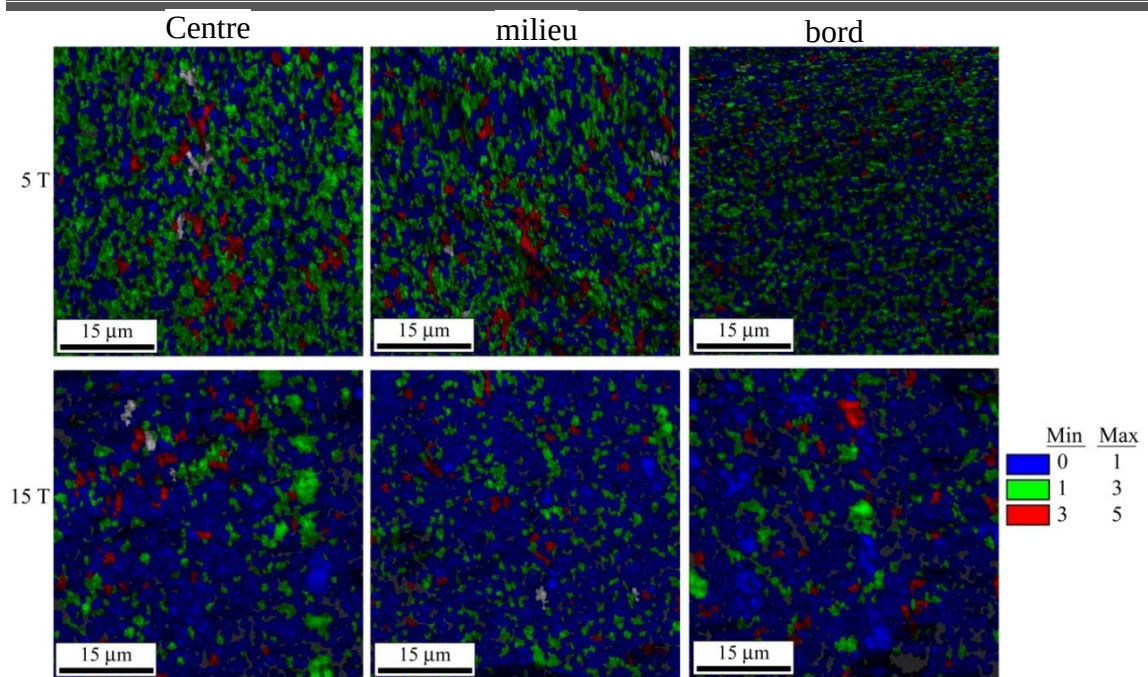


Figure III.B.20: Cartographies en mode GOS (pour Grain Orientation Spread) de l'alliage Mg-0.41Dy après HPT près du centre, milieu et bord des disques hyper déformés jusqu'à 5 et 15 tours.

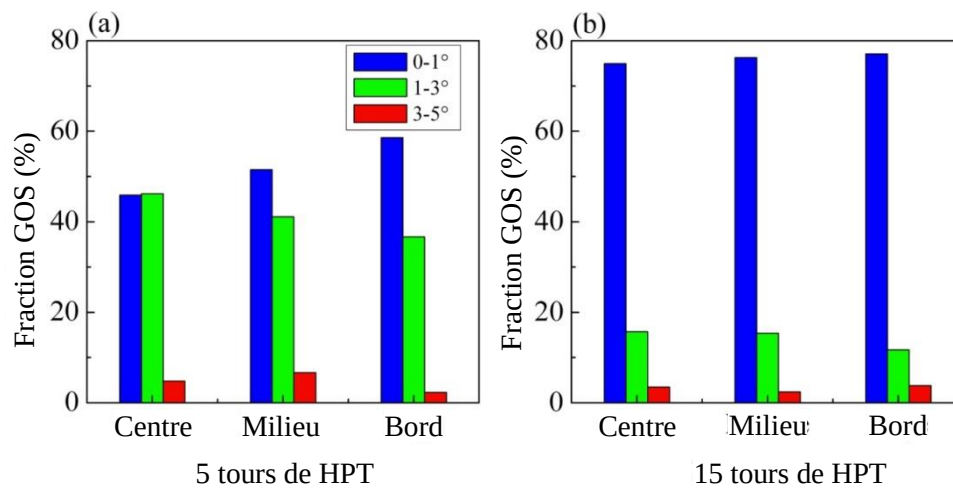


Figure III.B.21 : Evolution de la fraction GOS en fonction de la distance par rapport au centre du disque de l'alliage Mg-0.41Dy hyper déformé jusqu'à 5 et 15 tours.

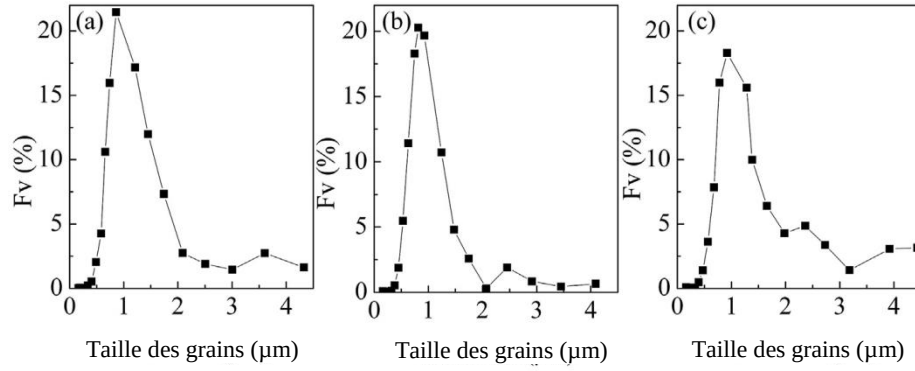


Figure III.B.22 : Distribution de la taille des grains dans l'échantillon après 5 tours HPT près de : a) centre, b) milieu et c) bord.

En pratique, le mécanisme d'affinement des grains dans les métaux hexagonaux à compacité élevée (HCP) résulte d'un processus de recristallisation dynamique [35, 36] dans laquelle de nouveaux grains plus fins sont formés le long des joints de la structure grossière initiale, ce qui conduit au développement d'une structure granulaire bimodale. Ces grains plus fins occupent ensuite progressivement les grains plus gros avec une contrainte croissante et produisent ainsi une microstructure ultrafine [32, 37].

III.B.2.1 Mécanismes de durcissement au cours de traitement HPT

Le durcissement, représenté par σ_y , des métaux et alliages induit par le processus HPT à l'ambient est généralement attribué à la présence concomitante du durcissement par dislocations, $\Delta\tau_d$, et du durcissement lié à la taille des grains, $\Delta\sigma_G$ [38], donc :

$$\sigma_y = \Delta\tau_d + \Delta\sigma_G \quad (\text{III.B.4})$$

L'augmentation de la contrainte résolue critique de cisaillement due à la présence de dislocations, $\Delta\tau_d$ est donnée par :

$$\Delta\tau_d = \alpha_1 M G b \sqrt{\rho} \quad (\text{III.B.5})$$

Où α_1 , M et G sont respectivement une constante ($\alpha_1 \sim 0.3$), facteur de Taylor et le module de cisaillement (17.7 GPa pour Mg).

L'effet de l'affinement des grains est généralement évalué par l'équation de Hall-Petch:

$$\Delta\sigma_G = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (\text{III.B.6})$$

Où k_{HP} est la constante de Hall-Petch ($\sim 40.7 \text{ MPa}/\mu\text{m}^{-1/2}$ pour le Mg pur), et d est la taille moyenne de des grains.

La relation qui relie la microdureté et la limite élastique, σ_y , peut être obtenue par l'équation suivante :

$$Hv = C\sigma_y \quad (\text{III.B.7})$$

Où C est une constante d'une valeur d'environ 0.3.

La compilation des différentes valeurs du durcissement par la taille de grains et de durcissement par dislocations au centre, milieu et au bord des disques déformés 1/2, 5 et 15 tours sont présentés dans le tableau III.B.2. Comme il est indiqué, l'effet de durcissement de dislocation est plus élevé que celui de la taille du grain. L'effet de durcissement de la taille de grain a été plus prononcé dans l'alliage Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr (%. pds) hyper déformé par HPT à température ambiante [28, 31].

Tableau III.B.2: Valeurs expérimentales de la microdureté (voir figure III.B.3) et le durcissement par taille des grains et dislocation pour les échantillons hyper déformés par HPT jusqu'à 1/2, 5 et 15 tours.

	1/2 tour			5 tours			15 tours		
	Centre	Milieu	Bord	Centre	Milieu	Bord	Centre	Milieu	Bord
Hv	48.3	47.9	43.1	40.6	38.7	37.3	39	37.9	37.1
$C\Delta\sigma_G$	11.1	11.7	12.1	12.9	13.9	13.8	13.2	14.1	13.7
$C\Delta\tau_d$	18.4	17.7	17.9	21.1	20.2	19.3	20.4	19.8	19.3

Il est à noter que dans les disques 5 et 15 tours la différence entre les valeurs expérimentales de la microdureté et celles mesurée à partir de la taille des grains et des dislocations est de l'ordre de 4–5 Hv, ce qui est proche à la valeur de microdureté du Mg pure non déformé (~6 Hv)[38].

Par conséquent, le mécanisme de durcissement de l'alliage après 1/2 tour ne suit pas le même comportement car la différence entre les valeurs expérimentales et calculées est proche de ~13.5 Hv. Le renforcement de la texture au cours de la déformation peut jouer un rôle important dans le durcissement du matériau aux premiers stades de la déformation [1, 39]. Ainsi, comme le montre la figure III.B.3, le changement de l'orientation des grains de l'aléatoire vers une texture basale après 1/4 et 1/2 tour où les plans (0002) sont perpendiculaires à la direction de la charge au cours des mesures de la microdureté, entraîne une augmentation de la valeur de la microdureté.

III.B.2.2 Importance de la précipitation et de la recristallisation durant l'hyper déformation par HPT dans l'alliage Mg-0.41Dy

Il est indiqué dans ce travail que l'hyper déformation par HPT peut produire la décomposition des secondes phases en diminuant la concentration de Dy dans les particules $Mg_{24}Dy_5$ et MgDy après 5 HPT tours qui conduisent à la formation de nouvelles particules (Figure III.B.10). Une décomposition similaire des phases précipitées a été signalée dans un alliage à base nickel-fer hyper déformé par HPT à température ambiante et il a été attribué à un mélange mécanique probablement opéré par les très fortes contraintes hydrostatiques induite par l'HPT et l'écoulement plastique localisé [40]. De plus, la morphologie et la distribution des phases β - $Mg_{17}Al_{12}$ des alliages AZ91 et AZ80 ont été modifiées par l'hyper déformation HPT [41, 42]. Il a également été signalé que le traitement par ECAP jusqu'à 2 passes conduit à une disparition de la phase $Mg_{17}Al_{12}$ dans alliage Mg-10Al-0.5Sb [43] et une fragmentation de la phase $(Mg,Zn)_{12}Ce$ durant de traitement HPT d'un l'alliage EZ33A [44]. La présence d'une forte densité de dislocations dans la microstructure peut mener à la dissolution des phases secondaires par l'amélioration de la diffusivité à travers un mécanisme de diffusion par pipe (Pipe Diffusion) [43]. De plus, les particules déformées peuvent devenir instables en raison d'une énergie de surface élevée incohérente entre les précipités et la matrice en raison de la pression croissante et le changement dans la configuration atomique [43, 45].

Bien que la dissolution n'est signalée que pour les particules métastables, les particules stables ont tendance à croître lors d'une de déformation plastiques sévères [45]. En fait, les précipités $Mg_{24}Dy_5$ et MgDy dans le présent alliage à l'état reçu avec 0.41 % de Dy sont instables d'après le diagramme de phases Mg-Dy qui montre que la solubilité de Dy dans la Mg matrice est relativement élevée et la concentration de Dy est 24.5 % et 10.2 % (% en pds) à 540 et 200 °C [46]. Ainsi, la présence des précipités peut s'expliquer par leur formation au cours de la processus de solidification en l'absence d'un traitement d'homogénéisation efficace.

La génération des dislocations au cours d'une hyper déformation par HPT conduit à un excellent affinement des grains comme indiqué en figure III.B.10. Pratiquement, le mécanisme d'affinement des grains dans métaux HCP se produit à travers un processus de recristallisation dynamique [36]. Les cartographies OIM montrent qu'après un recuit à 200 et 400 °C pendant 1 h, la taille des grains subit une augmentation relativement faible (figure III.B.11). Cette faible augmentation de la taille

moyenne des grains à température relativement élevée de 400 °C démontre que la microstructure a une bonne stabilité thermique. En outre, la valeurs des microdureté dans l'état déformé et recuit sont très similaires, comme indiqué dans le tableau III.B.1.

L'énergie d'activation de la recristallisation dans la présente étude est d'environ 25 kJ.mol⁻¹ (figure III.B.18.b). Cette valeur est inférieure à la valeur de l'énergie d'auto-diffusion à travers le réseau de Mg (~135 kJ.mol⁻¹) ou pour l'auto-diffusion aux joints de grains (~92 kJ.mol⁻¹) [47]. Très récemment, une valeur similaire de l'énergie d'activation (~22.2 kJ.mol⁻¹) a été rapportée pour le Mg pur hyper déformé par ECAP [48]. Cependant, l'énergie d'activation de la recristallisation a été plus tôt de l'ordre de ~72 à 87 kJ.mol⁻¹ dans un alliage Mg-Ce hyper déformé par HPT à température ambiante [12].

La faible énergie d'activation trouvée dans la présente étude pourrait être attribuée à la capacité des déformation SPD à introduire une déformation élevée menant à plus de sites de germination qui englobent des HAGBs, des fortes concentrations de lacunes et d'amas de lacunes [49]. D'autre part, il a été suggéré que des grains ultrafins et une texture basale accentuée peuvent causer une diminution de l'énergie d'activation de la recristallisation, ce qui est le cas de notre alliage [50]. Bien que l'échantillon hyper déformé ait déjà recristallisé dynamiquement, il est prévu qu'au cours de la période de chauffage, les grains recristallisés grandissent et immédiatement de nouveaux grains recristallisés statiquement sont groupés et croissent en même temps afin qu'une plus faible énergie d'activation soit nécessaire à la transformation. Malheureusement, il y a peu de résultats disponibles dans la littérature traitant de l'énergie d'activation de la recristallisation des alliages de Mg déformés sévèrement et donc il n'y a pas de compréhension complète des mécanismes de la recristallisation.

La bonne stabilité thermique de l'alliage étudié est attribuée à la présence de particules, le plus probablement à ceux contenant 15.36 % de Dy, puisqu'ils sont stables, très petit et bien dispersés dans les microstructures des échantillons hyperdéformés et recuits (figure III.B.10 et III.B.12) et par conséquent, elles limitent la croissance des grains en pigeant les joints de grains. Il est bien connu que les particules dispersées stables exercent un effet retardateur (par trainée des solutés et/ou l'épinglage Zener sur les joints de grains) sur la mobilité et la croissance des grains [51-53]. Une plus grande taille des grain ~5 µm a été signalée dans un alliage AZ31 après une hyper déformation HPT et un recuit à 400 °C pendant 30 minutes [54]. La variation de la taille des grains en fonction de la température de recuit pour l'alliage AZ61 alloy hyper déformé par

HPT à 5 tours à 150 °C, puis recuits pendant 1 h à des températures variant de 25 à 250 °C a révélé une excellente stabilité des grains jusqu'à 200 °C ($\sim 0.3 \mu\text{m}$), mais il y eut une croissance significative des grains à $\sim 1.2 \mu\text{m}$ à 250 °C [55].

Néanmoins, les deux cartographies OIM montrent des dégradés de couleur à l'intérieur de certains grains relativement importants, comme indiqué par les flèches de la figure III.B.11, et cela indique que la recristallisation n'est pas complète après un recuit à 200 ou même à 400 °C pendant 1 h. Par contraste, les résultats DSC montrent que le processus de cristallisation peut se produire à des températures de 120 à 200 °C et ces grains n'ont pas encore été complètement affinés. Des observations similaires ont également été signalées dans d'autres études [56, 57]. Ce phénomène a été attribué à la disparition de la sous-structure en raison de la restauration des dislocations ou de leur recombinaison sous des conditions de température élevée conduisant à l'apparition de grains de taille exceptionnelle [56]. Une autre caractéristique des microstructures pour l'échantillon recuits à 200 °C est que les grains ayant des orientations différentes sont alignés en bandes. La germination et la croissance de ces grains orientés au hasard est indicative de bandes de cisaillement et de la recristallisation en bandes de cisaillements est connu comme un mécanisme responsable de la texture aléatoire dans les alliages Mg-RE [58-60]. Malheureusement, il n'a pas été possible de confirmer la présence de bandes de cisaillement après 5 tours HPT mais il est connu que pour les contraintes élevées, les grains recristallisés dans les alliages à base Mg sont formés le long HAGBs et au sein des bandes de cisaillement [13].

III.B.2.3 Développement de la texture de déformation dans l'alliage Mg-0.41Dy

L'évolution de la texture de déformation dans le présent travail est différente de celles rapportées dans des travaux antérieurs pour le Mg pur [61] ou les alliages Mg-RE [62] hyper déformés par HPT à température ambiante. Généralement après hyper déformation par HPT il y a une texture de fibre basale typique où les plans basaux (0002) sont parallèles au plan de cisaillement (SD, RD) [61] alors que les textures des alliages Mg-RE (RE =Nd, Ce) après HPT sont caractérisés par une texture basale asymétrique décalé de 15° vers la direction du cisaillement [62]. La texture de l'alliage Mg -0.41Dy à l'état reçu a été considérée aléatoire et la texture de déformation à partir de 1 HPT tour semblait se saturer après 5 tours HPT à cause de la recristallisation dynamique. En général, la recristallisation dynamique dans des alliages à base de Mg mène à la même texture de déformation [52, 63-65].

Il a été démontré que le développement d'une texture de basale au cours des premiers tours HPT est due à l'activation du maillage de tension $\{1012\}\langle 1011 \rangle$ où l'axe c des cristaux est réorienté par 86.8° de sorte qu'il est presque parallèle à la direction de charge [66]. Le développement d'une seconde fibre faible dans lequel les plans sont incliné à environ 60° vers la direction SD (figure III.B.14), peut être attribuée à l'activation des glissement prismatique $\langle a \rangle$ et pyramidal $\langle c+a \rangle$ pendant l'HPT. L'activation des glissements prismatique $\langle a \rangle$ et pyramidal $\langle c+a \rangle$ est généralement difficile pour les alliages à base de Mg classiques déformé à température ambiante [67], mais elle devient plus facile pour les alliages Mg-RE alloys à cause de l'effet des éléments RE dans la diminution de l'énergie de fautes d'empilement offrant une capacité pour le glissement dévié (Cross Slip) car les atomes de soluté diffusent le long des cœurs des dislocation [17].

Dans la pratique, l'origine de la forte texture au cours de la recristallisation dynamique n'est pas bien compris. Depuis de nombreuses années la forte texture basale observée dans des alliages à base de Mg lors de la recristallisation dynamique a été attribuée à l'activation du glissement basal et de mécanismes de restauration dynamique [68]. Ainsi, le glissement basal permet au plan de base d'atténuer la contrainte en réorientant l'axe c perpendiculairement à la direction de charge, tandis que la restauration dynamique des dislocations permet de réorganiser en sous-joints tout en maintenant le plan de base parallèle à l'axe principal de charge [65, 68, 69]. Par contre, des études récentes ont révélé que les joints de grains sont une caractéristique fondamentale de la recristallisation dynamique des alliages à base de Mg [68, 70] et il a été proposé que la forte ségrégation des éléments RE aux joint de grains peut homogénéiser les joints de grains et de l'énergie affectent la mobilité de ces derniers, ce qui réduit la sélection de joints spéciaux 30° (0001) et permettre à d'autres orientations de se développer et produire ainsi une texture plus aléatoire [70]. Cependant, comme indiqué précédemment et conformément à la présente étude, les grains avec des joints spéciaux 30° (0001) demeurent dominants (figure III.B.12) avec un renforcement des orientations des fibres basales à l'état de déformation et de l'état recuit à 200°C . Dans ce cas, le développement de la texture basale dans l'alliage Mg-0.41Dy est attribuée à une ségrégation insuffisance de Dy dans les joints de grains pour la germination de la recristallisation dynamique.

Il est bien connu que la texture de recristallisation finale dépend soit de la germination orientée de nouveaux germes soit de la croissance favorable de germes

[71]. Il a été démontré par mesures EBSD quasi-in-situ que les alliages Mg-0.4Zn et Mg-0.1Ca (% en pds) laminés à froid et recuits à 350 °C pour 900 s présentent une texture de recristallisation faible dans les stades précoces de la recristallisation, mais qui est progressivement remplacée par une forte texture basale via la croissance des grains recristallisés préférentiels avec des orientations spécifiques [72]. Néanmoins, comme indiqué en figure III.B.13, les textures de recristallisations sont légèrement plus faibles que les textures de déformation mais ils sont conservés et null composante nouvelle n'est observée. En général, le traitement de recristallisation après déformation n'altère pas significativement la texture de déformation des alliages à base de Mg [52, 63, 64] et cela s'explique par le quasi-complète recristallisation dynamique survenant lors du HPT.

III.B.2.4 Modes de déformation dans l'alliage Mg-0.41Dy

Le présent travail montre que la taille des grains de l'alliage Mg-0.41Dy sont raisonnablement stables et les microstructures présentent des HAGBs qui suggèrent que cet alliage est un bon matériau-candidat ayant une excellente ductilité et de bon comportements superplastiques. L'activation de chaque mode de déformation dans les alliages à base de Mg est fondamentale pour prédire le comportement en déformation. Le facteur de Schmid (SF) est fréquemment utilisé pour analyser la possibilité de l'activation des modes de déformation avec différentes valeurs de la contrainte de cisaillement critique résolu (CRSS) à l'égard de la direction de charge [73]. Par exemple, il a été signalé que l'élasticité macroscopique est largement affectée par le CRSS du mode de déformation ayant la valeur la plus élevée du SF[74].

L'évolution des valeurs SF indiquées en figure III.B.15 et III.B.16 indique qu'à des températures élevées le glissement pyramidal $\langle c + a \rangle$; devient plus dominant car il fournit une accommodation des contraintes le long de l'axe c de grains [67, 75]. Il a été signalé que l'activation du glissement non basal est bénéfique pour l'amélioration de la ductilité des alliages à base de Mg [76]. Par conséquent, il peut être supposé que l'alliage Mg-0.41Dy aura une ductilité élevée en traction (RD et SD) en raison de l'activation des différents modes de déformation.

Conclusion

1. L'alliage Mg-0.41Dy a été hyper déformé par HPT à température ambiante jusqu'à 15 tours et il a été montré qu'une texture basale (0002) est développée à

- partir de 1 tour HPT avec quelques différences entre le centre, milieu et bord des disques déformés par HPT.
2. L'intensité de la texture au centre du disque est faible et n'a pas changé en augmentant le nombre de tours alors qu'elle augmentait constamment avec le nombre de tours au milieu et au bord des disques déformés. L'indice de texture augmente lentement à partir de 2.12 après 1/4 de tour à 3.03 après 5 tours et semble se saturer par la suite.
 3. La microdureté augmente avec un exposant positif de ~ 0.03 de 33.5 Hv à l'état reçu à ~ 50 Hv après 1 tour, puis diminue avec un exposant négatif de l'ordre de -0.03 avec l'augmentation du nombre de tours jusqu'à 5 tours et finalement elle atteint un état stable aux alentours de 40 Hv après 15 tours.
 4. Un affinement significatif des grains de l'ordre de $\sim 0.75 \mu\text{m}$ a été obtenu après HPT. L'état stable après 15 tours présente une microstructure relativement bimodale avec une majeure partie des grains ayant une taille inférieure à $\sim 0.7 \mu\text{m}$ et l'autre partie dépassant $\sim 1 \mu\text{m}$. Aucune trace de macles n'a été détectée dans ces microstructures.
 5. La microstructure de l'échantillon après 15 tours HPT contenait environ 77% de grains recristallisés et semble être homogène le long de la distance radiale par rapport au centre du disque.
 6. Outre le durcissement par dislocation et par taille des grains, il est conclu que le renforcement de la texture contribue de manière significative à l'augmentation rapide du durcissement au cours des premiers stades de l'hyper déformation.
 7. Des expériences ont été menées sur une alliage Mg-0.41Dy pour évaluer la stabilité thermique après traitement par HPT à 5 tours. Après l'hyper déformation HPT, les échantillons ont été recuits pendant 1 h à des températures de 200 et 400 °C.
 8. L'hyper déformation HPT produit une importante amélioration de la taille des grains à partir d'une valeur initiale de plus de $\sim 2 \mu\text{m}$ à une valeur de $\sim 0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Après le recuit, la taille des grains a légèrement augmenté à $\sim 0.9 \pm 0.2$ et $\sim 1.2 \pm 0.8 \mu\text{m}$ les températures de recuit de 200 et 400 °C. Ces résultats montrent une bonne stabilité thermique.
 9. La texture après HPT a été caractérisée par la présence d'une fibre basale typique ($\phi_1 = 0-360^\circ$, $\Phi = 0^\circ$ et $\phi_2 = 0-60^\circ$) associée à une seconde fibre localisée à $\phi_1 =$

180°, $\Phi = 60^\circ$ et $\varphi_2 = 0 - 90^\circ$. Ces textures ont été conservées après recuit ultérieur à 400 °C pendant 1 h.

10. Les valeurs de microdureté ont été stables après un recuit à 200 °C, mais il y a eu une légère diminution de la dureté après recuit à 400 °C. La température de la recristallisation a été mesurée dans le domaine de ~120-200 °C et elle augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. L'énergie d'activation pour la recristallisation a été ~25 kJ.mol⁻¹.
11. L'hyper déformation HPT et un traitement de recuit permet d'aboutir à une décomposition des phases secondaires par la diminution de la concentration de l'élément Dy dans les différents types de particules qui sont présentes dans cet alliage.
12. La bonne stabilité de l'alliage Mg-0.41Dy après le recuit jusqu'à 400 °C est attribuée à l'occurrence de la recristallisation dynamique durant l'hyper déformation HPT, la présence de particules et de l'effet de l'élément Dy sur la mobilité de joint de grain.

Références bibliographiques

- [1] Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T. G. Langdon, Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, 2018.
- [2] F. Kocks, C. Tomé, H.R. Wenk, Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Material Properties, 2000.
- [3] F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock, R. Pippan, Structural refinement of low alloyed steels during severe plastic deformation, Materials Science and Engineering: A, 387-389 (2004) 809-816.
- [4] S. Sabbaghianrad, T.G. Langdon, An evaluation of the saturation hardness in an ultrafine-grained aluminum 7075 alloy processed using different techniques, Journal of Materials Science, 50 (2015) 4357-4365.
- [5] L. Tang, Y. Zhao, N. Liang, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Localized deformation via multiple twinning in a Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high-pressure torsion, Materials Science and Engineering: A, 677 (2016) 68-75.
- [6] S.A. Torbati-Sarraf, S. Sabbaghianrad, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Orientation imaging microscopy and microhardness in a ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, Journal of Alloys and Compounds, 712 (2017) 185-193.

- [7] J. Čížek, P. Hruška, T. Vlasák, M. Vlček, M. Janeček, P. Minárik, T. Krajňák, M. Šlapáková, M. Dopita, R. Kužel, T. Kmječ, J.G. Kim, H.S. Kim, Microstructure development of ultra fine grained Mg-22wt%Gd alloy prepared by high pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, 704 (2017) 181-191.
- [8] J. Del Valle, M. Pérez-Prado, O. Ruano, The distribution of disorientation angles in a rolled AZ31 Mg alloy, *Revista de Metalurgia*, 38 (2002).
- [9] A. Morawiec, Misorientation-Angle Distribution of Randomly Oriented Symmetric Objects, *Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST*, 28 (1995) 289-293.
- [10] E. Willbold, X. Gu, D. Albert, K. Kalla, K. Bobe, M. Brauneis, C. Janning, J. Nellesen, W. Czayka, W. Tillmann, Y. Zheng, F. Witte, Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium, *Acta Biomaterialia*, 11 (2015) 554-562.
- [11] J. Jonas, S. Mu, T. Al-Samman, G. Gottstein, L. Jiang, E. Martin, The role of strain accommodation during the variant selection of primary twins in magnesium, *Acta Materialia*, 59 (2011) 2046–2056.
- [12] Y.I. Bourezg, Islem, A. Hiba, H. Yi, B. Djamel, T. G Langdon, investigation of recrystallization kinetics by dsc analysis of mg-ce alloy after severe plastic deformation, 2019.
- [13] C. W. Su, L. Lu, M.O. Lai, Recrystallization and grain growth of deformed magnesium alloy, *Philosophical Magazine*, 88 (2008) 181-200.
- [14] P.G. Boswell, On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method, *Journal of thermal analysis*, 18 (1980) 353-358.
- [15] S.A. Alsubaie, P. Bazarnik, M. Lewandowska, Y. Huang, T.G. Langdon, Evolution of microstructure and hardness in an AZ80 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Journal of Materials Research and Technology*, 5 (2016) 152-158.
- [16] M. Kawasaki, H.-J. Lee, B. Ahn, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, *JMRTEC Journal of Materials Research and Technology*, 3 (2014) 311-318.
- [17] A. Imandoust, C. D. Barrett, T. Al-Samman, K. A. Inal, H. el Kadiri, A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys, *Journal of Materials Science*, 52 (2017).
- [18] C.u. Silva, A.C. Oliveira, C.n. Costa, R.B. Figueiredo, M. Fátima Leite, M.M. Pereira, V.F. Lins, T.G. Langdon, Effect of severe plastic deformation on the

biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 52 (2017) 5992-6003.

[19] H.-J. Lee, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon, Evolution in hardness and microstructure of ZK60A magnesium alloy processed by high-pressure torsion, Journal of Materials Research and Technology, 4 (2015) 18-25.

[20] S.R. Agnew, M.H. Yoo, C.N. Tomé, Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, Acta Materialia, 49 (2001) 4277-4289.

[21] P.J.M.r. Partridge, The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals, 12 (1967) 169-194.

[22] R. Kocich, L. Kunčická, P. Král, T.C. Lowe, Texture, deformation twinning and hardening in a newly developed Mg–Dy–Al–Zn–Zr alloy processed with high pressure torsion, Materials & Design, 90 (2016) 1092-1099.

[23] K.H. Eckelmeyer, R.W. Hertzberg, Deformation in wrought Mg–9Wt Pct Y, Metallurgical Transactions, 1 (1970) 3411-3414.

[24] J. Bai, F. Xue, S.N. Alhajeri, T.G. Langdon, Microstructural evolution of Mg-4Nd alloy processed by high-pressure torsion, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2011, pp. 391-396.

[25] N. Stanford, M. Barnett, Effect of composition on the texture and deformation behaviour of wrought Mg alloys, Scripta Materialia, 58 (2008) 179-182.

[26] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J. El-Awady, Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium, Scripta Materialia, 112 (2016) 50-53.

[27] L.L. Rokhlin, Magnesium alloys containing rare earth metals : structure and properties, Taylor & Francis, London, 2003.

[28] W.T. Sun, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, C. Xu, N. Gao, M.J. Starink, Microstructure and mechanical properties of a nanostructured Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr supersaturated solid solution prepared by high pressure torsion, Materials & Design, 135 (2017) 366-376.

[29] Y. Huang, R.B. Figueiredo, T.G.J.R.A.M.S. Langdon, Effect of HPT processing temperature on strength of a Mg-Al-Zn alloy, 31 (2012) 129-137.

[30] M. Kawasaki, H.-J. Lee, B. Ahn, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, Journal of Materials Research and Technology, 3 (2014) 311-318.

- [31] W.T. Sun, C. Xu, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, S. Kamado, N. Gao, M.J. Starink, Evolution of microstructure and mechanical properties of an as-cast Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr alloy processed by high pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, 700 (2017) 312-320.
- [32] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: Evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Materialia*, 64 (2011) 880-883.
- [33] S.A. Torbati-Sarraf, T. Langdon, Mechanical properties of ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2014, pp. 767-772.
- [34] J.-H. Cho, A. Rollett, K.J.M. Oh, m.t. A, Determination of a mean orientation in electron backscatter diffraction measurements, 36 (2005) 3427-3438.
- [35] R.B. Figueiredo, T.G.J.J.o.m.s. Langdon, Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing, 44 (2009) 4758-4762.
- [36] R. B. Figueiredo, T. G. Langdon, Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP, *Journal of Materials Science*, 45 (2010) 4827-4836.
- [37] R. Figueiredo, S. Sabbaghianrad, A. Giwa, J. Greer, T. Langdon, Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation, *Acta Materialia*, 122 (2017).
- [38] M.J. Starink, X. Cheng, S. Yang, Hardening of pure metals by high-pressure torsion: A physically based model employing volume-averaged defect evolutions, *Acta Materialia*, 61 (2013) 183-192.
- [39] X.G. Qiao, Y.W. Zhao, W.M. Gan, Y. Chen, M.Y. Zheng, K. Wu, N. Gao, M.J.J.M.S. Starink, E. A, Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature, 619 (2014) 95-106.
- [40] X. Sauvage, S. Mukhtarov, Microstructure evolution of a multiphase superalloy processed by severe plastic deformation, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 63 (2014) 012173.
- [41] A. Al-Zubaydi, A. Zhilyaev, S. Wang, P. Reed, Superplastic behaviour of AZ91 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, 637 (2015).

- [42] S. A. Alsubaie, Y. Huang, T. G. Langdon, Hardness evolution of AZ80 magnesium alloy processed by HPT at different temperatures, *Journal of Materials Research and Technology*, 6 (2017) 378-384.
- [43] H. Wang, K. Zhou, G. Xie, X. Liang, W. Liang, Y. Zhao, Microstructure and mechanical properties of an Mg–10Al alloy fabricated by Sb-alloying and ECAP processing, *Materials Science and Engineering: A*, 560 (2013) 787-791.
- [44] K. Bryła, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, Z. Horita, Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy, *Materials Letters*, 212 (2018) 323-326.
- [45] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu, Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation, *Materials Science and Engineering R Reports*, 133 (2018) 1.
- [46] L.L. Rokhlin, Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals : Structure and Properties, in, 2014.
- [47] H. J. Front, M. E. Ashby, Deformation Mechanisms and Deformation-Mechanism Maps, in, 1982.
- [48] Q. Li, X. Jiao, Recrystallization mechanism and activation energies of severely-deformed magnesium during annealing processing, *Materialia*, 5 (2018) 100188.
- [49] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M. J. Zehetbauer, The presence and nature of vacancy type defects in nanometals deformed by severe plastic deformation, *Materials Science and Engineering: A*, 493 (2008) 116-122.
- [50] Q. Miao, L. Hu, X. Wang, E. Wang, Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling, *Journal of Alloys and Compounds*, 493 (2010) 87-90.
- [51] T. Al-Samman, X. Li, Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 3809-3822.
- [52] H. Azzeddine, D. Bradai, On the texture and grain growth in hot-deformed and annealed WE54 alloy, *International Journal of Materials Research*, 103 (2012) 1351-1360.
- [53] R. Alizadeh, R. Mahmudi, A. H. W. Ngan, T. G. Langdon, Microstructural stability and grain growth kinetics in an extruded fine-grained Mg–Gd–Y–Zr alloy, *Journal of Materials Science*, 50 (2015).

- [54] L.R.C. Malheiros, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain size and microhardness evolution during annealing of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Journal of Materials Research and Technology*, 4 (2015) 14-17.
- [55] Y. Harai, M. Kai, K. Kaneko, Z. Horita, T. G. Langdon, Microstructural and Mechanical Characteristics of AZ61 Magnesium Alloy Processed by High-Pressure Torsion, *Materials Transactions*, 49 (2008) 76-83.
- [56] L. Tang, Y. Zhao, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Microstructure and thermal stability of nanocrystalline Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high pressure torsion, *Journal of Alloys and Compounds*, 721 (2017) 577-585.
- [57] J. Su, M. Sanjari, A.S.H. Kabir, J.J. Jonas, S. Yue, Static recrystallization behavior of magnesium AZ31 alloy subjected to high speed rolling, *Materials Science and Engineering: A*, 662 (2016) 412-425.
- [58] I. Basu, T. Al-Samman, Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium, *Acta Materialia*, 67 (2014) 116-133.
- [59] I. Basu, T. Al-Samman, G. Gottstein, Shear band-related recrystallization and grain growth in two rolled magnesium-rare earth alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 579 (2013) 50-56.
- [60] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of "rare earth" texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Materials Science and Engineering: A*, 496 (2008) 399-408.
- [61] D. Ahmadkhaniha, Y. Huang, M. Jaskari, A. Järvenpää, M.H. Sohi, C. Zanella, L.P. Karjalainen, T.G. Langdon, Effect of high-pressure torsion on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast pure Mg, *Journal of Materials Science*, 53 (2018) 16585-16597.
- [62] Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering: A*, 724 (2018) 477-485.
- [63] S. Abdessameud, D. Bradai, Microstructure and texture evolution in hot rolled and annealed magnesium alloy TRC AZ31, *Can Metall Q Canadian Metallurgical Quarterly*, 48 (2009) 433-442.
- [64] S. Abdessameud, H. Azzeddine, B. Alili, D. Bradai, Grain growth in AZ31 alloy after uniaxial compression, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) 2215-2222.

- [65] T. Al-Samman, G. Gottstein, Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium, *Materials Science and Engineering: A*, 490 (2008) 411-420.
- [66] Y. Huang, R. B Figueiredo, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, T. G. Langdon, Microstructure and Texture Evolution in a Magnesium Alloy During Processing by High-Pressure Torsion, *Materials Research*, 16 (2013) 577-585.
- [67] T. Al-Samman, B. Ahmad, G. Gottstein, Uniaxial and Plane Strain Compression Behaviour of Magnesium Alloy AZ31: A Comparative Study, *Materials Science Forum*, 550 (2007) 229-234.
- [68] C.D. Barrett, A. Imandoust, A.L. Oppedal, K. Inal, M.A. Tschopp, H. El Kadiri, Effect of grain boundaries on texture formation during dynamic recrystallization of magnesium alloys, *Acta Materialia*, 128 (2017) 270-283.
- [69] R. D. Doherty, Nucleation and growth kinetics of different recrystallization texture components, *Scripta Metallurgica*, 19 (1985) 927-930.
- [70] C.D. Barrett, A. Imandoust, H. El Kadiri, The effect of rare earth element segregation on grain boundary energy and mobility in magnesium and ensuing texture weakening, *Scripta Materialia*, 146 (2018) 46-50.
- [71] M. Jiang, C. Xu, H. Yan, I. Songhe, T. Nakata, C. S. Lao, R.s. Chen, S. Kamado, E. H. Han, Correlation between dynamic recrystallization and formation of rare earth texture in a Mg-Zn-Gd magnesium alloy during extrusion, *Scientific Reports*, 8 (2018).
- [72] Z.R. Zeng, Y.M. Zhu, S.W. Xu, M.Z. Bian, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Texture evolution during static recrystallization of cold-rolled magnesium alloys, *Acta Materialia*, 105 (2016) 479-494.
- [73] B.L. Wu, Y.H. Zhao, X.H. Du, Y.D. Zhang, F. Wagner, C. Esling, Ductility enhancement of extruded magnesium via yttrium addition, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2010) 4334-4340.
- [74] Y.B. Chun, C.H.J. Davies, Texture effect on microyielding of wrought magnesium alloy AZ31, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 3489-3495.
- [75] F. Abouhilou, A. Hanna, H. Azzeddine, D. Bradai, Microstructure and texture evolution of AZ31 Mg alloy after uniaxial compression and annealing, *Journal of Magnesium and Alloys*, 7 (2019) 124-133.
- [76] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, K. Higashi, The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys, *Acta Materialia*, 51 (2003) 2055-2065.

Partie C :

**Effet du laminage à chaud
sur le comportement à la
corrosion de l'alliage AZ31**

III.C.1 : Evolution de la microstructure de l'alliage AZ31 après laminage à chaud

La figure III.C.1 illustre la microstructure de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud jusqu'à 20 et 50 % de réduction d'épaisseur. L'évolution de la taille moyenne des grains de l'alliage AZ31 est présentée dans le tableau III.C.1.

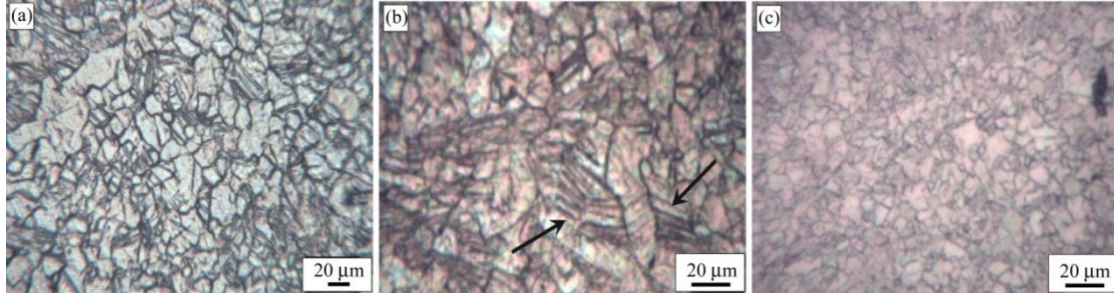


Figure III.C.1: Micrographies optiques de l'alliage AZ31 à l'état: a) reçu, b) laminé à chaud jusqu'à 20 % de réduction d'épaisseur et c) laminé à chaud jusqu'à 50 % de réduction d'épaisseur.

La microstructure de l'alliage AZ31 à l'état reçu est typiquement granulaire équiaxe avec une taille moyenne d'environ 18 μm . La microstructure après laminage à 20% de réduction d'épaisseur est aussi à grains équiaxes avec la présence de quantités importantes de macles lenticulaires (voir flèches sur la Figure III.C.1.b).

Tableau III.C.1 : Valeurs de la taille moyenne des grains (d) et la microdureté (Hv) de l'alliage AZ31 a l'état reçu et laminé à chaud.

	Etat reçu	20%	50%
d (μm)	18.0	10.8	8.2
Hv	69.3	80.2	75.6

La microstructure de AZ31 après le laminage à chaud à 50 % réduction d'épaisseur présente une microstructure bimodale dans laquelle les petits grains sont apparus après un processus de recristallisation dynamique. Une microstructure très similaire a été rapportée par Abdessameud et al [1] pour un alliage AZ31 recristallisé dynamiquement après laminage à chaud à 450 °C à 20 % réduction d'épaisseur. Comme le montre le tableau III.C.2, la taille moyenne des grains a diminué de 18 à 8 μm après 50 % de réduction de l'épaisseur.

Le tableau III.C.1 présente l'évolution de la microdureté Vickers de AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 20 et 50 % de réduction d'épaisseur. La microdureté

augmente de 69 HV à l'état reçu à jusqu'à 80 Hv après 20 % de réduction d'épaisseur. L'amélioration de la dureté peut être attribuée à l'effet de l'écrouissage et l'affinement des grains. Cependant, La microdureté semble diminuer (75 HV) après le laminage à chaud à 50 % de réduction d'épaisseur. Cette diminution pourrait être attribuée à la complexité des mécanismes concurrentiels de production et d'annihilation des dislocations par phénomènes de restauration et recristallisation dynamique comme corroboré par l'évolution de la microstructure de la figure III.C.1.c.

III.B.2 Evolution des propriétés électrochimiques de l'alliage AZ31 après laminage à chaud

La figure III.C.2.a présente l'évolution du potentiel en circuit ouvert (OCP) dans une solution de NaCl 0.9 % de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 20 et 50 % de réduction d'épaisseur. Il peut être remarqué que les trois échantillons présentent la même évolution où le potentiel à circuit ouvert augmente rapidement et atteint un état stationnaire à -1.55 V après environ 360 sec d'immersion.

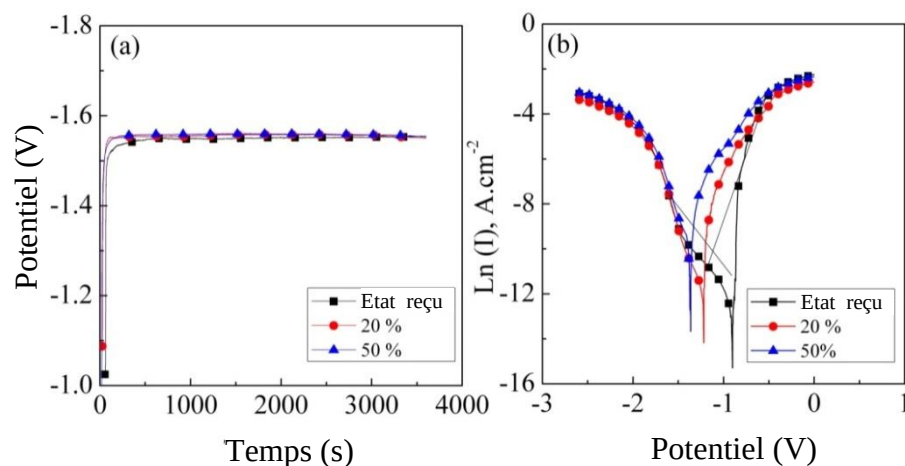


Figure III.C.2 : a) OCP et b) courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 20 et 50 % de réduction d'épaisseur dans une solution de NaCl 0.9 %.

L'état stable des courbes OCP indique que l'équilibre dynamique a été établi entre l'oxydation anodique et les réactions cathodiques (développement de l'activité de la corrosion et le dépôt de produits de corrosion sur la surface de l'alliage) [2]. Certains chercheurs ont signalé que les courbes OCP présentaient des fluctuations au cours des mesures pour les alliages à base de Mg immergés dans des solutions de NaCl[3-7]. Il a été suggéré de telles fluctuations étaient dues au fait qu'aucun équilibre n'était atteint à

l'interface électrode/solution [4] et qu'aucun film anticorrosion efficace et dense n'a été créé sur la surface [8, 9].

Les courbes de polarisation potentiodynamiques dans une solution de NaCl 0,9 % de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 20 et 50 % de réduction d'épaisseur sont présentées en Figure III.C.2.b. Les paramètres électrochimiques résultant des fits et de la corrélation des taux de corrosion sont consignées en tableau III.C.2. Les valeurs des potentiels de corrosion, (E_{corr}) et densité de courant de corrosion (I_{corr}) ont été déterminées par l'extrapolation des segments linéaires anodes et cathodes des courbes de Tafel.

Tableau III.C.2 : Paramètres électrochimiques obtenues des courbes de polarisation potentiodynamiques.

	E_{corr} (Volt)	I_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Taux de Corr. (mm/an)
Etat reçu	-0.88	4.20	2603.4	0.19
20%	-1.21	5.46	1055.4	0.28
50%	-1.36	49.30	398.1	2.34

Comme le montre la figure III.C.2.b, les courbes de polarisation pour les trois échantillons présentent des tendances très similaires où les branches anodiques et cathodiques ne sont pas symétriques. Cette similarité traduit une évolution identique de l'hydrogène dans la courbe de polarisation cathodique et la formation de Mg^{2+} en raison de la dissolution du Mg dans la courbe de polarisation anodique[10, 11].

Il peut être clairement observé dans le tableau III.C.2 que la résistance de polarisation (R_p) diminue avec l'augmentation de la réduction d'épaisseur et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) augmente avec la contrainte. En accord avec l'équation Stern-Geary, une meilleure résistance à la corrosion est obtenue lorsque I_{corr} est basse, selon l'équation [12] :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}} \quad (\text{III.C.1})$$

Où β_a et β_c sont respectivement, les pentes anodiques et cathodiques.

Comme on peut le remarquer dans le tableau III.C.2, le potentiel de corrosion E_{corr} de l'alliage AZ31 est déplacé vers une valeur négative avec l'augmentation du taux de réduction. Alors, l'alliage à l'état reçu est plus noble qu'après laminage à chaud.

Similairement, le taux de corrosion de l'alliage AZ31 laminé à chaud augmente beaucoup de 0.19 mm/an pour le AZ31 à l'état reçu alliage jusqu'à 2.34 mm/an après 50 % de réduction d'épaisseur. Cependant, il a été déclaré que les taux de corrosion estimés à partir de l'extrapolation de Tafel ne sont pas souvent en bon accord avec celles mesurées par les essais de perte de masse ou l'évolution d'hydrogène [13, 14]. En fait, la valeur de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation peuvent être d'ordres de grandeur beaucoup plus faibles [13, 14]. Il est intéressant de noter que ces valeurs se situent dans la gamme de données tabulées pour les alliages de Mg des séries AZ (voir tableau 2 dans [15]).

Atrens et al. [16] ont souligné l'importance des éléments d'impuretés tels que Fe, Ni, Cu, Co qui sont nuisibles au Mg pur et ses alliages. Ces auteurs ont indiqué que des taux de corrosion élevés peuvent se produire pour le Mg contenant l'un de ces éléments à une concentration au-dessus de leur limite de tolérance. Parmi ces éléments, le contenu en Fe est déterminant. Sa limite de tolérance est de ~ 180 ppm Fe) [16]. A partir du tableau II.1 (Voir le chapitre deux), il est évident que le contenu en Fe est bien au-dessus de la limite de tolérance et, par conséquent, peut conduire à l'accélération de la corrosion galvanique de la matrice Mg par la phase cubique centrée riche en Fe.

En outre, le taux de corrosion des alliages immergés dépend fortement de la durée des tests d'immersion. Par exemple, Wen *et al.* [17] ont établi une hiérarchie des taux de corrosion de quatre échantillons immergés dans un milieu m-SBF (SBF pour Simulated Body Fluid ou fluide corporel simulé) comme suit $AZ91D < AZ61 < AZ31 < \text{Mg pur}$ après immersion pendant 1 jour. Cet ordre a changé en $AZ91D < \text{Mg pur} < AZ61 < AZ31$ après immersion pendant 24 jours [17]. Les résultats présents indiquent que l'alliage AZ31 à l'état reçu a une meilleure résistance à la corrosion qu'à l'état déformé. Des résultats similaires ont été rapportés démontrant que la déformation et l'affinement des grains n'améliorent pas la résistance à la corrosion des alliages à base de Mg [18-21]. Cependant, Silva *et al.* [21] ont montré que le traitement de déformation plastique pourrait modifier le comportement à la corrosion. En particulier, la Torsion sous Haute Pression (HPT) a conduit à une corrosion générale comparativement à une corrosion localisée dans le Mg pur à l'état reçu et laminé à chaud [21]. Saikrishna et al. [20] ont signalé que la diminution de la résistance à la corrosion après déformation d'un alliage de Mg pourrait être attribuée à un effet de la texture cristallographique et de grandes variations dans la taille des grains qui ont abouti à la non-uniformité des intensités galvaniques. Cette suggestion cadre bien avec les microstructures observées

dans le travail présent. Une distribution uniforme de la taille des grains peut évidemment être remarquée dans la microstructure de l'alliage AZ31 à l'état reçu comme illustré en figure III.C.1.a. Alors qu'une distribution bimodale de la taille de grain avec une fraction élevée de macles peut être remarquée dans les échantillons laminés à chaud (Figure III.C.1.b-c). Ralston *et al.* [22] ont signalé que l'effet de l'affinement du grain sur la résistance à la corrosion dépend de la valeur des courants de corrosion. Lorsque le courant de corrosion était supérieur à 10^{-5} A.cm², l'affinement des grains peut mener à un substantiel taux de corrosion du matériau. Bien que, si le courant de corrosion était inférieur 10^{-5} A.cm², les joints des grains pourraient aider à développer une couche passive dans la surface des matériaux. Cela suggère que l'affinement des grains peut améliorer la résistance à la corrosion [22].

La figure III.C.3 montre les courbes de Nyquist après 1h d'immersion en OCP dans une solution NaCl 0.9 % de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud 20 et 50 % de réduction d'épaisseur. Les courbes pour les trois échantillons affichent une grande boucle capacitive à haute fréquence s'étendant jusqu'à une boucle inductive caractérisée par des données dans le deuxième quadrant dans la région de basses fréquences. Cette analogie signifie que les mécanismes de corrosion pour l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud sont similaires mais elles opèrent à des vitesses différentes. Habituellement, le domaine des hautes fréquences est utilisé pour détecter les défauts de surface, tandis que ceux des moyennes et faibles fréquences permettent de détecter les processus dans les produits de corrosion à l'interface métal/produits de corrosion [23]. En outre, la présence de boucle d'inductance est caractéristique du Mg et ses alliages et largement observée dans les courbes de Nyquist dans diverses solutions d'immersion [6, 10, 17, 24-28]. La boucle d'inductance suggère l'apparition de corrosion par piqûres et la dissolution de la pellicule de protection et destruction de la surface de l'échantillon [28]. D'autre part, elle a été attribuée à l'existence d'ions métastables de Mg^+ au cours de la dissolution de l'alliage à base de Mg [24] ou à la relaxation des espèces adsorbées en surface comme $Mg(OH)^+$ et $Mg(OH)_2$ [22].

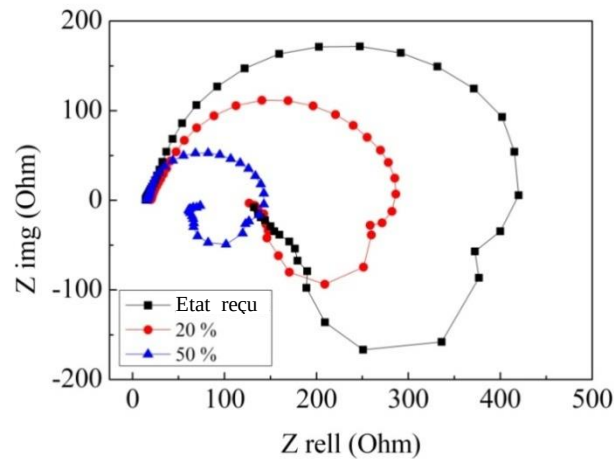


Figure III.C.3: Courbes de Nyquist dans la solution NaCl 0.9% de l'alliages AZ31 à l'état reçu et laminé a chaud à 20 et 50% de réduction d'épaisseur.

Il ressort clairement de la figure III.C.3 que les valeurs d'impédance diminuent avec la contrainte de déformation. De plus, le diamètre de la boucle capacitive qui représente la résistance de polarisation de l'échantillon, dans l'alliage AZ31 à l'état reçu était plus grand que celui de l'échantillon laminé à chaud, ce qui implique que le premier a une grande résistance à la corrosion. Ce résultat confirme le résultat obtenu à partir de courbes de polarisation potentiodynamique.

Afin d'analyser les mécanismes de corrosion dans les échantillons présents AZ31, le circuit équivalent correspondant et le fit des données de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont respectivement présentées en Figure 4 et tableau III.C.3.

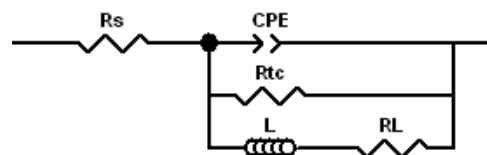


Figure III.C.4: Circuit électrique équivalent de l'alliage AZ31 a de l'alliages AZ31 à l'état reçu et laminé a chaud à 20 et 50% de réduction d'épaisseur après immersion dans la solution NaCl 0.9%.

Tableau III.C.3 : Paramètres électrochimiques obtenus des fits des courbes expérimentaux.

	$R_s (\Omega.cm^{-2})$	$CPE (F.cm^{-2})$		$R_{tc} (\Omega.cm^{-2})$	$L (H.cm^{-2})$	$R_L (\Omega.cm^{-2})$
		Y	n			
Etatreçu	14.5	$8.0 \cdot 10^{-5}$	0.813	453.8	179.4	186.6
20%	20.1	7.110^{-5}	0.825	280.9	197.2	192.6
50%	15.4	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.866	133.8	69.25	70.57

Dans le circuit équivalent, R_s est une résistance de solution de l'électrolyte entre les électrodes de référence et de travail. En fait, les valeurs R_s dépendent de la conductivité du milieu d'essai et de la géométrie des cellules employées et ne contribue pas aux processus d'électrode [5]. Le paramètre CPE (pour Constant Phase Element) représente la capacité, dans le domaine des hautes fréquences, des produits de corrosion formés sur la surface de l'alliage. Le CPE est défini par deux valeurs, Y et n . Si $n = 1$, Le CPE sera identique à un condensateur et si $n = 0$, il représente une résistance. Il est à noter que le CPE est généralement utilisé au lieu de la capacité en cas de la non-homogénéité de la surface de l'échantillon [29]. R_{tc} est la résistance de transfert de charge du processus de corrosion. L et R_L sont respectivement l'inductance et sa résistance.

Le tableau III.C.3 montre que la valeur de R_{tc} de l'alliage AZ31 à l'état reçu ($453.8 \Omega.cm^{-2}$) est plus élevée que ceux d'AZ31 après 20 % ($280.9 \Omega.cm^{-2}$) et 50 % de réduction d'épaisseur ($133.8 \Omega.cm^{-2}$). Ce résultat confirme que le film d'oxydation formé à la surface de l'alliage AZ31 à l'état reçu a une meilleure capacité à protéger l'échantillon contre la corrosion.

Le diamètre de la boucle inductive dépend de la taille et de l'intensité de la corrosion localisée à la surface de l'échantillon [30]. Il a été observé que les petites piqures de corrosion ont abouti à une forte boucle d'induction, plus la corrosion est fortement localisée, plus la boucle d'induction sont moins prononcées [30].

III.B.3 Morphologie et produit de la corrosion

La figure III.C.5 illustre les diffractogrammes de rayons X de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 50 % de réduction d'épaisseur après 3 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.9 %. Il peut être observé que l'alliage AZ31 à

l'état reçu ne présente que les pics caractéristiques de la matrice (Figure III.C.5.a). De petits pics apparaissent vers $2\theta = 18.6, 37.7$ et 68.7° dans les deux échantillons après 3 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,9 % et ont été attribués au composé hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ (Figure III.C.5(b-c)). Saikrishna et al. [20] ont constaté que la quantité de $Mg(OH)_2$ sur les échantillons AZ31 soudés par friction (FSP pour Friction StirProcessing) a été plus abondante par rapport aux échantillons non traités.

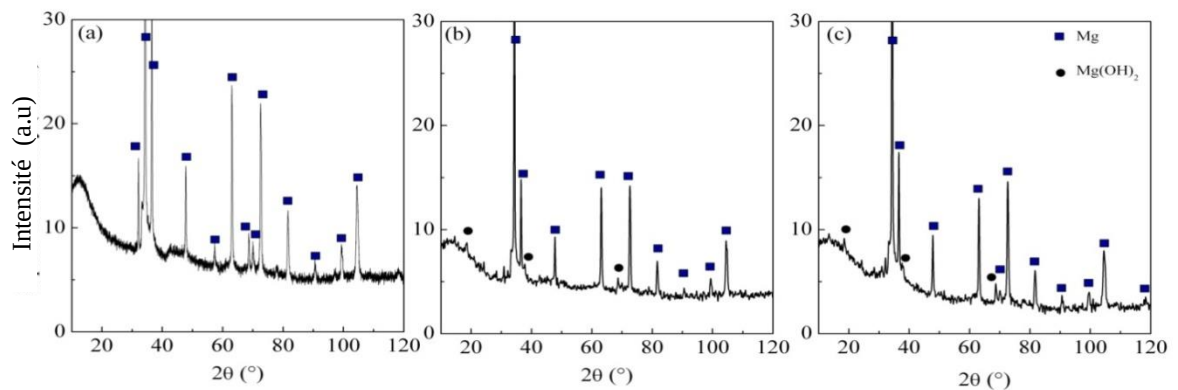
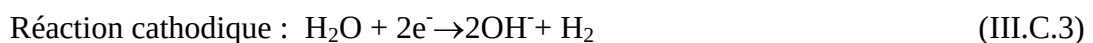


Figure III.C.5: Diffractogrammes de rayons X de l'alliage AZ31 à : a) l'état reçu, b) l'état reçu et immergé pendant 3 h dans la solution NaCl0.9% et c) laminé à chaud à 50% de réduction d'épaisseur et immergé pendant 3 h dans la solution NaCl0.9%.

Il bien connu que la réaction de corrosion des alliages Mg mènent à la formation du composé $Mg(OH)_2$ accompagnée d'une évolution d'hydrogène selon les équations [31] :



Toutefois, il a été signalé que le produit de corrosion sur la surface du Mg est multicouches et était composée d'une couche intérieure mince composé d'oxyde de magnésium (MgO) couverte du composé $Mg(OH)_2$ [32-35]. Au moment de l'hydratation, l'oxyde MgO forme des espèces solubles et pourrait se transformer progressivement en $Mg(OH)_2$ [33-35]. De plus, l'épaisseur de la couche de MgO diminue avec l'augmentation de la teneur en Al des alliages Mg-Al [36].

Pour une analyse plus approfondie des produits de corrosion, un spectre Raman a été acquis pour l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 50 % de

réduction d'épaisseur après le passage du test de potentiodynamiques comme indiqué à la Figure III.C.6. Deux pics pas très évidents peuvent être remarqués dans les deux échantillons autour de 440.5 et 3650.26 cm^{-1} . Un troisième avec une faible intensité peut être observé autour de 1643.9 cm^{-1} . D'après la littérature[37] les pics autour de 440.5 et 3650.26 cm^{-1} pourraient être attribués au composé $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Franchement, le pic observé vers 1643.9 cm^{-1} n'a pas pu être attribué à un possible produit de corrosion des alliages Mg tel que $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO ou MgCl_2 [38].

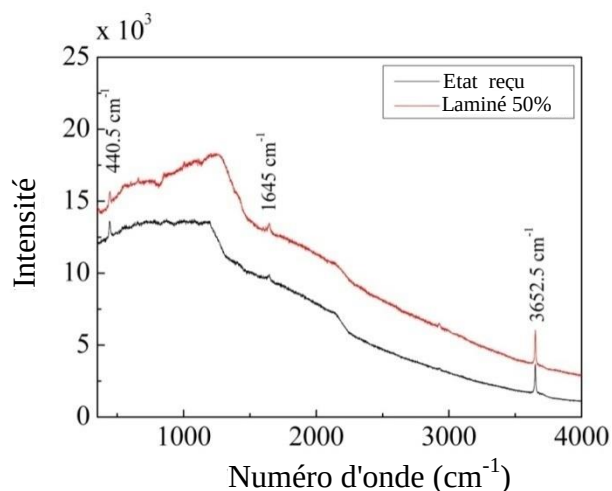


Figure III.C.6: Spectres de Raman de l'alliage AZ31 à l'état reçu et laminé à chaud à 50% de réduction d'épaisseur après le test électrochimique.

Pour analyser la morphologie de la corrosion, des micrographies optiques ont été prises à partir de la surface de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud à 50 % de réduction d'épaisseur, elles sont illustrées à la Figure III.C.7. Comme déjà observé par Atrens et al.[14], la corrosion est généralement sombre, état qui est attribué à l'augmentation de la rugosité de surface qui ne fournit plus une apparence réfléchissante du brillant métallique. Les macrographies de tous les échantillons montrent que la corrosion a commencé aux bords de l'échantillon et est inhomogène. La corrosion de tous les échantillons AZ31 révèle une morphologie typiquement filiforme ("Filiform-like") qui se propage dans tout l'échantillon avec l'augmentation du taux de réduction. En outre, il peut être remarqué que la corrosion par piqûres augmente avec la réduction d'épaisseur. Des morphologies similaires « Filiform-like » ont été rapportées dans de nombreux alliages de Mg [6, 30, 39]. Cette morphologie de la corrosion est associée à un scénario selon lequel l'anode et la cathode évoluent dynamiquement sur site [6, 40, 41].

De plus, Il a été signalé que l'initiation et la propagation de la corrosion filiforme sont liées à la texture cristallographique de l'échantillon et leur propagation est influencée par les changements d'orientation aux joints de grains et macles [30, 42]. La corrélation de la propagation et de la morphologie de la microstructure avec les produits de corrosion et la texture de l'alliage des échantillons est une activité de recherche intense en cours.

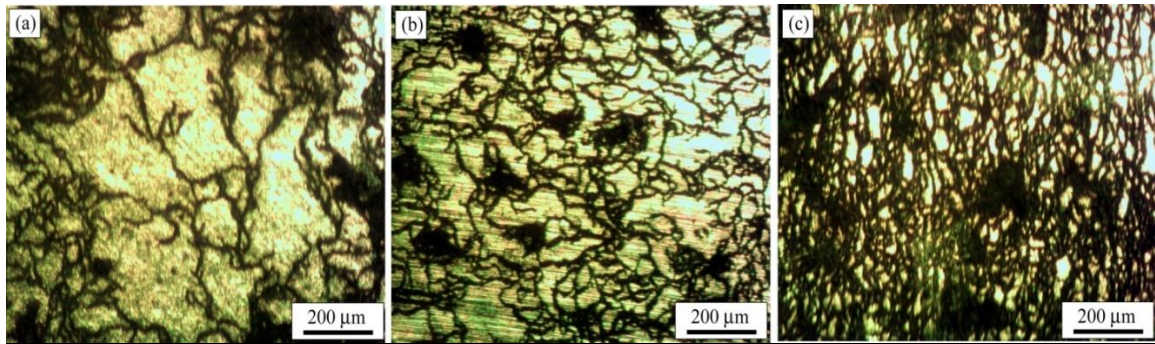


Figure III.C.7: Micrographies optiques de l'alliage AZ31 après 3h d'immersion dans la solution NaCl 0.9%: a) l'état reçu, b) laminé à 20% et c) laminé à 50% de réduction d'épaisseur.

III.B.4 les propriétés mécaniques de l'alliage

La figure III.C.8 montre les courbes contrainte-déformation vraies de l'alliage AZ31 à l'état reçu et laminé à chaud et après 3h d'immersion dans une solution de NaCl 0.9 %. Les propriétés mécaniques extraites des courbes pour tous les échantillons sont consignées dans le tableau III.C.4.

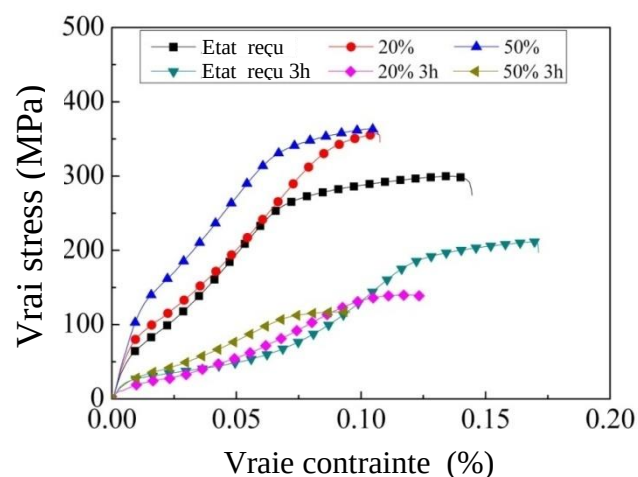


Figure III.C.8: Courbes de contrainte-déformation vraies de l'alliage AZ31 à l'état reçu et après laminage à chaud et après 3h d'immersion dans une solution de NaCl 0.9 %.

Comme on peut le remarquer avant le test d'immersion, la limite d'élasticité (TYS pour Tensile Yield Stress) et résistance à la traction (UTS pour Ultimate Tensile Stress) de l'alliage AZ31 augmentent avec l'épaisseur de réduction. En revanche, L'allongement à la rupture diminue de 14.4 % à 10.6 % après 50 % de réduction d'épaisseur. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déjà publiées pour Mg pur et alliages à base de Mg [43].

Tableau III.C.4 : Propriétés mécaniques des échantillons AZ31 obtenus du test de traction: limite d'élasticité (TYS), résistance à la traction (UTS) et allongement à la rupture (El).

Echantillon	TYS (MPa)	UTS (MPa)	El (%)
Etat reçu	94.2	299.6	14.4
Laminé à 20%	112.7	355.4	10.7
Laminé à 50%	161.1	363.2	10.6
Etat reçu corrodé 3h	32.9	211.5	17.1
Laminé a 20% corrodé 3h	26.3	139.6	12.3
Laminé a 50% corrodé 3h	39.1	116.3	9.5

Le test d'immersion pendant 3 h dans la solution NaCl 0.9 % cause une grande chute des valeurs TYS et UTS pour les trois échantillons. Cependant, Reddy *et al.* [44] ont signalé que le TYS d'un alliage AZ31 après soudage par friction malaxage et corrodé pendant 24h dans une solution NaCl 3.5 % a été légèrement plus élevé que le celui d'alliage AZ31 juste après déformation. Le tableau III.C.4 renseigne des résultats intéressants où l'allongement à la rupture augmente pour les échantillons corrodés par rapport à ceux non-corrodés. Sauf, après 50 % de réduction d'épaisseur, où les valeurs sont très proches (10.6 avant le test d'immersion vs 9.5% après le test). Apparemment, la corrosion de l'alliage AZ31 améliore la ductilité à température ambiante par rapport aux échantillons non corrodés.

Les présents résultats sont en accord avec ceux de nombreux travaux qui ont démontré la pertinence de l'exécution des essais de traction sur des alliages à base de Mg destinés à des applications biomédicales, afin de corréler les propriétés mécaniques avec les caractéristiques de corrosion principalement le taux de dégradation [44-46].

Conclusion

D'après les résultats de la présente enquête, à la suite des conclusions ont été tirées:

1. Le raffinement des grains jusqu'à 8 μm de l'alliage AZ31 a entraîné une résistance à la corrosion plus faible dans une solution de NaCl à 0.9%
2. Le taux de corrosion de l'alliage AZ31 augmente avec l'augmentation de la réduction d'épaisseur par laminage à chaud.
3. La distribution de la taille des grains et la microstructure uniforme sont des facteurs clés de la résistance à l'amélioration de la corrosion des alliages.
4. Les spectres XRD et Raman confirment la formation d'un film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ avec une structure filiforme à la surface de l'échantillon immergé dans une solution de NaCl à 0,9%.
5. Un essai de traction avant immersion a révélé que le TYS et l'UTS de l'alliage AZ31 augmentent avec l'augmentation de l'épaisseur de réduction. Cependant, le test d'immersion dans du NaCl à 0.9% pendant 3 h conduit à une forte baisse des propriétés mécaniques pour trois échantillons AZ31. Cependant, l'allongement à la rupture était plus élevé dans les échantillons corrodés que dans les autres. De toute évidence, la corrosion améliore la ductilité à température ambiante de l'alliage AZ31 après des tests d'immersion dans une solution de NaCl à 0.9%.

Références bibliographiques

- [1] S. Abdessameud, D. Bradai, Microstructure and Texture Evolution in Hot Rolled and Annealed Magnesium Alloy TRC AZ31, Canadian Metallurgical Quarterly, 48 (2009) 433-442.
- [2] N. Zidane, Y.A. Albrimi, A.A. Addi, R.A. Akbour, J. Douch, A. Nahle, M. Hamdani, Effect of Gadolinium Content on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloys in 1 wt.% NaCl Solution, Port. Electrochim. Acta Portugaliae Electrochimica Acta, 33 (2015) 289-304.
- [3] H. Xu, X. Zhang, K. Zhang, Y. Shi, J. Ren, Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg-Y alloy, Journal of Rare Earths, 34 (2016) 315-327.
- [4] Y. Xin, T. Hu, P.K.J.J.o.T.E.S. Chu, Influence of test solutions on in vitro studies of biomedical magnesium alloys, 157 (2010) C238-C243.

- [5] Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, W.J.C.S. Li, Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution, 47 (2005) 2816-2831.
- [6] C. Li, D. Xu, X.-B. Chen, B. Wang, R. Wu, E. Han, N.J.E.A. Birbilis, Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg-Li alloys, 260 (2018) 55-64.
- [7] J. Yang, J. Peng, E.A. Nyberg, F.-s.J.A.S.S. Pan, Effect of Ca addition on the corrosion behavior of Mg–Al–Mn alloy, 369 (2016) 92-100.
- [8] R.-Q. Hou, C.-Q. Ye, C.-D. Chen, S.-G. Dong, M.-Q. Lv, S. Zhang, J.-S. Pan, G.-L. Song, C.-J.J.A.M.S. Lin, Localized corrosion of binary Mg–Ca alloy in 0.9 wt% sodium chloride solution, 29 (2016) 46-57.
- [9] R.-C. Zeng, X.-T. Li, S.-Q. Li, F. Zhang, E.-H.J.S.r. Han, In vitro degradation of pure Mg in response to glucose, 5 (2015) 13026.
- [10] Y. Zhang, J. Li, J.J.J.o.A. Li, Compounds, Effects of calcium addition on phase characteristics and corrosion behaviors of Mg-2Zn-0.2 Mn-xCa in simulated body fluid, 728 (2017) 37-46.
- [11] J.-W. Chang, X. Guo, P. Fu, L. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 52 (2007) 3160-3167.
- [12] D.-J. Lin, F.-Y. Hung, M.-L. Yeh, H.-P. Lee, T.-S. Lui, Development of a novel micro-textured surface using duplex surface modification for biomedical Mg alloy applications, *Materials Letters*, 206 (2017).
- [13] Z. Shi, M. Liu, A. Atrens, Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation, 2010.
- [14] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion: Recent Developments in Mg Corrosion, 2015.
- [15] M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G.-L. Song, A.J.C.S. Atrens, Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys, 51 (2009) 602-619.
- [16] A. Atrens, G.-L. Song, F. Cao, Z. Shi, P.K. Bowen, Advances in Mg corrosion and research suggestions, *Journal of Magnesium and Alloys*, 1 (2013) 177-200.
- [17] Z. Wen, w. Changjun, C. Dai, F. Yang, Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid, 2009.

- [18] B.S.J. Bin, Y.T. Tan, K.S. Fong, M.J.J.P.e. Tan, Effect of severe plastic deformation and post-annealing on the mechanical properties and bio-corrosion rate of AZ31 magnesium alloy, 207 (2017) 1475-1480.
- [19] D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, J.J.C.S. Fan, Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution, 52 (2010) 481-490.
- [20] N. Saikrishna, G.P.K. Reddy, B. Munirathinam, B.R.J.J.o.m. Sunil, alloys, Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy, 4 (2016) 68-76.
- [21] C.L.P. Silva, A.C. Oliveira, C.G.F. Costa, R.B. Figueiredo, M. de Fátima Leite, M.M. Pereira, V.F.C. Lins, T.G. Langdon, Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium, Journal of Materials Science, 52 (2017) 5992-6003.
- [22] K. Ralston, N. Birbilis, C.J.S.M. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, 63 (2010) 1201-1204.
- [23] N. Dinodi, A.N.J.J.o.M. Shetty, Alloys, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of magnesium alloy ZE41 in a combined medium of chloride and sulphate, 1 (2013) 201-209.
- [24] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, E.-H.J.M.S. Han, E. C, Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, 29 (2009) 1039-1045.
- [25] M.B. Kannan, R.S.J.B. Raman, In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid, 29 (2008) 2306-2314.
- [26] J. Yang, J. Peng, E. Nyberg, F.-S. Pan, Effect of Ca Addition on the Corrosion Behavior of Mg–Al–Mn Alloy, Applied Surface Science, 369 (2016).
- [27] A.D. King, N. Birbilis, J.R.J.E.A. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, 121 (2014) 394-406.
- [28] H. Feng, S. Liu, Y. Du, T. Lei, R. Zeng, T.J.J.o.A. Yuan, Compounds, Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys, 695 (2017) 2330-2338.
- [29] S. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M.J.S. Saremi, C. Technology, Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid, 263 (2015) 54-60.

- [30] A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C. Mendis, K. Kainer, N.J.J.o.M. Hort, Alloys, Corrosion behavior of Mg–Gd–Zn based alloys in aqueous NaCl solution, 2 (2014) 245-256.
- [31] G.-L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33.
- [32] J. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K.J.C.s. Nisancioglu, A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium, 39 (1997) 1397-1414.
- [33] H. Yao, Y. Li, A.J.A.S.S. Wee, An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg, 158 (2000) 112-119.
- [34] M. Santamaria, F. di quarto, S. Zanna, P. Marcus, Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS), *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1314-1324.
- [35] M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens, P.J.C.S. Marcus, A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂, 51 (2009) 1115-1127.
- [36] G.L. Makar, Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys, *J. Electrochem. Soc. Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990) 414.
- [37] S. Soniya, V.M.J.I.J.S.R. Nair, Synthesis and characterization of nanostructured Mg (OH)₂ and MgO, 5 (2016) 197-203.
- [38] C.R. Weber, G. Knörnschild, L.F.J.J.o.t.B.C.S. Dick, The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy, 14 (2003) 584-593.
- [39] L. Yang, Y. Huang, Q. Peng, F. Feyerabend, K.U. Kainer, R. Willumeit, N.J.M.S. Hort, E. B, Mechanical and corrosion properties of binary Mg–Dy alloys for medical applications, 176 (2011) 1827-1834.
- [40] Z. Cano, M. Danaie, J. Kish, J. McDermid, G. Botton, G.J.C. Williams, Physical characterization of cathodically-activated corrosion filaments on magnesium alloy AZ31B, 71 (2015) 146-159.
- [41] Z. Cano, J. McDermid, J.J.J.o.T.E.S. Kish, Cathodic activity of corrosion filaments formed on Mg alloy AM30, 162 (2015) C732-C740.
- [42] P. Schmutz, V. Guillaumin, R. Lillard, J. Lillard, G.J.J.o.T.E.S. Frankel, Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium, 150 (2003) B99-B110.

- [43] T. Al-Samman, X. Li, Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 3809-3822.
- [44] G.P.K. Reddy, B.R. Sunil, B.J.M.T.P. Balakrishna, Joining of AZ31 Mg alloy sheets by friction stir welding and investigating corrosion initiated failure, 4 (2017) 6712-6717.
- [45] N. Li, Y.J.J.o.M.S. Zheng, Technology, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, 29 (2013) 489-502.
- [46] E. Zhang, D. Yin, L. Xu, L. Yang, K.J.M.S. Yang, E. C, Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application, 29 (2009) 987-993.

Partie D :

**Effets des éléments RE sur
la corrosion des alliages
Mg-RE**

III.D.1 Résultats

III.D.1.1 Microstructures initiales

La figure III.D.1 montre les micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés avec une résolution basse et haute des alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La. Le tableau III.D.1 résume les résultats de l'analyse EDS (en % en poids) en plusieurs positions (points 1-12) dans les microstructures des alliages Mg-RE brut de coulée. La microstructure de l'alliage Mg-0.3Ce présente une distribution bimodale de la taille des grains avec une moyenne de 70 μm . La micrographie MEB en figure III.D.1(b) montre que le Mg-0.3Ce contient de très petites particules circulaires situées à l'intérieur des grains et le long des joints de grains. Le tableau III.D.1 montre que ces particules (point 2) contiennent environ 9% de Ce et leur fraction volumique a été estimée à environ 8.5% à partir des micrographies MEB.

Les alliages Mg-0.41Dy et Mg-0.63Gd présentent une microstructure granulaire allongée presque similaires, avec une taille de grain d'environ 400 μm et la présence de secondes phases. Comme le montrent les flèches, les deux alliages contiennent des macles. La présence de macles est principalement due à la préparation mécanique des échantillons. Les phases secondaires ont été identifiées comme étant $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ (point 4) avec une petite fraction volumique de 0.4 % et Mg_{12}Gd (point 6) avec une fraction volumique de 3 %. La taille de la phase $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ semble être plus petite que celle de la phase Mg_{12}Gd et distribuée de façon homogène dans la microstructure de l'alliage Mg-0.41Dy. En revanche, la microstructure de l'alliage Mg-1.44Nd montre la présence de trois différents types de phases secondaires. Tout d'abord, les particules circulaires noires identifiées comme Mg_{12}Nd (point 8) et les secondes sont de petites particules blanches identifiées comme $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ (point 9). Le troisième type de particules ont la forme de bâtonnets allongés et contiennent environ 20 % de Nd (point 10) qui pourraient être identifiés comme Mg_{24}Nd . La dernière seconde phase n'a pas été signalée dans la littérature et pourrait se former lors du traitement de coulée. La fraction volumique de ces phases a été calculée pour se situer autour de 6%. L'alliage Mg-1.43La présente une microstructure totalement différente de celle des autres alliages Mg-RE où il se caractérise par une morphologie dendritique. Comme le montre la figure III.D.1(i), la deuxième phase identifiée comme Mg_{12}La phase (point 12) est située aux joints des grains et aux joints triples. Auparavant, sur la base de la mesure par diffraction des rayons X, cette deuxième phase était identifiée comme la phase $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ [1]. Cependant, l'analyse EDS (point 12) montre clairement que cette deuxième

phase est la phase $Mg_{12}La$. De toute évidence, l'alliage Mg-1.43La présente la fraction la plus élevée de phase secondaire avec une valeur de 40%.

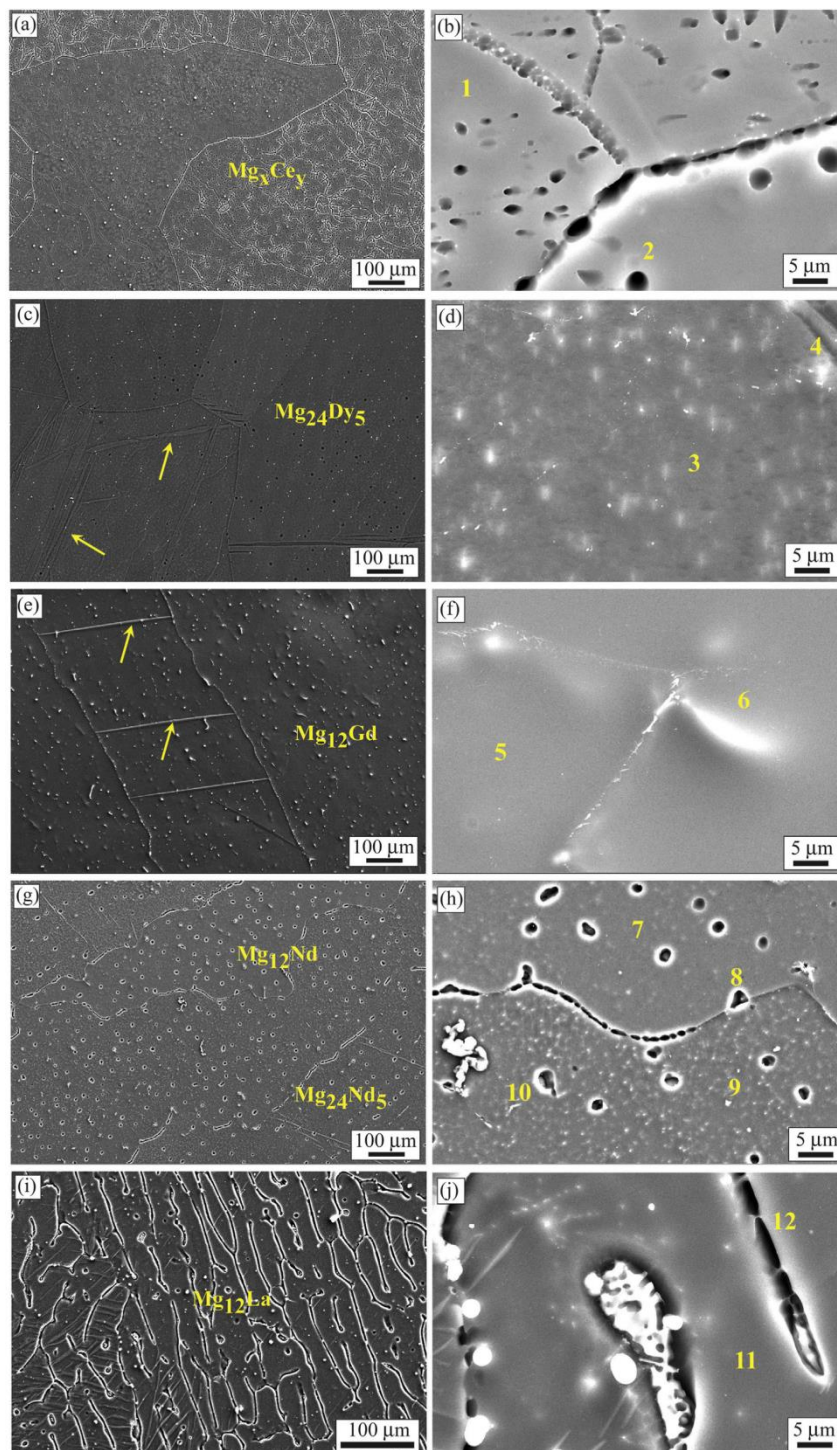


Figure III.D.17: Micrographies MEB de la microstructure initiale à basse et haute résolution des alliages: (a, b) Mg-0.3Ce, (c, d) Mg-0.41Dy, (e, f) Mg-0.63Gd, (g, h) Mg-1.44Nd et (i, j) Mg-1.43La.

Tableau III.D.1 : Analyse EDS en pourcentage de poids dans plusieurs positions des microstructures des alliages Mg-RE bruts de coulée (d'après la figure III.D.1)

Numérode position	Mg	Ce	Dy	Gd	Nd	La	Composition des phases
<u>Mg-0.3Ce</u>							
1	99.8	0.2	—	—	—	—	α -Mg
2	90.79	9.21	—	—	—	—	Mg _x Ce _y
<u>Mg-0.41Dy</u>							
3	99.45	—	0.55	—	—	—	α -Mg
4	43.48	—	56.52	—	—	—	Mg ₂₄ Dy ₅
<u>Mg-0.63Gd</u>							
5	99.19	—	—	0.81	—	—	α -Mg
6	66.7	—	—	33.3	—	—	Mg ₁₂ Gd
<u>Mg-1.44Nd</u>							
7	98.53	—	—	—	1.47	—	α -Mg
8	63.74	—	—	—	36.26	—	Mg ₁₂ Nd
9	56.36	—	—	—	43.64	—	Mg ₄₁ Nd ₅
10	80.48	—	—	—	19.59	—	Mg ₂₄ Nd
<u>Mg-1.43La</u>							
11	98.19	—	—	—	—	1.81	α -Mg
12	71.75	—	—	—	—	28.25	Mg ₁₂ La

III.D.1.2 Résultats des tests électrochimiques pour l'analyse de la corrosion

La figure III.D.2 montre les courbes de polarisation potentiodynamique après 2 h d'immersion dans une solution de NaCl 3.5 % pour les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La. Comme on peut le voir, tous les alliages présentent des tendances similaires où les branches anodiques et cathodiques ne sont pas symétriques. En général, les branches anodiques de la courbe de polarisation représentent la dissolution anodique du métal Mg, tandis que les branches cathodiques représentent la réaction cathodique d'évolution de l'hydrogène [2].

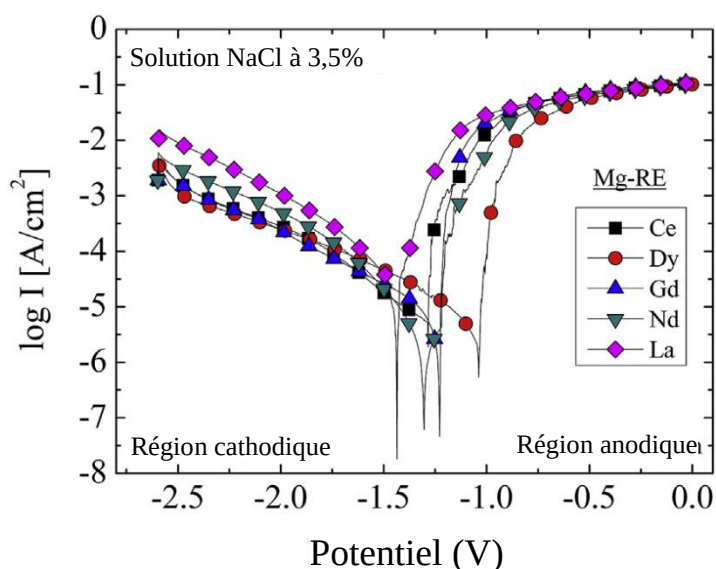


Figure III.D.18: Courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution de NaCl 3.5 % pour les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La.

La partie anodique de la courbe de polarisation coïncide pour tous les alliages. Dans la région cathodique, l'alliage Mg-1.43La semble avoir la densité de courant la plus élevée, suivi par l'alliage Mg-1.44Nd, tandis que les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy semblent avoir une densité de courant similaire. Ces résultats concordent bien avec le fait que le processus de corrosion dans les alliages à base de Mg est contrôlé cathodiquement [3]. Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) obtenues par l'ajustement des courbes sont reportées dans le tableau III.D.2. De plus, la résistance à la polarisation (R_p) des différents alliages de Mg-RE représentés dans le tableau III.D.2 a été calculée à partir d' I_{corr} selon l'équation Stern-Geary :

$$Rp = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)I_{corr}} \quad (III.D.1)$$

où β_a et β_c sont respectivement les pentes anodiques et cathodiques.

Comme le montre le tableau III.D.2, le potentiel de corrosion E_{corr} des alliages de Mg-RE est décalé vers une valeur négative dans l'ordre suivant : Mg-0.41Dy < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-1.44Nd < Mg-1.43La. La densité de courant de corrosion, I_{corr} des alliages Mg-RE augmente dans le même ordre que l' E_{corr} .

Tableau III.D.2: Paramètres électrochimiques déterminés après ajustement des courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Mg-RE dans une solution de NaCl 3.5%.

Alliage	E_{corr} (V)	I_{corr} (A.Ωm ²)	β_a (V)	β_c (V)	R_p (Ω.cm ²)
Mg-0.41Dy	-1.25	0.0096	0.15	-0.69	5.58
Mg-0.3Ce	-1.54	0.0138	0.22	-0.60	5.15
Mg-0.63Gd	-1.52	0.0120	0.18	-0.58	5.02
Mg-1.44Nd	-1.68	0.0215	0.37	-0.57	4.55
Mg-1.43La	-1.80	0.0420	0.48	-0.66	2.89

Les diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour les alliages Mg-RE dans une solution de NaCl 3.5% sont présentés à la figure III.D.3.

Pour plus de visibilité, le tracé de Nyquist de l'alliage Mg-1.43La est inséré en haut à droite avec une échelle réduite. Les courbes de Nyquist présentent trois formes différentes en fonction des éléments d'alliage RE, ce qui indique un mécanisme de corrosion différent dans chaque alliage Mg-RE.

- Premièrement, le diagramme de Nyquist de l'alliage Mg-0.41Dy montre deux boucles capacitives : une boucle capacitive située dans la région des hautes fréquences et la seconde boucle située dans la région des moyennes fréquences.
- Deuxièmement, les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd ont une forme similaire avec deux boucles capacitives dans la région des hautes et moyennes fréquences, respectivement, et une boucle inductive dans la région des basses fréquences.

- Troisièmement, le diagramme de Nyquist de l'alliage Mg-1.43La présente une boucle capacitive dans la région des hautes fréquences et deux boucles inductives dans les régions des basses et moyennes fréquences.

Cependant, il semble que l'alliage Mg-1.43La puisse présenter une très petite boucle presque indiscernable dans la région des hautes fréquences. Une boucle capacitive aussi petite a déjà été signalée pour plusieurs alliages à base de Mg [4, 5]. La disparition de la boucle capacitive peut être attribuée au taux de corrosion élevé de l'alliage Mg-1.43La avec de petits produits de corrosion à la surface de l'échantillon.

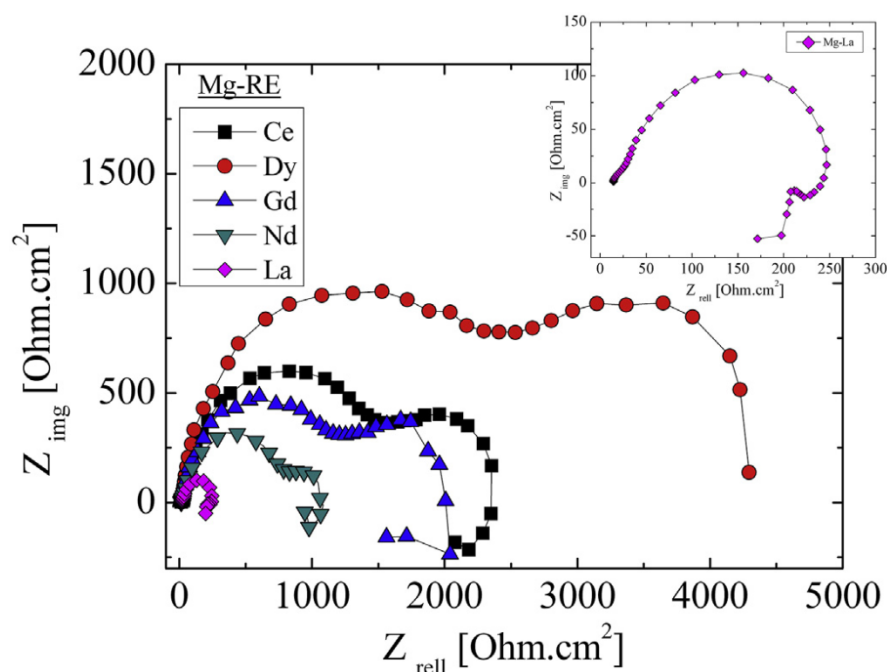


Figure III.D.19: Courbes de Nyquist pour les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La après 2 h d'immersion dans la solution NaCl 3.5 %.

Ainsi, la boucle capacitive observée dans la région des hautes fréquences résulte à la fois d'une réaction de transfert de charge entre l'interface métallique et la solution et de la formation d'une double couche [6]. La boucle capacitive observée à moyenne fréquence a été attribuée à la croissance de la couche de produits de corrosion et à sa résistance. Il a été suggéré que la boucle capacitive à moyenne fréquence représente la combinaison de la pseudo résistance et de la capacité du processus de formation et de dissolution du film [7]. La boucle inductive suggère l'apparition d'une corrosion par piqûres, la dissolution du film protecteur, l'apparition de processus de relaxation des espèces adsorbées telles que les $\text{Mg}(\text{OH})^{\text{ads}}$ et l'existence d'ions Mg^+ métastables lors de

la dissolution d'un alliage à base de Mg [8]. En fait, la présence de la boucle inductive est fréquemment observée dans les courbes Nyquist de divers alliages à base de Mg [9].

Comme le montre la figure III.D.3, le diamètre des deux boucles capacitives de l'alliage Mg-0.41Dy est plus élevé par rapport aux autres alliages Mg-RE, ce qui indique une meilleure résistance à la corrosion de l'alliage Mg-0.41Dy. On peut également voir que le diamètre des boucles capacitives se rétrécit avec les éléments RE comme : Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd, Mg- 1.44Nd et puis Mg-1.43La, ce qui reflète l'hétérogénéité des produits de corrosion et leur moindre effet protectif.

Les circuits électriques équivalents correspondants et les données ajustées des courbes de Nyquist sont présentés respectivement dans la figure III.D.4 et le tableau III.D.3. L'utilisation d'un circuit équivalent simulé peut généralement aider à expliquer le processus général de corrosion. R_s , R_{ct} , R_f et R_L sont respectivement la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge, la résistance du film et la résistance de l'inductance. CPE_{dl} et CPE_f sont des éléments de constante de phase représentant la capacité dans la région des hautes et moyennes fréquences, respectivement. Le CPE est défini par deux valeurs, Y et n , et est généralement utilisé à la place de la capacité en cas de non-homogénéité de la surface de l'échantillon [10]. Si $n=1$, le CPE sera identique à un condensateur.

Tous les alliages de Mg-RE ont presque la même valeur de R_s , ce qui démontre que les éléments d'alliage de RE ont un comportement similaire au contact de la solution NaCl 3.5%. Néanmoins, la valeur de R_s est plus sensible à la concentration des ions Cl^- [11].

La valeur Y_{dl} de la capacité à double couche se situe généralement dans la plage de 50-100 $\mu F.cm^2$ [12]. Il est intéressant de noter que les valeurs Y_{dl} des alliages Mg-RE actuels sont inférieures à celles de la littérature et varient légèrement en fonction des éléments d'alliage RE. En général, la capacité de la double couche augmente avec la diminution de la surface du film protecteur [13]. De plus, les valeurs de n_{dl} ne sont pas loin de l'unité, ce qui indique que la boucle capacitive est bien définie, sauf dans le cas de l'alliage Mg-1,43La où $n_{dl}= 0.79$.

La valeur de résistance R_{ct} indique la vitesse de dissolution du métal Mg. Plus la vitesse de corrosion est faible plus la valeur R_{ct} est élevée. D'après les données, la valeur R_{ct} augmente dans l'ordre Mg-1.43La < Mg-1.44Nd < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-0.41Dy, ce qui indique que la vitesse de corrosion est plus faible dans l'alliage Mg-0.41Dy et plus élevée dans l'alliage Mg-1.43La.

Les valeurs Y_f de la capacité du produit de corrosion ont été trouvées beaucoup plus élevées que celles de Y_{dl} (capacité de la double couche), sauf pour l'alliage Mg-1.43La qui est du même ordre de grandeur ($Y_{dl} = 5.16 \times 10^5$ vs. $Y_f = 2.38 \times 10^5$ F.cm²). Ceci est en bon accord avec l'hypothèse selon laquelle la surface couverte par le produit de corrosion est grande par rapport à la surface libre [12].

L'inductance dans le circuit équivalent des alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd présentent des valeurs élevées (dans la gamme de 5586-15876 H.cm²) tandis que la valeur dans le cas de l'alliage Mg-1.43La diminue considérablement (76.76 H cm²). Il a été signalé qu'une valeur élevée de l'inductance indique une corrosion relativement uniforme à la surface de l'échantillon[14].

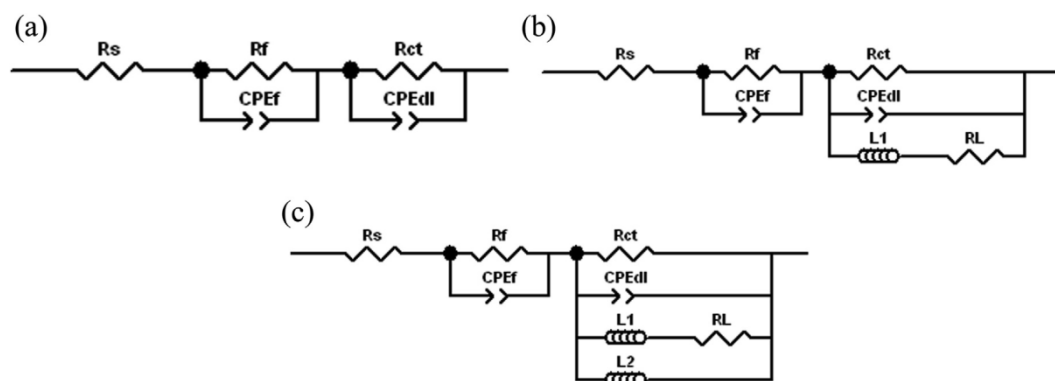


Figure III.D.20: Circuits électriques équivalents des alliages de Mg-RE immergés dans une solution de NaCl 3.5 % : a) Mg-0.41Dy, b) Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd et c) Mg-1.43La.

Tableau III.D.3: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des ajustements des données expérimentales de l'EIS des alliages Mg-RE dans la solution NaCl 3.5%.

Alliage	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE_{dl}(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$		R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE_f(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$		L_1 (H.cm ²)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L_2 (H.cm ²)
			$Y \cdot 10^{-5}$	n		$Y \cdot 10^{-5}$	n			
Mg-0.41Dy	15.06	2400	2.6	0.85	3568	85	0.85	—	—	—
Mg-0.3Ce	12.79	1203	2.64	0.91	2749	118	0.47	15876	1069	—
Mg-0.63Gd	13.24	986	2.84	0.88	1993	130	0.53	10228	844	—
Mg-1.44Nd	12.39	611	3.47	0.89	769.9	160	0.42	5586	482.8	—
Mg-1.43La	13.67	13.28	5.16	0.79	429.1	2.38	0.84	131	1400	12968

III.D.1.3 Morphologie des produits de corrosion

D'après les test électrochimiques, les alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La présentent respectivement la meilleure et la pire résistance à la corrosion. La caractérisation de la morphologie de la corrosion sera considérée pour ces deux alliages.

La figure III.D.5 montre les photographies de la surface des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La après 2 h et 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 3.5 %. Comme on peut le voir, la surface de l'alliage Mg-0.41Dy a été légèrement affectée par la prolongation de la durée d'immersion. De petites taches grises sont apparues à la surface de l'alliage Mg-0.41Dy après 24 heures d'immersion. Pendant ce temps, la surface du Mg-1.43La présente une corrosion sévère après 24 heures d'immersion. Au début (après 2 h d'immersion) la corrosion a commencé sur les bords de l'échantillon (zone de couleur grise) par la présence de petites taches blanches sur la surface de l'échantillon de Mg-1.43La et avec le temps une surface rugueuse dense formée par une couche gris-blanc se développe jusqu'à 24 h d'immersion.

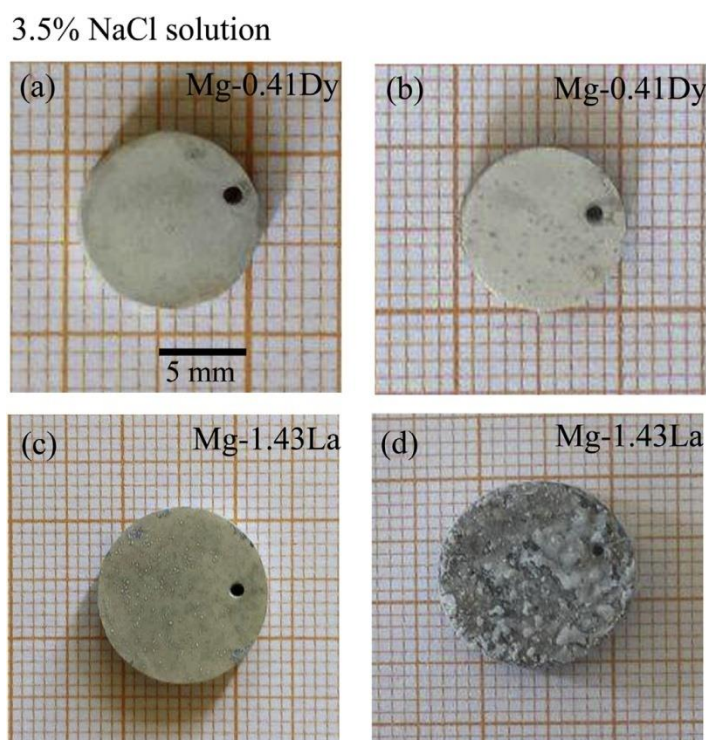


Figure III.D.21: Photographies de la surface des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5 % : (a, c) 2h et (b, d) 24 h.

La figure III.D.6 montre les surfaces dans la section transversale des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La obtenus par microscopie optique après immersion pendant 24h

dans une solution de NaCl à 3.5%. On peut constater que la morphologie de la couche de corrosion de l'alliage Mg-0.41Dy est fine et uniforme. En revanche, la surface corrodée de l'alliage Mg-1.43La est très épaisse et présente plusieurs sites de corrosion localisés, comme le montrent les flèches.

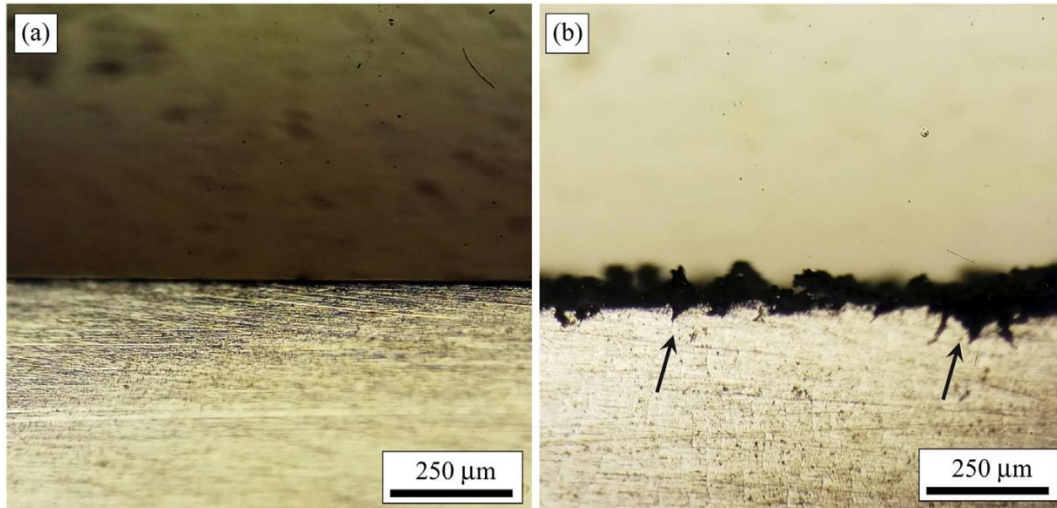


Figure III.D.22 : Photographies en coupe obtenues par microscopie optique des alliages après immersion pendant 24 h dans la solution NaCl 3.5 % : (a) Mg-0.41Dy et (b) Mg-1.43La.

Les micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés présentées aux figures III.D.7 et III.D.8 à basse et haute résolution montrent les morphologies de corrosion microscopiques, respectivement, des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.44La après 2 h et 24 h d'immersion dans la solution NaCl 3.5 %.

La figure III.D.7(a) montre que la morphologie de la surface de l'alliage Mg-0.41Dy après 2h d'immersion est uniforme et lisse et que quelques fissures peuvent être remarquées à la surface de l'alliage après 24h d'immersion (figure III.D.7(c)). La présence de fissures est due à la déshydratation du produit de corrosion. L'augmentation de la résolution des images MEB des surfaces corrodées, comme le montrent les figures III.D.7(b) et (d), indique que l'alliage présente une morphologie de corrosion typique en forme d'aiguille. Il n'existe aucune différence significative dans la morphologie de la surface de l'alliage Mg-0.41Dy après 24 h d'immersion, sauf que l'aiguille s'est épaissie. Il a été suggéré que les petites particules denses en forme d'aiguille sont les plus protectrices[15].

La morphologie de la corrosion de l'alliage Mg-1.43La après immersion pendant 2h est relativement similaire à celle de l'alliage Mg-0.41Dy. La figure III.D.8(a) montre que la phase $Mg_{12}La$ est visible le long des joints de grains (indiquées par des flèches), principalement en raison de l'effet d'attaque de la solution NaCl 3.5 %. Cette observation peut indiquer que l'alliage Mg-1.43La est corrodé par un type de corrosion intergranulaire. En outre, la fraction volumique de la phase $Mg_{12}La$ semble diminuer après une immersion de 2 h. La phase $Mg_{12}La$ semble être couverte par les mêmes particules en forme d'aiguilles que la matrice Mg (ligne en pointillés dans la figure III.D.8(b)). Les particules en forme d'aiguille sont plus grandes et moins compactes que celles de la matrice Mg. La surface de l'alliage Mg-1.43La après immersion pendant 24 h est recouverte d'un film épais et irrégulier de produits de corrosion qui est complètement différent de l'alliage Mg-0.41Dy.

Les figures III.D.7 et III.D.8 montrent également la présence de quelques agglomérations formées à la surface des deux alliages ayant une morphologie de type « champignon ». On peut observer que ces agglomérations sont plus grandes dans l'alliage Mg-1.43La. Néanmoins, ces agglomérations ont disparu dans l'alliage Mg-1.43La après 24h d'immersion probablement due à la corrosion sévère de sa surface (Figures III.D.8(c) et III.D.8(d)).

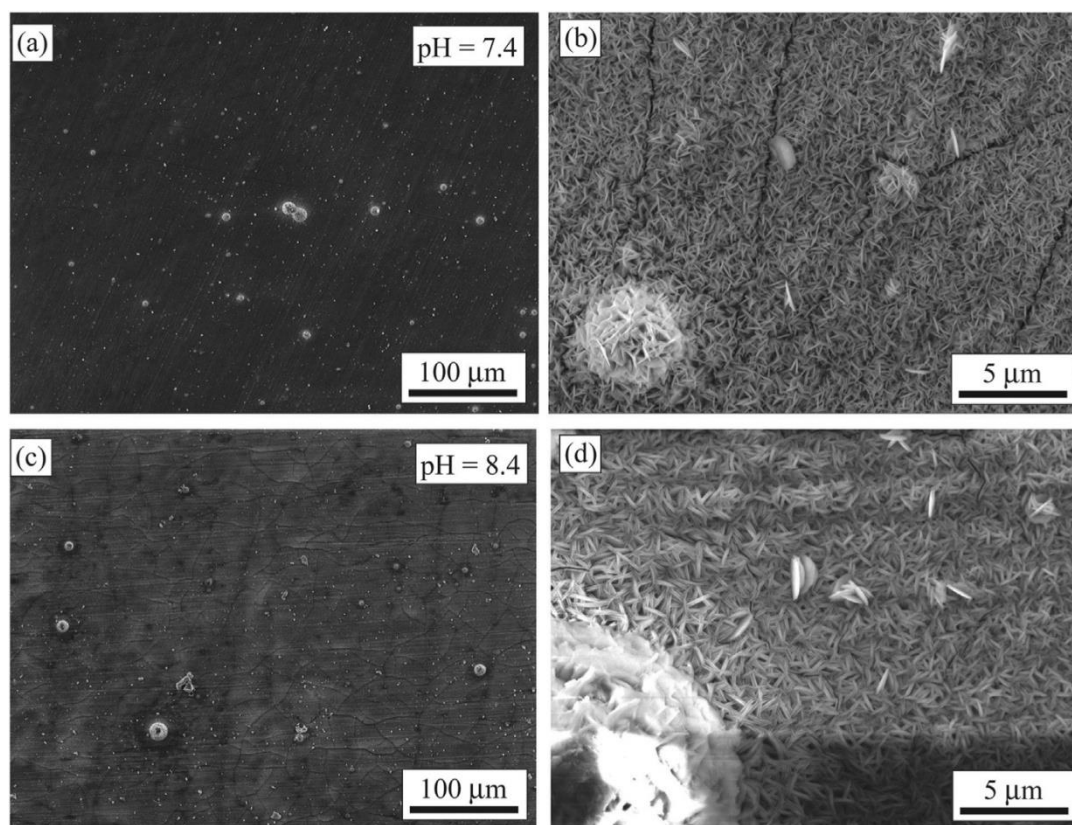


Figure III.D.23 : Micrographies SEM montrant les morphologies de corrosion de l'alliage Mg-0.41Dy après immersion dans la solution NaCl 3.5% pour: (a, b) 2 h and (c, d) 24 h.

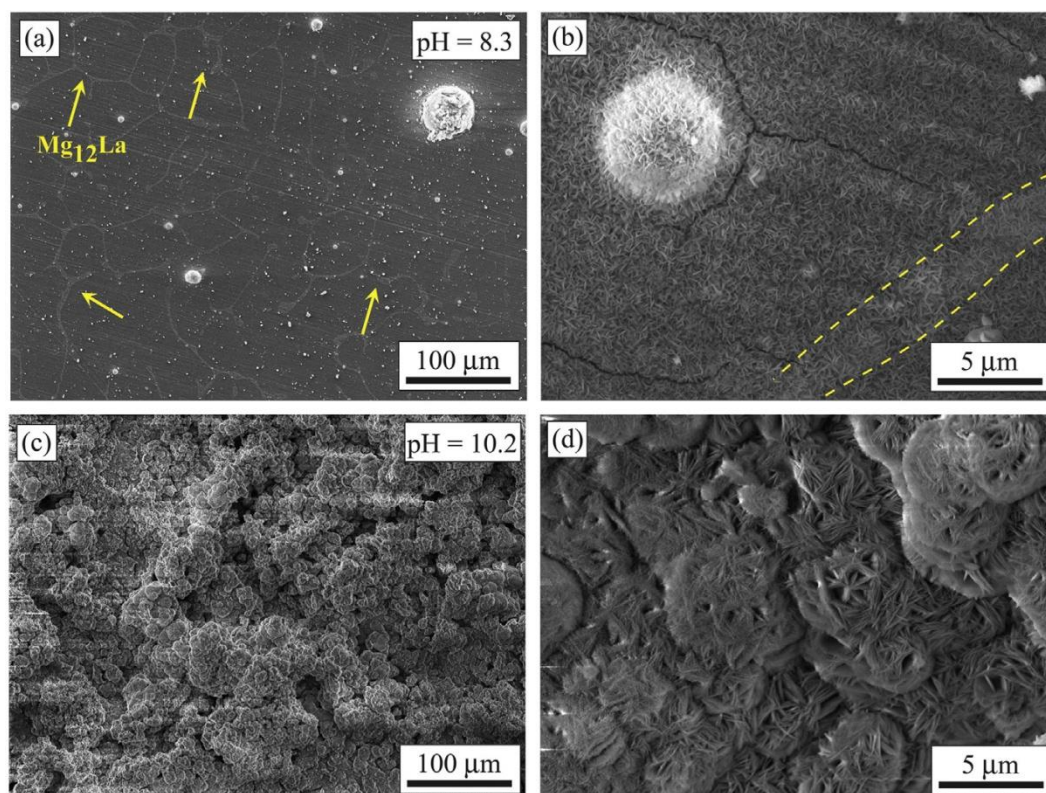


Figure III.D.24 : Micrographies SEM montrant les morphologies de corrosion de l'alliage Mg-1.43La après immersion dans la solution NaCl 3.5% pour: (a, b) 2 h and (c, d) 24 h.

Un gros plan est présenté en figure III.D.9 montrant la micrographie de ces morphologies type « champignons » à la surface de l'alliage Mg-0.41Dy après une immersion de 24 h. L'analyse EDS correspondante aux points 1, 2 et 3 est présentée dans le tableau III.D.4. Il est évident que ces agglomérations (point 1) et autour d'elles (point 2) contiennent une fraction élevée de Cl. La surface du point 3 a révélé la présence de composé d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, qui est un produit de corrosion typique largement trouvé dans les alliages à base de Mg dans les solutions aqueuses[16].

L'évolution de la valeur du pH en fonction du temps d'immersion des deux alliages, illustrée dans la partie supérieure droite de la figure III.D.7 (a, c) et de la figure III.D.8 (a, c), indique clairement que le processus de corrosion dans les alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La est totalement différent. Il est à noter que la valeur initiale du pH de la solution NaCl 3.5 % a été évaluée à 6.55. La valeur du pH de l'alliage Mg-0.41Dy augmente légèrement après une immersion de 2 h, puis atteint une valeur de 8.4 après

24 h d'immersion. En revanche, la valeur du pH de l'alliage Mg-1.43La augmente rapidement pour atteindre 10.3 après une immersion de 24 h.

Tableau III.D.4 : Résultats d'analyse EDS en plusieurs endroits de la microstructure de l'alliage Mg-0.41Dy après 24 h d'immersion (d'après la figure III.D.9).

Position	O (% en pds)	Mg (% en pds)	Cl (% en pds)
1	48.13	35.10	16.77
2	45.21	40.59	14.20
3	47.01	50.03	2.95

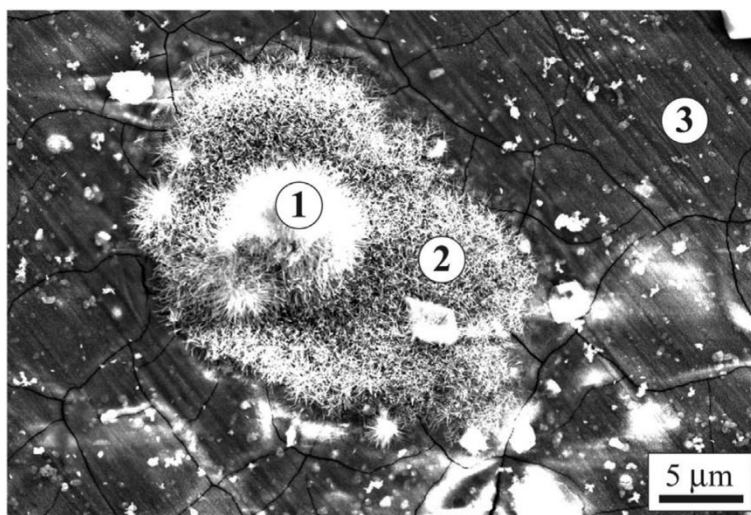


Figure III.D.25 : Micrographie MEB montrant une agglomération en forme de « champignons » à la surface de l'alliage Mg-0.41Dy après une immersion de 24 h dans une solution de NaCl 3.5 %.

Pour obtenir des informations plus détaillées sur la composition des produits de corrosion, des analyses XPS et DRX ont été effectuées pour les alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La après 2 h et 24 h d'immersion dans la solution NaCl 3.5% (figures III.D.10 et III.D.11). Le tableau III.D.5 présente la composition élémentaire (en pourcentage atomique) des produits de corrosion dans les deux alliages en fonction du temps d'immersion déterminés des spectres XPS. Les spectres XPS pour tous les échantillons ont révélé la présence de Mg, O, C et Cl à la surface.

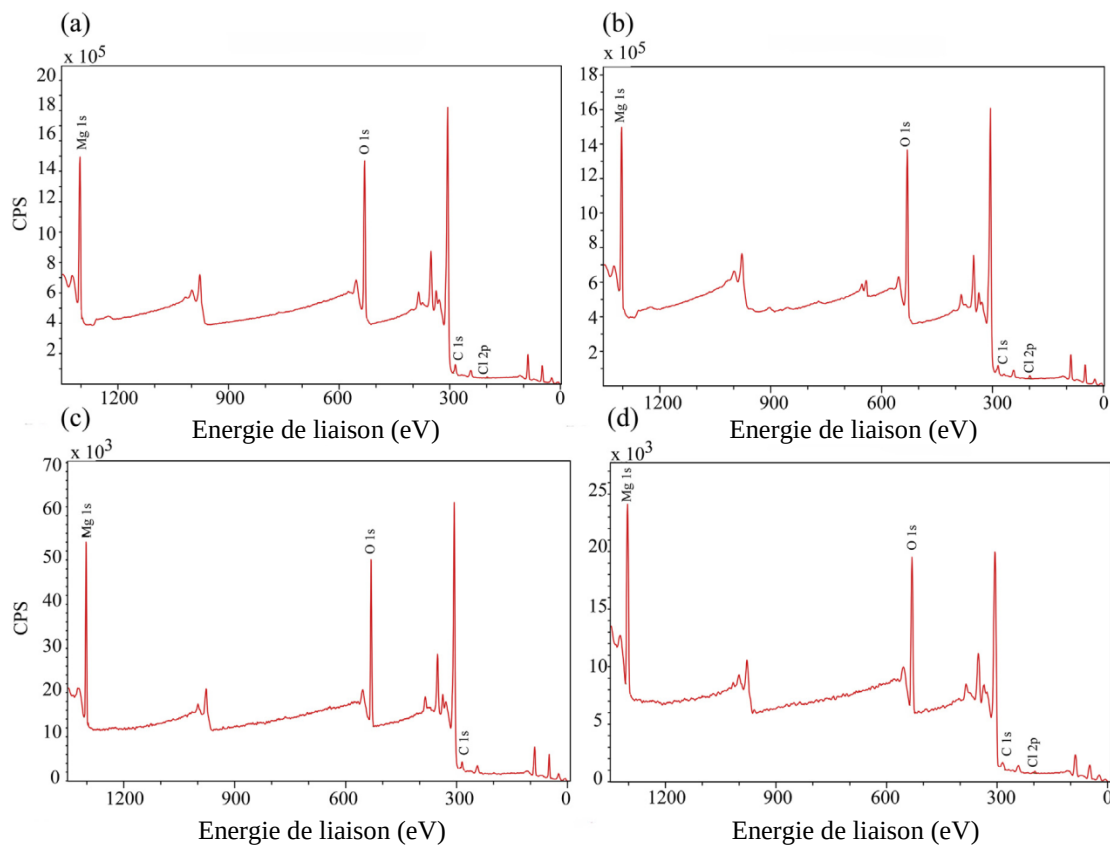


Figure III.D.26 : Spectres XPS après implantation Ar de 120 s pour les alliages Mg-0.41Dy (a, b) et Mg-1.43La (c, d) après immersion dans la solution de NaCl 3.5% pendant 2 et 24 h.

Ainsi, la couche de corrosion externe est principalement constituée de MgCO_3 et de MgO/Mg(OH)_2 avec un certain enrichissement de Cl qui est causé soit par la solution NaCl 3.5 % (Cl restant) ou par le MgCl_2 comme produit de réaction. Les concentrations des différents éléments semblent être stables avec un temps d'immersion croissant pour les deux alliages comme indiqué dans Tableau III.D.5. En revanche, on ne trouve ni Dy ni La sur les couches extérieures des surfaces corrodées. Tout d'abord, cela peut être attribué à la faible concentration de l'élément d'alliage dans la matrice de Mg (0.41% Dy et 1.43% La). De plus, il se pourrait que le produit de corrosion constitué de Dy de La ne soit pas présent dans la surface extérieure (3-5 nm), ce qui est la limite d'investigation de la méthode XPS.

Tableau III.D.5: Composition élémentaire (en pourcentage atomique) des produits de corrosion obtenues des spectes XPS dans les deux alliages en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5 %.

Échantillon	Mg (at. %)	O (at. %)	C (at. %)	Cl (at. %)
<u>Mg-0.41Dy</u>				
2 h d'immersion	22.16	65.35	12.11	0.38
24 h d'immersion	21.46	65.08	11.00	1.14
<u>Mg-1.43La</u>				
2 h d'immersion	20.36	65.8	13.57	—
24 h d'immersion	23.62	65.74	9.78	0.86

La figure III.D.11 montre les diffractogrammes des rayons X du matériau à l'état brut de coulée ainsi qu'après immersion pendant 2 heures et 24 heures dans la solution NaCl 3.5% des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La. Les diffractogrammes des rayons X des deux alliages bruts confirment la présence des phases $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ et Mg_{12}La , comme l'a déjà démontré l'analyse SEM-EDS de la figure III.D.1. L'immersion dans la solution NaCl 3.5 % pendant 2h entraîne le développement de nouveaux pics identifiés comme appartenant au produit de corrosion $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les deux alliages. Contrairement à l'alliage Mg-1.43La, la deuxième phase n'a pas été détectée dans l'alliage Mg-0.41Dy. Cette différence pourrait être attribuée à la couverture totale de la surface de l'alliage Mg-0.1Dy par le produit de la corrosion. Une caractéristique intéressante peut être observée après une immersion de 24 h. Outre la présence du produit de corrosion $\text{Mg}(\text{OH})_2$, un nouvel oxyde Dy_2O_3 s'est formé sur la surface de l'alliage Mg-0.41Dy. Pendant ce temps, le diffractogramme de l'alliage Mg-1.43La montre la disparition de la matrice Mg et l'apparition de petits pics appartenant à la phase MgCl_2 .

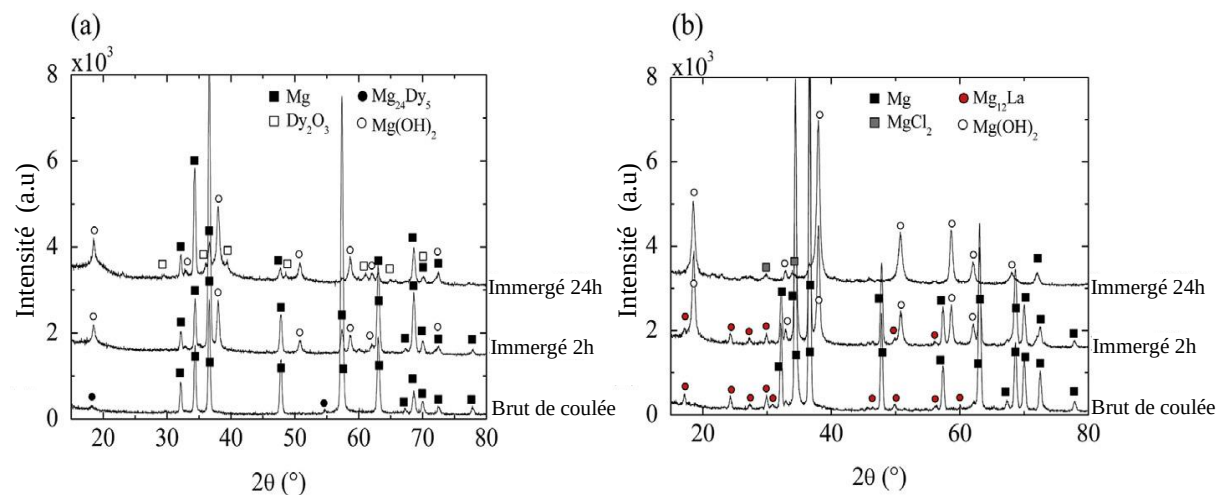
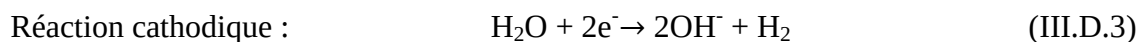
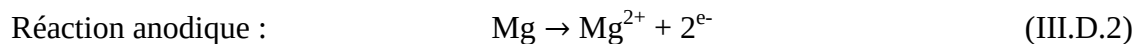


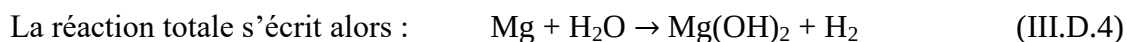
Figure III.D.27 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons à l'état brut de coulée et immergés dans la solution NaCl 3.5% pendant 2 et 24 h : a) l'alliage Mg-0,41Dy et b) Mg-1.43La.

III.D.2 Discussion

La cinétique du processus de corrosion dans divers alliages à base de Mg en solution aqueuse est généralement exprimée par les équations suivantes [16] :



La réaction de corrosion conduit à la formation de Mg(OH)_2 accompagnée d'une évolution de l'hydrogène :



On s'attendait à ce que les alliages de Mg contenant des éléments RE aient un comportement à la corrosion similaire; cependant, les mesures électrochimiques présentées sur les figures III.D.2 et III.D.3 montrent clairement que les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La présentent une réponse en vitesse relativement différente de la cinétique cathodique et un mécanisme de corrosion également différent.

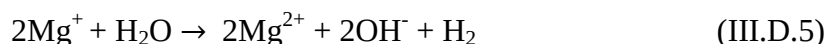
La vitesse de corrosion des alliages binaires Mg-Y et Mg-Nd dans une solution similaire de NaCl 0.1 M (pH ~6,1) s'est également avérée totalement différente [17, 18]. Les résultats actuels indiquent que l'alliage Mg-0.41Dy a la meilleure résistance à la corrosion (5.58 Ohm.cm^2) et l'alliage Mg-1.43La la plus faible (2.89 Ohm.cm^2). Il est intéressant de noter que l'alliage Mg-0.41Dy est plus noble (c'est-à-dire un décalage de

E_{corr} vers la valeur 0) comparé à plusieurs alliages à base de Mg tels que Mg-Al-Mn[19], AZ31[19, 20], AZ91[21] et Mg pur immergé dans une solution NaCl 3.5 % [22].

Les études électrochimiques ont montré que les alliages Mg-RE présentent trois mécanismes de corrosion différents :

- 1) La présence de seulement deux boucles capacitives dans l'alliage Mg-0.41Dy correspond à un mécanisme de corrosion uniforme, c'est-à-dire que la surface de l'alliage est entièrement recouverte par le film de produit de corrosion. Ceci est confirmé par la très bonne surface de corrosion de l'alliage Mg-0.41Dy même après une immersion de 24 h dans la solution NaCl 3.5% (figures III.D.5 et III.D.6), sauf peut-être la présence de quelques agglomérations en forme de « champignons » (Figure III.D.8). Cependant, ces agglomérations ne provoquent pas de corrosion par piqûres car aucune boucle inductive n'a été observée dans la courbe de Nyquist de cet alliage.
- 2) Le second mécanisme de corrosion est caractérisé par l'apparition de la boucle inductive dans les courbes de Nyquist des alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd. Elle indique un mécanisme de corrosion hétérogène [14]. La similitude des formes des tracés de Nyquist pour les alliages Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd suggère que les éléments Ce, Gd et Nd n'ont aucun effet sur le mécanisme de formation mais affectent considérablement les propriétés des produits de corrosion. Comme le montre le tableau III.D.3, la résistance à la corrosion du produit de protection R_f a été estimée à $2749 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans l'alliage Mg-0.3Ce et diminue jusqu'à 1993 et $769,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement dans les alliages Mg-0.63Gd et Mg-1.44Nd,. En outre, la diminution de la valeur de l'inductance par rapport au Ce ($15876 \text{ H} \cdot \text{cm}^2$), au Gd ($10228 \text{ H} \cdot \text{cm}^2$) et au Nd ($5586 \text{ H} \cdot \text{cm}^2$) indique que le Nd souffre davantage de la corrosion par piqûres que le Ce et le Gd.
- 3) Le troisième mécanisme de corrosion détecté dans l'alliage Mg-1.43La et qui présente deux boucles inductives indiquant de graves attaques de corrosion (comme le montre les morphologies des figures III.D.5, III.D.6 et III.D.8) ou la corrosion micro-galvanique. La présence de deux boucles inductives ont déjà été signalées pour les alliages à base de Mg [23, 24]. La présence de la deuxième boucle inductive est causée par la dissolution supplémentaire du métal Mg due à

la réaction du Mg^+ avec l' H_2O dans la zone non protégée de la surface suivant le processus non Faraday :



La libération d'ions hydroxyde (OH^-) entraîne la plus forte augmentation de la valeur du pH de l'alliage Mg-1.43La par rapport au Mg-0.41Dy, comme indiqué sur les figures III.D.7 et III.D.8.

le résultat de l'EIS est en bon accord avec les analyses des courbes de polarisation. On constate que l'alliage Mg-0.41Dy présente la valeur R_f la plus élevée ($3568 \Omega.cm^2$) et l'alliage Mg-1.43La la valeur la plus faible ($429.1 \Omega.cm^2$). Les valeurs R_f de différents alliages Mg-RE (tableau III.D.3) montrent que le produit de corrosion formé à la surface de l'alliage Mg-0.41Dy a une meilleure capacité à protéger l'alliage contre la dissolution du métal. Il a été constaté que parmi les métaux RE (Y, Nd Gd et Dy), le métal Dy présente la meilleure résistance à la corrosion dans une solution de NaCl 0.1 mol/L[25].

La différence dans le mécanisme de corrosion des alliages actuels de Mg-RE est fortement liée à deux facteurs principaux. Le premier facteur est l'effet des éléments RE spécifiques ajoutés dans la matrice Mg. Le second est la microstructure spécifique des alliages, par exemple la présence d'une seconde phase et la taille des grains.

III.D.2.1 Effet de l'élément d'alliage spécifique des éléments terres rares (RE)

Les éléments des terres rares sont généralement divisés en deux sous-groupes : le sous-groupe du cérium qui comprend La, Ce, Nd, Pm, Sm et Eu et le sous-groupe de l'yttrium qui contient les autres éléments des terres rares tels que Gd et Dy [26]. Cette subdivision est basée sur les différences similitudes des propriétés des différents éléments RE. Le changement des propriétés physico-chimiques entre les différentes éléments RE est observée avec l'augmentation successive du nombre atomique de l'élément RE et est plus liée à la configuration électronique de chaque élément [26]. Le tableau III.D.6 résume certaines caractéristiques spécifiques des éléments RE utilisés dans la présente étude. Il a été signalé que les éléments RE peuvent présenter des propriétés chimiques similaires lorsque les niveaux d'énergie des couches 4f et 5d dans les atomes sont proches [26]. Sur cette base, le tableau III.D.6 montre que les éléments Ce, Dy, Gd, Nd présentent des propriétés différentes. Par exemple, parmi les éléments RE utilisés, La est considéré comme le seul métal de transition comme le montre la configuration des couches électroniques extérieures ($5d^1 6s^2$) et l'élément Dy est le plus

stable comme le montre la couche 4f entièrement remplie. Les valeurs d'électronégativité des éléments RE sont proches de l'électronégativité du Mg (1.2)[26]. Cependant, l'élément La présente la plus grande différence d'électronégativité, ce qui suggère que les composés formés entre Mg et La sont plus stables que les autres éléments RE.

La densité des éléments RE est une caractéristique physique importante pour les alliages formés Mg-RE. Le tableau III.D.6 montre que la densité des éléments actuels des RE augmente avec l'augmentation du numéro atomique. Il est intéressant de noter que la résistance à la corrosion augmente avec le numéro atomique des éléments RE, en particulier pour le Ce élément présentant une résistance à la corrosion plus élevée que les éléments Gd et Nd. Cette anomalie pourrait être attribuée à la différence entre les caractéristiques microstructurales entre les alliages comme le montre la figure III.D.1, qui conduit pour discuter du deuxième facteur.

Tableau III.D.6: Propriétés physico-chimiques spécifiques des éléments RE utilisés dans le présent travail [26].

Élément RE	Numéro atomique	Masse atomique (g/mol)	Configuration des électrons	Electronégativité	Densité (g/cm ³)
La	57	138.9		1.17	6.14
Ce	58	140.12		1.21	7
Nd	60	144.24		1.19	7
Gd	64	157.25		1.2	7.9
Dy	66	162.93		1.21	8.55

III.D.2.2 Effet de la microstructure sur le comportement en corrosion

Contrairement aux autres alliages utilisés, l'alliage Mg-0.3Ce a la plus petite taille des grains (~70 µm). Il a été signalé que les joints des grains peuvent agir comme des barrières contre la corrosion dans les alliages à base de Mg[27]. Théoriquement, une microstructure à faible granulométrie implique un nombre élevé de joints de grains qui se traduisent par une amélioration de la résistance à la corrosion dans le cas de l'alliage Mg-0.3Ce. D'autre part, la diversité de la deuxième phase (Mg₁₂Nd, Mg₄₁Nd₅ et Mg₂₄Nd) est la raison de la faible corrosion de l'alliage Mg-1.44Nd par rapport à celle

du Mg-0.3Ce et du Mg-0.63Gd (le groupe ayant le même mécanisme de corrosion) en fournissant plus de phases cathodiques et en provoquant plus de dissolution de la matrice de Mg.

Dy et Gd sont plus distribués dans la matrice Mg car leur solubilité dans la matrice Mg, respectivement 25.23 et 23.49%, est beaucoup plus élevée que celle du Ce (0.23%), du Nd (3.6%) ou du La (0.74%)[28]. On s'attend donc à ce que la différence de potentiel entre la matrice de Mg et la deuxième phase soit faible, ce qui réduira la corrosion microgalvanique.

Il est important de noter que les alliages Mg-RE actuels ont été utilisés à l'état brut de coulée où les microstructures résultantes étaient plutôt irrégulières (figure III.D.1). La phase $Mg_{24}Dy_2$ est considérée comme métastable puisque le diagramme de phase Mg-Dy [26] montre que l'alliage Mg-0.41Dy (0.41% de Dy) devait être à l'état de solution solide. On s'attend à ce que la phase métastable ait moins d'effet contre la corrosion que la phase stable comme celle du $Mg_{12}La$ dans le cas de l'alliage Mg-1.43La. En outre, les résultats de la méthode des cellules électrochimiques microcapillaires sur les deuxièmes phases de $Mg_{12}Ce$, Mg_3Nd et $Mg_{12}La$ montrent que la phase $Mg_{12}La$ est la moins inerte par rapport aux autres phases secondaires [17].

Les quantités de phases secondaires dans la microstructure ont une grande influence sur le comportement à la corrosion. La figure III.D.1 a montré que l'alliage Mg-1.43La présente une fraction élevée de seconde phase (40%) et l'alliage Mg-0.41Dy la plus faible (0.4%). Il a été rapporté que la résistance à la corrosion diminue avec la quantité croissante de Y dans l'alliage binaire Mg-Y en raison de l'augmentation de la fraction volumique de la phase intermétallique $Mg_{24}Y_5$ [18]. De plus, les diffractogrammes des rayons X (figure III.D.10) et la micrographie MEB (figure III.D.7(a)) montrent la présence de la phase $Mg_{12}La$ dans l'alliage Mg-1.43La même après 2h d'immersion. Evidemment, l'immersion pendant 2 h provoque la dissolution de la phase $Mg_{12}La$ comme le montre la diminution de leur fraction volumique qui suggère que cette phase est corrodée de préférence à la matrice Mg en agissant comme phase anodique.

Il est bien établi que les phases secondaires sont plus nobles que la matrice de Mg et agissent comme une phase cathodique dans le processus de corrosion des alliages traditionnels à base de Mg tels que l'alliage AZ91 (Mg-9Al-1Zn, % en poids), ce qui explique l'accélération de la dissolution de la matrice de Mg et la vitesse de corrosion des alliages à base de Mg[5]. Cependant, comme les éléments RE sont plus actifs que le

Mg, il a été démontré récemment que les phases secondaires des alliages à base de Mg-RE se dissolvaient de préférence au stade initial de la corrosion en agissant comme des micro-anodes, ce qui est complètement différent du rôle des phases secondaires dans les alliages traditionnels à base de Mg [29-31].

Pour une comparaison plus poussée, la morphologie du produit de corrosion dans les sections des alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.43La après 24h d'immersion dans la solution NaCl 3.5% est présentée par les images MEB et la cartographie des éléments chimiques (Elemental maps) dans les figures III.D.12 et III.D.13. L'alliage Mg-0.41Dy présente une très bonne protection contre la corrosion avec une surface uniforme et plane. Aucune piquûre et aucune corrosion localisée n'ont été détectées dans la section transversale de l'échantillon. Entre-temps, on a pu remarquer quelques fissures sur le produit de corrosion. La profondeur du produit de corrosion dans l'alliage Mg-0.41Dy a été mesurée à environ 7 μm . Les cartographies élémentaires de la section transversale de l'alliage Mg-0.41Dy présentées à la figure III.D.8 ont montré que la composition chimique de la couche de corrosion est principalement constituée d'hydroxydes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et/ou d'oxydes de magnésium MgO .

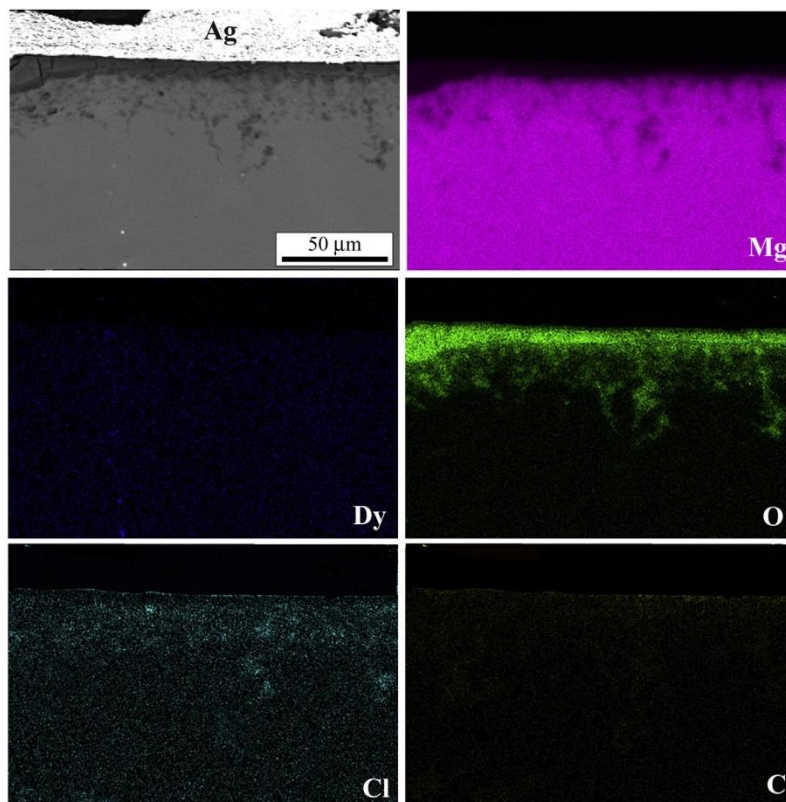


Figure III.D.28 : Micrographies SEM et cartes des distributions des éléments chimiques de l'alliage Mg-0.41Dy après 24h d'immersion dans la solution NaCl 3.5%.

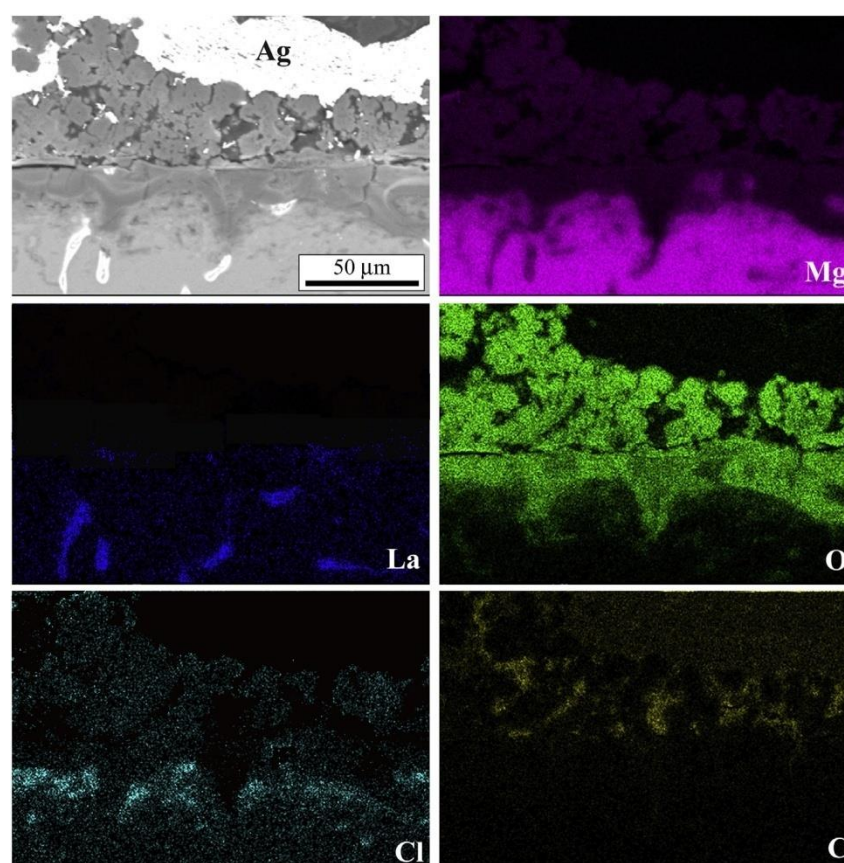


Figure III.D.29: Micrographies SEM et cartes des distributions des éléments chimiques de l'alliage Mg-1.43La après 24 h d'immersion dans la solution NaCl 3.5%.

En revanche, on peut observer sur la figure III.D.13 que deux couches de corrosion distinctes se forment à la surface de l'alliage Mg-1.43La, ce qui correspond au taux de corrosion le plus élevé constaté par les tests électrochimiques. La couche de corrosion extérieure (~38 μm d'épaisseur) est non uniforme et poreuse, avec des quantités élevées d'éléments O, Mg et C. Entre-temps, la cartographie des éléments chimiques a démontré qu'outre la présence des éléments Mg et O, la couche de corrosion interne compacte (d'une épaisseur de 20 μm) contient également des éléments Cl. On peut remarquer que la couche de corrosion interne présente de petites fissures par rapport à la couche de corrosion externe et une corrosion localisée autour de la phase Mg_{12}La . On peut observer que le front de l'attaque de corrosion consomme la phase lamellaire Mg_{12}La . L'apparition d'une corrosion localisée et la présence de Cl dans le produit de corrosion facilitent la pénétration de la solution dans la partie inférieure du métal Mg et provoquent ensuite la propagation de la corrosion par piqûres.

Le résultat présent est en très bon accord avec la proposition récente du mécanisme de corrosion par piqûres dans les alliages de Mg-RE proposé dans [30]. Il a été rapporté que la corrosion par piqûre se fait en trois étapes. Tout d'abord, la phase anodique se dissout, suivie de la corrosion de la matrice de Mg, puis la corrosion par piqûres apparaît en même temps que la profondeur des phases dissoutes[30].

En outre, les produits de corrosion formés sur les surfaces de l'alliage Mg-0.41Dy et Mg-1.43La sont très différents. Les Diffractogrammes des rayons X ont montré que la surface de Mg-0.41Dy est couverte par l'oxyde Dy_2O_3 , contrairement à l'alliage Mg-1.43La (figure III.D.11). L'enthalpie de formation de l'oxyde Dy_2O_3 , $\Delta H_f = -1869 \text{ kJ/mol}$, suggère que cet oxyde est chimiquement plus stable que l'oxyde La_2O_3 avec la valeur de $\Delta H_f = -1791 \text{ kJ/mol}$ [32]. Au lieu de cela, la surface de Mg-1.43La montre la présence de la phase MgCl_2 . La présence d'ions Cl dans la solution accélère la dissolution du film protecteur en pénétrant dans les micropores et en transformant le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgCl_2 [33] qui provoquent une accumulation de corrosion massive comme le montre la photographie de l'alliage Mg-1.43La (figure III.D.5(c)) et l'apparition d'une seconde boucle d'inductance dans le tracé de Nyquist (figure III.D.3).

Si l'on tient compte du fait que la profondeur de pénétration des rayons X dans le MEB est d'environ 20 à 40 μm avec une tension d'accélération élevée alors que les examens XPS (figure III.D.11) qui ne donneront des informations que sur les tout premiers 3-5 nm de la surface, les informations provenant des deux méthodes pourraient être différentes. Cela conduit à la conclusion que la phase Dy_2O_3 devrait être formée

dans la couche interne du produit de corrosion puisque la couche externe (3-5 nm) pour les deux alliages était composée principalement de MgCO_3 et de MgO/Mg(OH)_2 . Il est à noter que l'implantation de la surface de l'échantillon en XPS par les ions Ar pendant 120 s n'a éliminé qu'environ 12-16 nm de la surface de l'alliage. Cependant, la mesure XPS des deux alliages sans implantation (non illustrée ici) présente une concentration similaire de Mg, O et Cl, et prévoit une augmentation de la concentration de C avant la implantation en raison de la contamination de la surface par l'adsorption du CO_2 de l'environnement.

Par conséquent, les présents résultats apporteraient des informations utiles pour mieux comprendre le comportement à la corrosion des alliages de Mg-RE concernant l'addition d'alliages de RE afin de développer une nouvelle génération d'alliages à base de Mg présentant une excellente résistance à la corrosion et donc d'étendre leur utilisation dans diverses applications.

Conclusions

1. Le comportement en corrosion des alliages Mg-0.41Dy, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La dans une solution NaCl 3.5% a été évalué par des tests électrochimiques et des observations micrographiques.
2. La résistance à la corrosion des alliages Mg-RE augmente avec les éléments d'alliage RE dans l'ordre suivant : Mg-1.43La, Mg-1.44Nd, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy.
3. Une couche protectrice complète recouvre la surface de l'alliage Mg-0.41Dy, ce qui indique un mécanisme de corrosion uniforme. Une couche partiellement protectrice couvre la surface des alliages Mg-0.3Ce ; Mg-1.44Nd et Mg-0.63Gd, ce qui indique un mécanisme de corrosion non uniforme. L'alliage Mg-1.43La présente un mécanisme de corrosion micro-galvanique causé par la corrosion par piqûres.
4. La formation de l'oxyde Dy_2O_3 empêche l'alliage Mg-0.41Dy d'opérer par corrosion par pique et conduit à une excellente surface de corrosion même après 24 heures d'immersion. Par ailleurs, la fraction volumique élevée de la phase Mg_{12}La et la taille de sa forme dendritique sont responsables de la corrosion sévère de l'alliage Mg-1.43La.

Références bibliographiques

- [1] D. Elfiad, Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, D. Bradai, Investigation of texture, microstructure, and mechanical properties of a magnesium–lanthanum alloy after thermo-mechanical processing, *International Journal of Materials Research*, 107 (2016).
- [2] J.-W. Chang, X. Guo, P. Fu, L. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3Nd–0.2Zn–0.4Zr (wt.%) alloy, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 52 (2007) 3160-3167.
- [3] M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging, *Electrochimica Acta*, 166 (2015).
- [4] F. Cao, V. Len, Z. Zhang, J. Zhang, Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl solution, *Russian Journal of Electrochemistry*, 43 (2007) 837-843.
- [5] Y.-l. Cheng, T.-w. Qin, H.-m. Wang, Z. Zhang, Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 517-524.
- [6] B. Genevieve, N. Pébère, Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, 2001.
- [7] G.-L. Song, Z. Xu, Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, *Corrosion Science*, 63 (2012) 100-112.
- [8] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, E.-H.J.M.S. Han, E. C, Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, 29 (2009) 1039-1045.
- [9] A.D. King, N. Birbilis, J.R.J.E.A. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, 121 (2014) 394-406.
- [10] S. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M.J.S. Saremi, C. Technology, Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid, 263 (2015) 54-60.
- [11] L. Gao, C. Zhang, M. Zhang, X. Huang, N. Sheng, The corrosion of a novel Mg–11Li–3Al–0.5RE alloy in alkaline NaCl solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 468 (2009) 285-289.
- [12] S. Leleu, B. Rives, N. Caussé, N. Pébère, Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na₂SO₄ solution by electrochemical measurements and inductive

coupled plasma-optical emission spectroscopy, *Journal of Magnesium and Alloys*, 7 (2019).

[13] Y.-w. Song, D.-y. Shan, E.-h. Han, Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated acid rain solution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010).

[14] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-RE alloys: RE = Ce, La, Nd, Y, Gd, *Corrosion Science*, 76 (2013) 98-118.

[15] Y. Song, E.-H. Han, K. Dong, D. Shan, C. Yim, B.S. You, Study of the corrosion product films formed on the surface of Mg-xZn alloys in NaCl solution, *Corrosion Science*, 88 (2014) 215-225.

[16] G.-L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33.

[17] N. Birbilis, M. Easton, A. Sudholz, S. Zhu, M. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 51 (2009) 683-689.

[18] A. Sudholz, K. Gusieva, X.-B. Chen, B. Muddle, M. Gibson, N. Birbilis, Electrochemical behaviour and corrosion of Mg-Y alloys, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 53 (2011) 2277-2282.

[19] W.T. Huo, W. Zhang, J.W. Lu, Y.S. Zhang, Simultaneously enhanced strength and corrosion resistance of Mg-3Al-1Zn alloy sheets with nano-grained surface layer produced by sliding friction treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 720 (2017).

[20] D. Zhang, Y. Gou, Y. Liu, X. Guo, A composite anodizing coating containing superfine Al_2O_3 particles on AZ31 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 236 (2013) 52-57.

[21] B. Han, D. Gu, Q. He, X. Zhang, G. Peng, C. Yang, Fabrication of a novel Mg-RE (Nd,Ce) intermetallic compound coating by molten salt diffusion and its effect on corrosion resistance of magnesium alloys, *Journal of Rare Earths*, 34 (2016) 731-735.

[22] I.B. Singh, M. Singh, S. Das, A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution, *Journal of Magnesium and Alloys*, 50 (2015).

[23] T. Zhang, G. Meng, Y. Shao, C. Zhongyu, F. Wang, Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 53 (2011) 2934-2942.

- [24] J. Li, Q. Jiang, H. Sun, Y. Li, Effect of heat treatment on corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in 3.5wt.% sodium chloride solution, *Corrosion Science*, 111 (2016).
- [25] X. Zhao, L. Shi, J. Xu, A Comparison of Corrosion Behavior in Saline Environment: Rare Earth Metals (Y, Nd, Gd, Dy) for Alloying of Biodegradable Magnesium Alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 29 (2013) 781-787.
- [26] L.L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals : Structure and Properties*, in, 2014.
- [27] N. Aung, W. Zhou, Effect of Grain Size and Twins on Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy, *Corrosion Science*, 52 (2010) 589.
- [28] K. Gusieva, C. Davies, J. Scully, N. Birbilis, Corrosion of magnesium alloys: The role of alloying, *International Materials Reviews*, 60 (2015) 169-194.
- [29] J. Liu, Y. Song, C. Jiachen, P. Chen, D. Shan, E.-H. Han, The Special Role of Anodic Second Phases in the Micro-galvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy, *Electrochimica Acta*, 189 (2015).
- [30] Y. Song, D. Shan, E.-H. Han, Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93, *Journal of Materials Science & Technology*, 33 (2017).
- [31] C. Cai, R. Song, L. Wang, J. Li, Effect of anodic T phase on surface micro-galvanic corrosion of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd alloys, *Applied Surface Science*, 462 (2018).
- [32] R. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, The Thermodynamic Properties of the f-Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43 (2014).
- [33] H. Altun, S. Sen, Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy, *Materials & Design*, 25 (2004) 637-643.

Partie E :

**Effet du traitement
thermique sur la corrosion
des alliages Mg-RE dans la
solution de NaCl à 0.9%**

III.E.1 Microstructures initiales et Microstructures Après traitement thermique

La figure III.E.1 montre les microstructures des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce à l'état brut de coulée et traités thermiquement. Il a été signalé précédemment que les deux alliages présentent une microstructure granulaire allongée avec une grande taille de grain d'environ 400 μm [1]. Comme le montre la figure III.E.1, les microstructures des deux alliages, brut de coulée et traités thermiquement, montrent la présence de différentes secondes phases. Le tableau III.E.1 résume l'analyse EDS (en % en poids) en plusieurs endroits (points 1-8) dans les microstructures des alliages. Les fractions volumiques de la deuxième phase sont également reportées dans la figure III.E.1. La solubilité du Ce (0.27% à 590°C) et du Nd (3.6% à 552°C) dans la matrice de Mg est relativement faible [2] par conséquent, la formation de ces particules est inévitable pendant l'élaboration c'est-à-dire la fusion et le refroidissement de ces alliages.

Le traitement thermique à 535°C pendant 6 h n'a pas permis de dissoudre les secondes phases et d'obtenir une microstructure homogène. Cependant, certaines différences ont pu être constatées entre les conditions de coulée et de traitement thermique pour les deux alliages. La microstructure de l'état brut de coulée de l'alliage Mg-1.44Nd présente trois secondes phases différentes : $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ (point 1), Mg_{12}Nd (point 2) et les particules (point 3), avec une concentration de Nd $\sim 17.6\%$. Le diamètre apparent de ces particules est compris entre 3 et 8 μm .

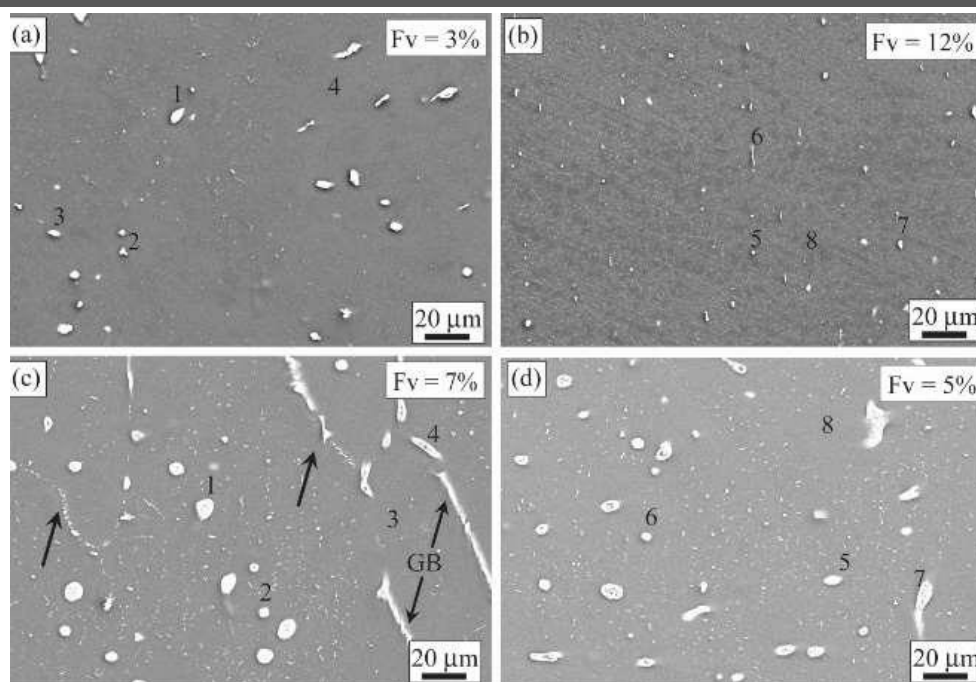


Figure III.E.130 : Micrographies MEB montrant la microstructure de (a) Mg-1.44Nd brut de coulée, (b) Mg-1.44Nd traité thermiquement, (c) Mg-1.43Ce brut de coulée, et (d) alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement.

Ces secondes phases sont toujours présentes même après le traitement thermique, comme le montrent la figure III.E.1(b) et le tableau III.E.1 (points 5-7), mais sont de très petite taille (de l'ordre de 2-4 µm).

Tableau III.E.5 : Analyse EDS en pourcentage de poids en plusieurs endroits dans les microstructures (illustrées à la figure III.E.1) des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce bruts et traités thermiquement.

Mg1.44Nd	1	2	3	4	5	6	7	8
Mg	59.4	39.1	82.4	98.9	51.3	93.0	78.5	69.8
Nd	40.6	60.9	17.6	1.0	48.7	7.0	21.5	3.2
Mg-1.43Ce	1	2	3	4	5	6	7	8
Mg	70.6	84.6	99.5	85.6	70.7	81.3	70.9	99.6
Ce	29.4	15.4	0.5	14.4	29.3	18.7	29.1	0.4

Le traitement thermique de l'alliage Mg-1.44Nd semble provoquer la formation de nouvelles secondes phases, avec des points blancs répartis presque uniformément

dans la microstructure. En fait, la fraction volumique des secondes phases augmente de 3 à 12 % après le traitement thermique. Malheureusement, l'identification de leur composition chimique n'a pas été possible par l'analyse EDS en raison de leur très petite taille. La concentration de l'élément Nd dans la matrice (point 4, 1.05 %) augmente après le traitement thermique (point 8 : 3.18 %), ce qui pourrait être attribué au développement de ces minuscules particules.

Le traitement thermique à 535°C pendant 6 h affecte différemment la microstructure de l'alliage Mg-1.43Ce brut de coulée. Outre la présence de plusieurs particules circulaires identifiées comme $Mg_{12}Ce$ (point 1) et de particules contenant 15 % de Ce (point 2), de tailles allant de 5 à 10 μm , et de très petites particules réparties dans les grains, les secondes phases se trouvent également dans les joints des grains, comme le montre les flèches dans la figure III.E.1(c). Il est intéressant de noter que le traitement thermique du Mg-1.43Ce brut de coulé provoque une dissolution apparente de la deuxième phase le long des joints des grains. Cependant, les particules présentes dans les grains semblent être stables et non affectées par le traitement thermique, comme l'indique leur légère diminution de 7 à 5%.

La présence de particules stables dans l'alliage Mg-1.43Ce est attribuée à la faible solubilité du Ce dans la matrice de Mg (0.27%) [2]. En revanche, l'élément Nd semble être plus distribué dans la matrice Mg puisque sa solubilité dans la matrice Mg (3.6%) est beaucoup plus élevée que celle de Ce [2].

La figure III.E.2 montre les diffractogrammes des rayons X des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce brut de coulé et traités thermiquement. Tous les pics dans l'alliage Mg-1.44Nd brut de coulé et traité thermiquement appartiennent à la matrice Mg, sauf celui situé à $2\theta = 45^\circ$, identifié comme $Mg_{12}Nd$. Apparemment, la deuxième phase de $Mg_{41}Nd_5$ n'a pas été identifiée par les diffractogrammes des rayons X, peut-être en raison de leur faible quantité dans la microstructure.

Les diffractogrammes des rayons X de l'alliage Mg-1.43Ce brut de coulée et traité thermiquement ont révélé la présence des phases $Mg_{12}Ce$ et $Mg_{17}Ce_2$. Il convient de noter que les particules de la deuxième phase de $Mg_{17}Ce_2$ n'ont pas été identifiées par l'analyse EDS, peut-être en raison de leur petite taille et/ou de leur faible fraction volumique.

Les diffractogrammes des rayons X montrent clairement que le traitement thermique a une grande influence sur l'orientation cristallographique des grains dans les deux alliages. Par exemple, l'intensité du pic (112) à $2\theta = 68.87^\circ$ diminue

considérablement après le traitement thermique de l'alliage Mg-1.44Nd et le pic (002) à $2\theta = 34,32^\circ$ est le plus intense, ce qui indique la formation d'une texture basale après le traitement thermique. Des observations similaires peuvent être faites pour les pics (110) à $2\theta = 32,28^\circ$ et (101) à $2\theta = 34,45^\circ$ dans le cas de l'alliage Mg-1.43Ce (figure III.E.2(b)).

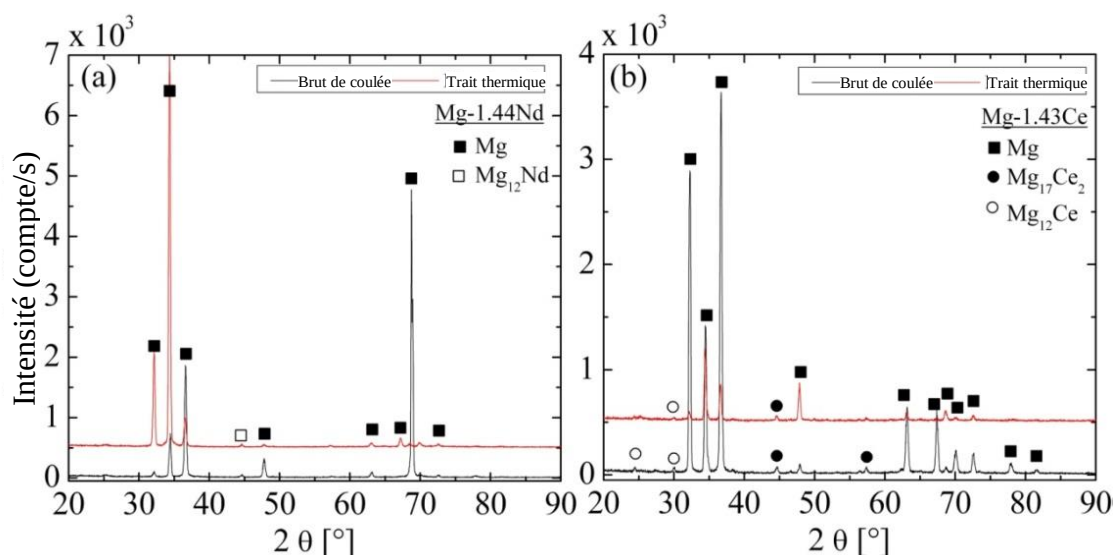
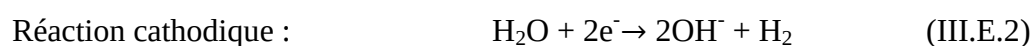
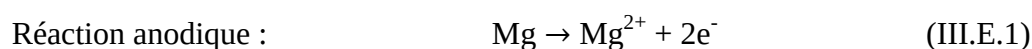


Figure III.E.2: Diffractogrammes des rayons X à l'état brut de coulée et de traitement thermique des alliages : (a) Mg-1.44Nd et (b) Mg-1.43Ce.

III.E.2 Evolution des propriétés électrochimiques dès l'alliage

Les figures III.E.3(a) et III.E.3(b) présentent les courbes de polarisation potentiodynamique respectivement des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce à l'état brut de de coulée et traité thermiquement dans une solution de NaCl 0.9%. Le potentiel de corrosion ajusté E_{corr} , les densités de courant de corrosion I_{corr} , β_a la pente anodique, β_c la pente cathodique et la résistance de polarisation R_p indiqués dans le tableau III.E.2 ont été déterminés en extrapolant les segments linéaires de Tafel des branches anodique et cathodique.

En conséquence, les branches anodiques de la courbe de polarisation représentent la dissolution du métal Mg, tandis que les branches cathodiques représentent la réaction d'évolution de l'hydrogène et peuvent être exprimées par les équations suivantes [3, 4] :



Donc, la réaction de corrosion des alliages à base de Mg dans une solution aqueuse conduit à la formation du produit Mg(OH)_2 accompagnée d'un dégagement d'hydrogène :

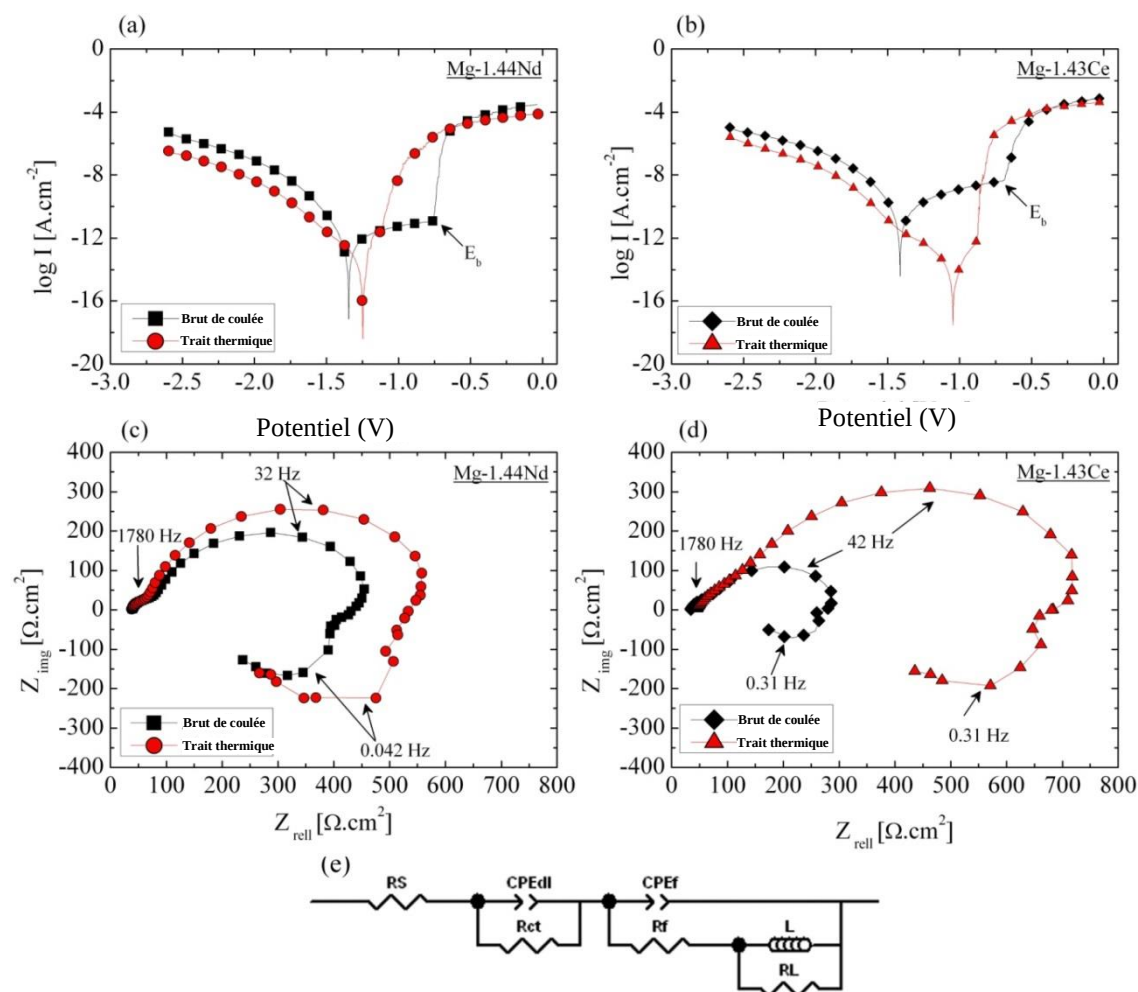
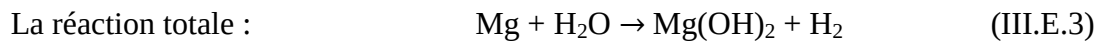


Figure III.E.331: (a, b) Courbes de polarisation potentiodynamique, (c, d) tracés de Nyquist et (e) Circuit équivalent des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce brut de coulée et traités thermiquement dans la solution NaCl 0.9 %.

Tableau III.E.6: Paramètres électrochimiques après ajustement des courbes de polarisation potentiodynamique des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce brut de coulée et traité thermiquement dans la solution NaCl 0.9%.

	$E_{\text{corr}} (V_{\text{SCE}})$	$I_{\text{corr}} (\mu A \cdot cm^{-2})$	$\beta_a (V_{\text{SCE}})$	$\beta_c (V_{\text{SCE}})$	$R_p (\Omega \cdot cm^2)$
<u>Mg-1.44Nd</u>					
Brut de coulée	-1.345	6.78	0.683	-0.112	5790
Traité ther.	-1.267	2.91	0.063	-0.179	6156
<u>Mg-1.43Ce</u>					
Brut de coulée	-1.398	41.5	0.341	-0.127	970
Traité ther.	-1.039	0.86	0.099	-0.117	26890

Les alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce présentent tous les deux des tendances similaires. Le taux d'évolution de l'hydrogène (partie cathodique de la courbe de polarisation) des alliages traités thermiquement est inférieur à celui des alliages brut de coulée, ce qui indique que le traitement thermique peut diminuer l'évolution de l'hydrogène sur le processus cathodique.

Néanmoins, la région anodique varie en fonction des conditions des alliages : les 2 alliages brut de coulée ont montré un potentiel de dégradation par passivation (E_b) similaire à -0,75 VSCE, indiquant une tendance à la corrosion localisée par piquê. La valeur de E_b pour les alliages Mg-RE étudiés ici est plus positive par rapport aux autres alliages à base de Mg [5], ce qui signifie que ces alliages sont moins sensibles à la corrosion localisée. En effet, il a été démontré que les éléments terres rares tels que Dy, Gd, Nd et Y ont une faible capacité de passivation dans une solution de NaCl[6].

Le tableau III.E.2 montre que le traitement thermique déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) pour les deux alliages vers la direction noble (plus positive) et diminue les valeurs de densité du courant de corrosion I_{corr} , indiquant une résistance accrue à la corrosion. Il est intéressant de noter que les alliages Mg-RE actuels se sont avérés plus nobles que plusieurs alliages à base de Mg tels que le Mg pur[7], AZ31[8] et l'alliage Mg-2Zn (% en poids)[5] dans une solution NaCl 0.9 %.

La résistance de polarisation (R_p), qui est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, peut être calculée à l'aide de l'équation de Stern-Geary[9] :

$$Rp = \frac{\beta_a|\beta_c|}{2.303(\beta_a+|\beta_c|)I_{corr}} \quad (III.E.4)$$

Les valeurs R_p des alliages traités thermiquement sont beaucoup plus élevées que celles des alliages brut de coulée, ce qui indique que les alliages traités thermiquement sont moins sensibles à la corrosion. Les résultats actuels indiquent que le traitement thermique améliore la résistance à la corrosion des deux alliages.

En outre, l'alliage Mg-1.43Ce ($R_p = 26890 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) traité thermiquement semble avoir une très bonne résistance à la corrosion par rapport à l'alliage Mg-1.44Nd ($6156 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Il a déjà été signalé que des échantillons d'alliages binaires Mg-Ce moulés sous haute pression présentaient un taux de corrosion inférieur à celui des alliages binaires Mg-Nd et Mg-La dans une solution NaCl 0.1 M ($\sim 0.6 \%$ en poids de NaCl) [10]. En fait, il a été constaté que le comportement en corrosion des alliages Mg-RE est fortement affecté par l'élément terres rares (RE) spécifique contenu dans la deuxième phase [10]. En outre, les résultats de la méthode de la cellule électrochimique micro-capillaire sur les deuxièmes phases de Mg_{12}Ce , Mg_3Nd et Mg_{12}La montrent, d'une part, que ces deuxièmes phases sont nettement plus stables que le Mg et, d'autre part, que la phase Mg_{12}Ce est la plus inerte par rapport aux autres phases secondaires [10].

Les figures III.E.3(c) et III.E.3(d) présentent les diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce brut de coulée et traités thermiquement dans la solution NaCl 0.9%. Tous les échantillons montrent une petite boucle capacitive dans la région des hautes fréquences ($\sim 1780 \text{ Hz}$), résultant de la formation d'une double couche et d'une réaction de transfert de charge entre l'interface métallique et la solution [11]. La deuxième boucle capacitive est également présente dans la région des moyennes fréquences (dans la gamme de $32\text{-}42 \text{ Hz}$), ce qui peut être attribué à la formation d'un film de produits de corrosion et à sa résistance [11]. Enfin, une boucle inductive est formée dans la région des basses fréquences ($\sim 0.04 \text{ Hz}$ pour le Mg-1.44Nd et $\sim 0.31 \text{ Hz}$ pour l'alliage Mg-1.43Ce), résultant de l'apparition de piqûres de corrosion et de la dissolution du film protecteur[11].

Dans la présente étude, la similitude des tracés de Nyquist pour tous les échantillons a démontré que les deux alliages ont des mécanismes de corrosion similaires mais avec des vitesses différentes, comme le montre la différence de diamètre

des boucles capacitives. Comme le montre la figure III.E.3(d), le diamètre de la boucle capacitive dans la région des moyennes fréquences dans l'alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement est considérablement plus élevé que celui de l'alliage tel que coulé, ce qui indique une bonne résistance à la corrosion de l'alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement. En revanche, les diamètres des boucles capacitives et même de la boucle inductive sont très similaires dans le cas de l'alliage Mg-1.44Nd brut de coulée et traité thermiquement. Apparemment, le traitement thermique à 535 °C pendant 6 h affecte légèrement les mécanismes et la vitesse de corrosion de l'alliage Mg-1.44Nd.

Pour élucider davantage le mécanisme de corrosion des alliages étudiés, le modèle de circuit électrochimique équivalent proposé par Shi *et al.*[11] a été adapté pour s'ajuster aux courbes de Nyquist obtenues, telles que présentées dans la figure III.E.3(e) ; les données d'ajustement correspondantes figurent dans le tableau III.E.3.

Tableau III.E.7: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des ajustements des données expérimentales de l'EIS des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce tels que moulés et traités thermiquement dans la solution NaCl 0.9%.

Alliage	$R_s (\Omega.cm^2)$	$CPE_{dl} (\mu F.cm^{-2})$		R_{ct} $(\Omega.cm^2)$	$CPE_f (\mu F.cm^{-2})$		R_f $(\Omega.cm^2)$	$L (H.cm^{-2})$	$R_L (\Omega.cm^2)$	R_p $(\Omega.cm^2)$
		Y	n		Y	n				
<u>Mg-1.44Nd</u>										
Brut de coulée	38.26	38	0.76	66.13	22	0.93	36.16	2707	293.2	136.58
Traitéther.	37.23	47	0.76	49.31	21	0.96	84.14	2651	381	155.46
<u>Mg-1.43Ce</u>										
Brut de coulée	33.7	41	0.79	61.3	30	0.97	54.15	98.85	132.8	133.47
Traitéther.	44.14	43	0.73	167.7	16	0.98	137.4	312.6	359.6	311.25

Dans ce cas, R_s est la résistance de la solution, et CPE_{dl} et R_{ct} sont respectivement les éléments de phase constante de la double couche et la résistance au transfert de charge. CPE_f et R_f sont éléments de phase constante du film de produit de corrosion et sa résistance. Un élément de phase constante (CPE) est défini par les valeurs Y et n et est généralement utilisé en cas de non-homogénéité de la surface de l'échantillon. L et R_L sont l'inductance et la résistance d'inductance, représentant la dissolution du film protecteur à la surface de l'alliage.

Comme on peut le constater, la résistance des transferts de charge R_{ct} de l'alliage Mg-1.44Nd diminue de l'état brut de coulée à après traitement thermique (66.1 contre 49.3 $\Omega.cm^2$). En revanche, elle augmente fortement dans le cas de l'alliage Mg-1.43Ce

(61.3 contre 167.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Il a été signalé que l'augmentation de la valeur R_{ct} indique une diminution du taux de dissolution du métal Mg[12].

La R_f des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce traités thermiquement est plus élevée que celle des alliages bruts, ce qui montre que le film de produit de corrosion à l'état traité thermiquement a une meilleure capacité à protéger le métal Mg contre la corrosion. L'alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement présente la valeur la plus élevée $R_f = 312,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La résistance de polarisation R_p peut être principalement calculée à partir des circuits équivalents, comme suit[13] :

$$R_p = R_s + R_{ct} + \frac{R_f R_L}{R_f + R_L} \quad (\text{III.E.5})$$

Le tableau III.E.3 montre que la R_p augmente avec le traitement thermique et que le Mg-1.43Ce en présente la valeur la plus élevée (311.25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux des courbes de polarisation potentiodynamique.

III.E.3 les morphologies des produits de corrosion dès l'alliage

La figure III.E.4 illustre les diffractogrammes de rayons X des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce brut de coulée et traités thermiquement après immersion dans la solution NaCl 0.9 % pendant 2 h. Les diffractogrammes révèlent la présence de la phase MgCl_2 à la surface des deux alliages. La quantité de la phase MgCl_2 semble être plus élevée dans l'alliage Mg-1.44Nd traité thermiquement, comme l'indique la forte intensité du pic à $2\theta = 29.2^\circ$.

Les composés MgO et Mg(OH)_2 ont également été mis en évidence en tant que produits de corrosion dans des alliages à base de Mg immergés dans une solution aqueuse. En fait, le film de produits de corrosion à la surface du Mg s'est avéré être constitué d'une fine couche interne de MgO recouverte de Mg(OH)_2 [14] :

La formation de MgO correspond à l'équation d'équilibre suivante :



En présence d'eau, l'oxyde de MgO se transforme progressivement en Mg(OH)_2 , comme dans l'équation suivante :



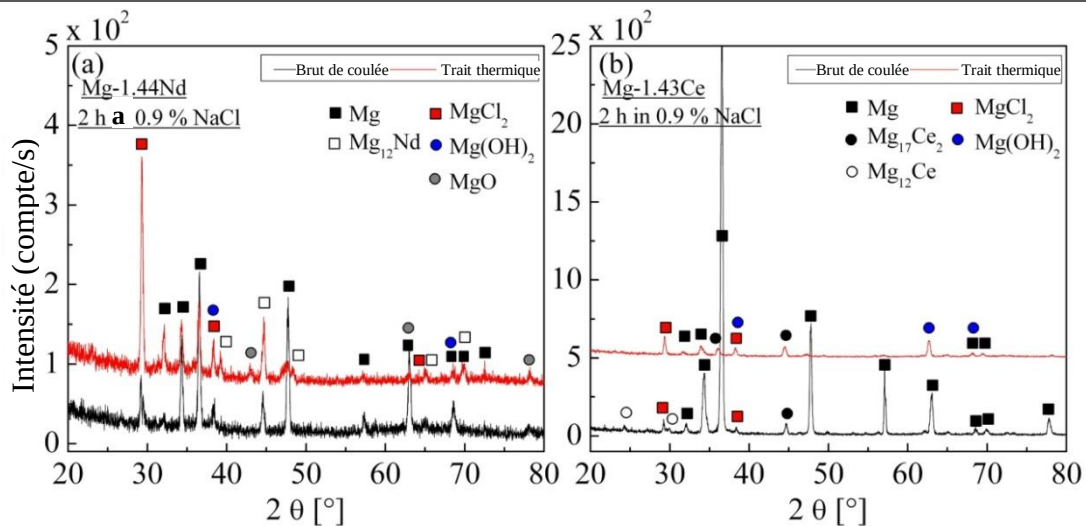


Figure III.E.32: Diffractogrammes des rayons X à l'état brut de coulée et après traitement thermique des alliages : (a) Mg-1.44Nd et (b) Mg-1.43Ce après immersion dans la solution NaCl 0.9 % pendant 2 h.

En outre, les morphologies des produits de corrosion à faible et fort grossissement et les EDS correspondants résultent de points marqués des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce) l'état brut de coulée et traité thermiquement après immersion dans la solution NaCl 0.9 % pendant 2 h sont indiqués dans la figure III.E.5 et le tableau III.E.4. Les produits de corrosion pour tous les échantillons sont principalement composés de $Mg(OH)_2$ et de MgO, comme le montre le tableau III.E.4.

On peut clairement voir que les alliages Mg-1.44Nd brut de coulée et Mg-1.43Ce et Mg-1.44Nd traités thermiquement sont recouverts d'un film épais et irrégulier de produits de corrosion. Certaines fissures peuvent être observées à la surface de l'alliage Mg-1.44Nd traité thermiquement, comme le montre la flèche de la figure III.E.5(c) .

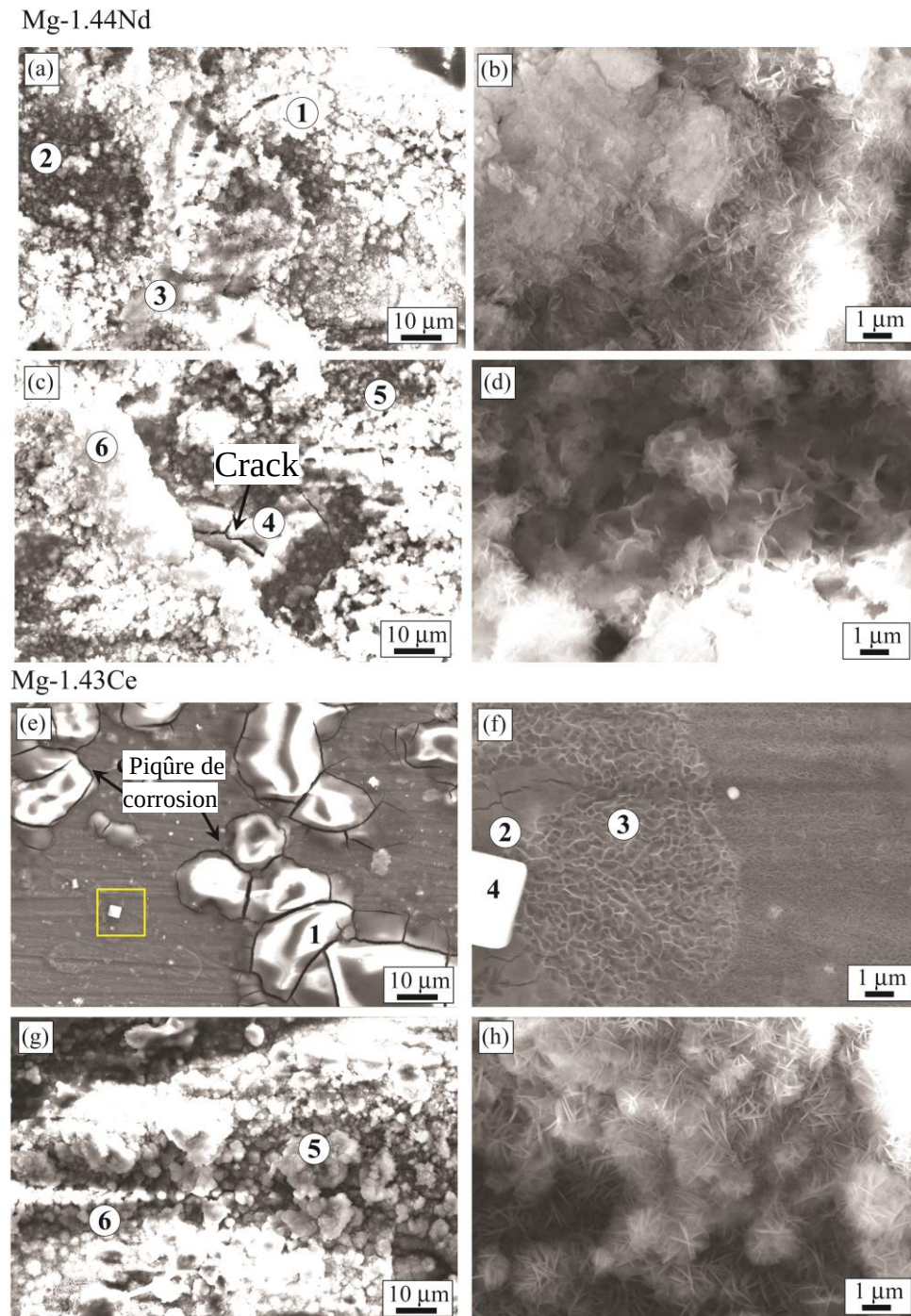


Figure III.E.533 : Micrographies MEB montrant les morphologies des produits de corrosion de (a) et (b) Mg-1.44Nd brut de coulée, (c) et (d) Mg-1.44Nd traité thermiquement, (e) et (f) Mg-1.43Ce brut de coulée et (g) et (h) alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement après immersion dans la solution NaCl 0.9 % pendant 2 h.

Tableau III.E.8 : Analyse EDS à plusieurs endroits de la surface (voir figure III.E.5) des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce bruts et traités thermiquement après immersion dans la solution NaCl 0.9% pendant 2 h.

Mg-1.44Nd						
Element (% en pds)	1	2	3	4	5	6
C	1.14	-	-	2.47	-	-
O	2.74	39.5	51.4	45.8	38.3	58.1
Mg	41.9	60.2	48.2	40.9	61.4	41.9
Cl	6.02	-	-	10.53	-	-
Nd	0.23	0.32	0.43	0.29	0.33	0.04
Mg-1.43Ce						
Element (% en pds)	1	2	3	4	5	6
C	0.64	2.99	-	-	-	-
O	52.4	41.9	40.5	17.9	38.6	33.0
Mg	42.7	41.7	58.6	47.9	58.9	66.3
Cl	4.02	11.4	-	-	-	-
Ce	0.3	1.99	0.93	34.07	2.5	0.65

Une quantité relativement élevée de Cl (10 %) a été identifiée dans ces fissures (point 4). À fort grossissement, la surface des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce corrodés présente des agrégats en forme d'aiguilles, dont la longueur est beaucoup plus faible dans l'alliage Mg-1.43Ce. De plus, l'analyse EDS des produits de corrosion indique que le film de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut contenir des ions chlorure Cl.

Il est à noter que les ions Cl sont absents du produit de corrosion de l'alliage Mg-1.43Ce traité thermiquement. La présence d'ions Cl accélère la dissolution du film protecteur et fait augmenter la vitesse de corrosion en transformant le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgCl_2 plus soluble [15, 16]. En fait, il a été démontré que l'influence de la concentration en ions chlorure sur le produit de corrosion était plus importante dans la solution contenant de faibles concentrations de chlorure [16, 17].

La surface de l'alliage Mg-1.43Ce tel que coulé présente une morphologie totalement différente (figure III.E.5(e)). La surface de l'échantillon souffre de piquûres de corrosion, et d'une phase de couleur blanche qui est observée au sommet des fissures et qui a été identifiée comme étant du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (point 1). La formation de piquûres de

corrosion dans l'alliage Mg-1.43Ce brut de coulée pourrait être attribuée à la présence de secondes phases le long des joints des grains.

Il a récemment été démontré que le rôle des secondes phases contenant des éléments RE sur la corrosion par piquûre des alliages Mg-RE était complètement différent du rôle des secondes phases dans les alliages à base de Mg sans terres rares (RE) [17-19]. Il est bien établi que l'apparition de la corrosion par piquûres est causée par les secondes phases agissant comme micro-cathode dans les alliages traditionnels à base de Mg tels que AZ91 (Mg-9Al-1Zn, % en pds)[13]. Les éléments RE étant plus actifs que le Mg, il a été démontré que les secondes phases des alliages à base de Mg-RE se dissolvent préférentiellement au stade initial de la corrosion en agissant comme des micro-anodes [17-19]. Il a été constaté que la corrosion par piquûres dans les alliages de Mg-RE comportait trois étapes. Tout d'abord, la phase anodique se dissout, suivie de la corrosion de la matrice de Mg, puis la corrosion par piquûres apparaît le long de la profondeur des phases dissoutes[18].

Le fort agrandissement de la zone carrée montre une caractéristique intéressante (figure III.E.5(f)), dans laquelle les particules sont entourées de micro-fissures (point 2) et deux morphologies distinctes d'amas en forme d'aiguille. Les agrégats en forme d'aiguilles sont plus longs et plus fins (~400 nm) à proximité de la particule de Ce et leur morphologie semble changer à mesure que l'on s'éloigne de la particule de Ce. Loin de la particule de Ce (~ 7 μ m), ces agrégats diminuent en taille jusqu'à ~100 nm et semblent plus denses[20].

Visiblement, le film de produit de corrosion contient les éléments RE, comme le montre le tableau 4, et la concentration de l'élément Ce est relativement plus élevée que celle de l'élément Nd, ce qui pourrait expliquer la bonne résistance à la corrosion de l'alliage Mg-1.43Ce par rapport à l'alliage Mg-1.44Nd.

En résumé, sur la base de l'évolution des microstructures des deux alliages après traitement thermique (figure III.E.1), l'amélioration relative de la résistance à la corrosion de l'alliage Mg-1.44Nd est attribuée à l'augmentation de la fraction volumique de la seconde phase et à leur distribution homogène dans la microstructure ; c'est-à-dire qu'ils agissent comme une barrière contre la corrosion.

En revanche, la grande amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage Mg-1.43Ce est principalement due à la dissolution de la deuxième phase au voisinage des joints des grains, ce qui empêche la corrosion galvanique de se produire.

Les résultats de la diffraction des rayons X présentés à la figure III.E.2 suggèrent que l'orientation des grains peut également contribuer à l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages traités thermiquement. Il a été observé que les grains ayant une texture basale (001) sont plus résistants à la corrosion que des grains prismatiques (100) ou d'autres orientés dans l'alliage AZ31 et le Mg pur immergé dans une solution de NaCl [21, 22]. La réduction de la dissolution du Mg dans les grains avec une orientation basale (001) a été attribuée au plan cristallographique (001) à empilement compact avec une coordination atomique plus élevée, une liaison atomique plus étroite et une énergie de surface plus faible [22].

Les présents résultats aident à mieux comprendre la relation entre la quantité, la distribution des secondes phases et la réponse à la corrosion et, par conséquent l'augmentation des performances des alliages à base de Mg comme matériaux de structure. Une constatation intéressante est le fait que la résistance à la corrosion dépend fortement de l'élément d'alliage spécifique des RE. À l'avenir, il serait intéressant de se pencher sur l'effet des différents éléments d'alliage Mg-RE et de leurs concentrations optimales sur le comportement à la corrosion des alliages à base de Mg. Ces connaissances permettent de concevoir une nouvelle génération d'alliage à base de Mg avec un comportement à la corrosion mieux contrôlable.

Conclusion

1. L'effet du traitement thermique à 535°C pendant 6 h sur la microstructure et le comportement à la corrosion dans la solution NaCl 0.9% des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce a été étudié.
2. Il a été constaté que le traitement thermique conduit à une distribution plus uniforme des secondes phases dans l'alliage Mg-1.44Nd et à leur dissolution le long des joints de grains dans l'alliage Mg-1.43Ce.
3. La distribution uniforme des secondes phases dans la microstructure peut améliorer la résistance à la corrosion, comme le cas de l'alliage Mg-1.44Nd. En effet, la dissolution des deuxièmes phases le long des joints de grains améliore considérablement la résistance à la corrosion, comme le montre le cas de l'alliage Mg-1.43Ce.
4. Pour les deux alliages, les produits de corrosion comprennent l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ et l'oxyde de magnésium MgO .

5. Les morphologies de la corrosion dépendent fortement de la répartition de la deuxième phase. L'alliage Mg- 1.43Ce brut de coulée souffre de corrosion par piqûres, en raison de la présence de la deuxième phase dans les joints de grains. Une corrosion plus uniforme a été constatée dans les alliages traités thermiquement, en raison de la distribution homogène des secondes phases.

Références bibliographiques

- [1] Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T. Langdon, Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, *Materials Science and Engineering A*, 724 (2018) 477-485.
- [2] L.L. Rokhlin, *Magnesium alloys containing rare earth metals : structure and properties*, Taylor & Francis, London, 2003.
- [3] J.-W. Chang, X. Guo, P. Fu, L. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) alloy, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 52 (2007) 3160-3167.
- [4] G.-L. Song, A. Atrens, *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*, *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33.
- [5] H. Jia, X.H. Feng, Y. Yang, Microstructure and corrosion resistance of directionally solidified Mg-2wt.% Zn alloy, *Corrosion Science*, 120 (2017).
- [6] X. Zhao, L. Shi, J. Xu, A Comparison of Corrosion Behavior in Saline Environment: Rare Earth Metals (Y, Nd, Gd, Dy) for Alloying of Biodegradable Magnesium Alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 29 (2013) 781-787.
- [7] J. Fernández, Y. Ouardi, J. Bonastre, J.M. Molina, F. Cases, Modification of the magnesium corrosion rate in physiological saline 0.9 wt % NaCl via chemical and electrochemical coating of reduced graphene oxide, *Corrosion Science*, 152 (2019).
- [8] N. Saikrishna, G.P.K. Reddy, B. Munirathinam, B.R.J.J.o.m. Sunil, alloys, Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy, 4 (2016) 68-76.
- [9] D.-J. Lin, F.-Y. Hung, M.-L. Yeh, H.-P. Lee, T.-S. Lui, Development of a novel micro-textured surface using duplex surface modification for biomedical Mg alloy applications, *Materials Letters*, 206 (2017).
- [10] N. Birbilis, M. Easton, A. Sudholz, S. Zhu, M. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 51 (2009) 683-689.

- [11] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-RE alloys: RE = Ce, La, Nd, Y, Gd, Corrosion Science, 76 (2013) 98-118.
- [12] S. Wang, D. Xu, X.-B. Chen, E. Han, C. Dong, Effect of heat treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy, Corrosion Science, 92 (2015).
- [13] T. Zhang, Y. Shao, G. Meng, C. Zhongyu, F. Wang, Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior, Corrosion Science, 53 (2011) 1960-1968.
- [14] M. Santamaria, F. di quarto, S. Zanna, P. Marcus, Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS), Electrochimica Acta, 53 (2007) 1314-1324.
- [15] R. Ambat, N. Aung, W. Zhou, Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy, Corrosion Science, 42 (2000) 1433-1455.
- [16] H. Altun, S. Sen, Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy, Materials & Design, 25 (2004) 637-643.
- [17] J. Liu, Y. Song, C. Jiachen, P. Chen, D. Shan, E.-H. Han, The Special Role of Anodic Second Phases in the Micro-galvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy, Electrochimica Acta, 189 (2015).
- [18] Y. Song, D. Shan, E.-H. Han, Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93, Journal of Materials Science & Technology, 33 (2017).
- [19] C. Cai, R. Song, L. Wang, J. Li, Effect of anodic T phase on surface micro-galvanic corrosion of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd alloys, Applied Surface Science, 462 (2018).
- [20] Y. Song, E.-H. Han, K. Dong, D. Shan, C. Yim, B.S. You, Study of the corrosion product films formed on the surface of Mg-xZn alloys in NaCl solution, Corrosion Science, 88 (2014) 215-225.
- [21] R. Xin, B. Li, L. Li, Q. Liu, Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5 wt.% NaCl, Materials & Design - MATER DESIGN, 32 (2011) 4548-4552.
- [22] G.-L. Song, Z. Xu, Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, Corrosion Science, 63 (2012) 100-112.

Partie F:

Corrosion et

cytocompatibilité des

alliages Mg-RE

III.F.1 Résultats

III.F.1.1 Tests électrochimiques

La figure III.F.1a présente les courbes de polarisation potentiodynamique pour les alliages Mg-RE étudiés pour les alliages Mg-RE étudiés après 2 h d'immersion dans une solution de DMEM. La partie anodique coïncidait pour tous les alliages, cependant, les alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy présentaient un potentiel de rupture (E_b) identique à -1.36 V SCE, ce qui indique la rupture du film d'oxydes protecteurs et la formation de piqûres de corrosion. La densité de courant dans la partie cathodique a augmenté avec l'élément RE comme suit : Mg-0.3Ce < Mg-1.44Nd < Mg-20.41Dy < Mg-0.63Gd (comme indiqué par la flèche).

Pour tous les alliages Mg-RE, la dissolution du métal Mg (partie anodique) et l'évolution de l'hydrogène (partie cathodique) n'étaient pas symétriques. Par conséquent, les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) ont été déduites en extrapolant la région cathodique des courbes de Tafel [1-3]

Les résultats sont indiqués dans le tableau III.F.1. Les alliages Mg-0,3Ce et Mg-1,44Nd ont eu la valeur E_{corr} la plus élevée (-1.94 V). Tandis que les valeurs E_{corr} des alliages Mg-0,63Gd et Mg-0,41Dy (~ -1.70 V) ont été décalées davantage vers une valeur positive, montrant que les deux alliages sont plus nobles que Mg-0,63Ce et Mg-1.44Nd. Cependant, les valeurs I_{corr} semblent diminuer dans l'ordre suivant : Mg-1.44Nd < Mg-0.3Ce < Mg-0.63Gd < Mg-0.41Dy.

La vitesse de corrosion (CR_p) peut être estimée sur la base des valeurs I_{corr} comme suit [4] :

$$CR_p = 22.8 I_{corr} \quad (\text{III.F.1})$$

Tableau III.F.9 : Potentiel de corrosion et densité de courant fittés à partir des courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution DMEM.

Échantillon	E_{corr} (V)	I_{corr} (A.cm ⁻²)	β_c (V/dec)	CR_p (mm/année)
Mg-0.3Ce	-1.94	0.0038	-0.722	0.08
Mg-1.44Nd	-1.94	0.0048	-0.559	0.11
Mg-0.63Gd	-1.71	0.0030	-0.423	0.06
Mg-0.63Gd	-1.70	0.0022	-0.414	0.05

La valeur de la vitesse de corrosion des alliages étudiés présentée dans le tableau III.F.1 a augmenté comme suit : $\text{Mg-0.41Dy} < \text{Mg-0.63Gd} < \text{Mg-0.3Ce} < \text{Mg-1.44Nd}$

La figure III.F.1(b-d) montre les diagramme de Nyquist, de Bode et d'angle de phase des alliages étudiés. Les courbes de Nyquist présentent trois formes différentes en fonction des éléments d'alliage d'RE, indiquant un mécanisme de corrosion différent pour chaque alliage de Mg-RE.

Il est intéressant de noter que les diagrammes de phase, illustrés en figure III.F.1(c), indiquent la présence d'une troisième boucle capacitive dans la région des hautes fréquences pour tous les alliages de Mg-RE (voir la flèche). Cette boucle capacitive est très petite et n'a pas pu être distinguée dans les diagrammes de Nyquist. Souvent, les alliages à base de Mg montrent la présence de seulement deux boucles capacitatives [5].

Cependant, certains travaux ont démontré la présence de la troisième boucle capacitive en particulier dans les alliages à base de Mg [2, 6, 7] enrobés ou après un temps d'immersion différent [8-12]. La figure III.F.1(d) montre que l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence (tracés de Bode) est très similaire pour tous les alliages Mg-RE dans lesquels l'impédance diminue avec l'augmentation de la fréquence.

La figure III.F.1(b) a montré que la résistance à la corrosion des alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy est meilleure que celle des alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.3Ce, comme l'indiquent les dimensions élevées des deux boucles capacitatives dans les alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy.

Un circuit électrochimique équivalent est proposé pour élucider davantage le mécanisme de corrosion des alliages de Mg-RE étudiés, comme le montre la figure III.F.1(e). Les données du montage correspondantes sont énumérées dans le tableau III.F.2. Les R_s reflètent la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. R_d/CPE_d correspondent à la boucle capacitive dans la région des hautes fréquences et font référence à la résistance et à la capacité du produit déposé [12]. Certains travaux ont attribué cette boucle capacitive au processus d'adsorption et à la formation d'ions Mg^{+2} pendant le processus de corrosion [9, 10]. Les R_f/CPE_f s'adaptent à la boucle capacitive dans la région des moyennes fréquences et font

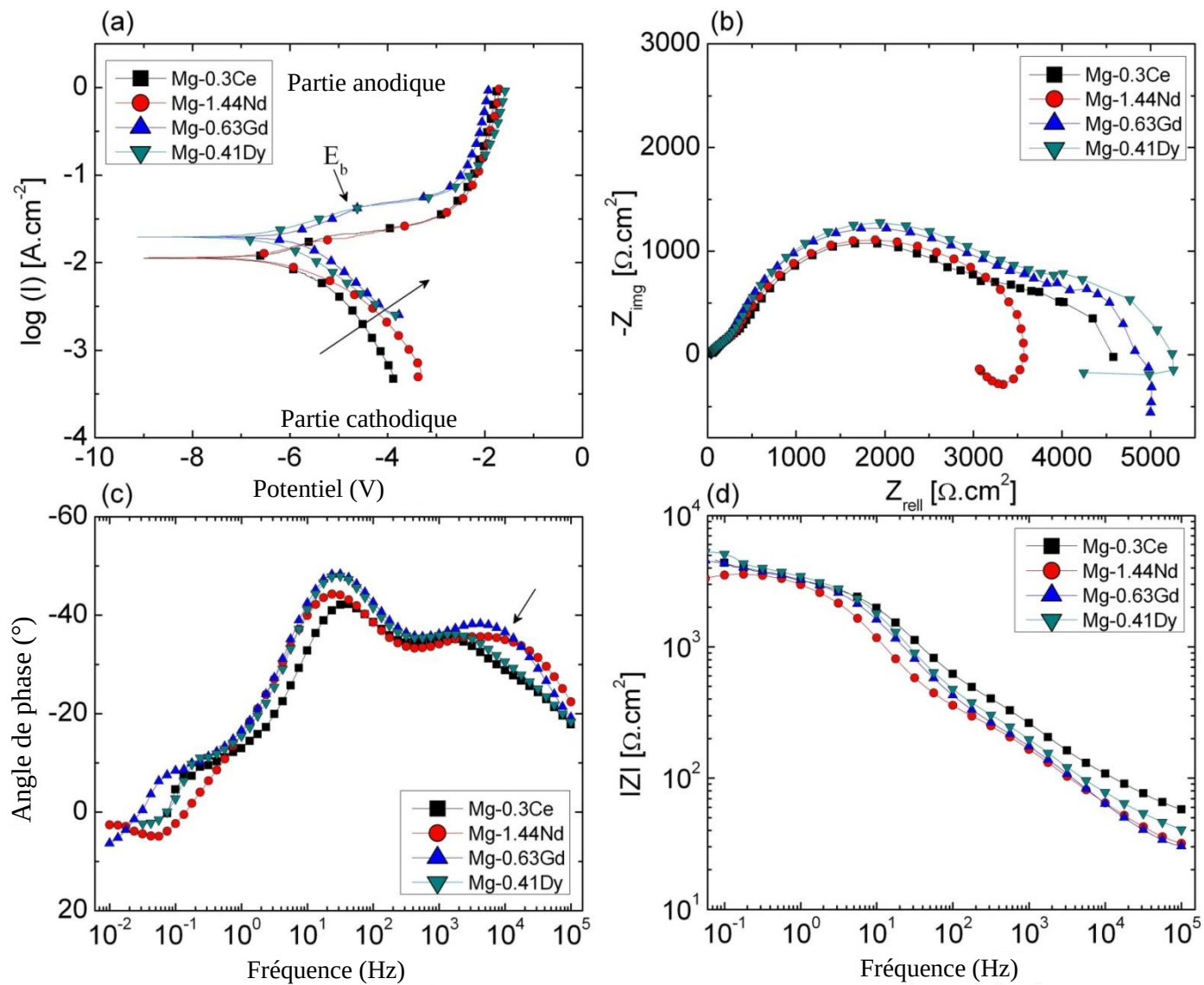


Figure III.F.34 : a) Courbes de polarisation potentiodynamique, b) diagramme de Nyquist, c) diagrammes de phase et d) diagrammes de Bode pour les alliages Mg-0.3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy en solution DMEM et e) circuit équivalent utilisé pour adapter les données expérimentales.

référence à la résistance du film développé à partir de la matrice de l'alliage et à sa capacité correspondante [12]. R_{dl}/CPE_{dl} correspond à la boucle capacitive dans la région des basses fréquences et fait référence à la résistance de transfert de charge et à la formation de la double couche à l'interface entre l'échantillon et la solution[13].

On sait que CPE est défini par deux valeurs, Y et n , et qu'il est généralement utilisé à la place de la capacité en cas de non-homogénéité de la surface de l'échantillon[14]. Le CPE se transformera en condensateur lorsque $n = 1$. L présente l'inductance et indique généralement l'apparition de piqûres de corrosion[15].

Les valeurs R_s sont relativement similaires pour l'alliage Mg-RE, à l'exception de l'alliage Mg-0.3Ce (39,3 $\Omega.cm^2$), ce qui indique que les éléments d'alliage RE présentent un comportement similaire au contact de la solution DMEM. Les boucles capacitatives correspondant au produit de corrosion formé à la surface de l'échantillon (CPE_d et CPE_f) ne sont pas bien définies car leurs valeurs n_d et n_f étaient loin de l'unité. Le CPE_d de l'alliage Mg-1.44Nd présente la valeur la plus faible par rapport aux autres alliages Mg-RE, ce qui indique une mauvaise résistance à la corrosion de l'alliage Mg-1.44Nd. Les valeurs CPE_{dl} se situent dans la fourchette du système métal/solution typique (10-100 $\mu F.cm^{-2}$)[16].

Tableau III.F.210: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des ajustements des données expérimentales de l'EIS des alliages Mg-RE en solution DMEM.

Alliage	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_d ($\Omega.cm^2$)	$CPE_d(F.cm^{-2})$		R_f ($\Omega.cm^2$)	$CPE_f(F.cm^{-2})$		R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$CPE_{dl}(F.cm^{-2})$		L ($H.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)
			$Y.10^{-5}$	n		$Y.10^{-5}$	n		$Y.10^{-5}$	n		
Mg-0.3Ce	39.3	577.3	3.64	0.52	2444	38	0.71	1831	1.23	0.88	-	4891.6
Mg-1.44Nd	20.44	281.2	2.71	0.57	2756	6.31	0.68	890.3	2.90	0.93	2412	3947.94
Mg-0.63Gd	21.83	215.9	1.72	0.64	3252	55	0.57	2749	1.89	0.83	-	6238.73
Mg-0.41Dy	28.76	362.9	3.50	0.56	3692	36	0.88	2923	1.45	0.86	10195	7006.66

En général, la valeur élevée de R_{ct} et R_f indique un faible taux de corrosion. Comme le montre le tableau III.F.2, les alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy présentent une bonne résistance à la corrosion par rapport à l'alliage Mg-0.3Ce et Mg-1.44Nd. De

plus, il est évident que l'inductance de l'alliage Mg-0.4Dy est beaucoup plus élevée (10195 H.cm^{-2}) que celle de l'alliage Mg-1.44Nd (2412 H.cm^{-2}), ce qui démontre une corrosion relativement uniforme [5].

La résistance de polarisation peut être calculée en utilisant les différentes résistances présentes dans le circuit équivalent [17] :

$$R_p = R_s + R_{dl} + R_{ad} + R_f \quad (\text{III.F.2})$$

Les valeurs de R_p sont additionnées dans le tableau III.F.2. Comme on peut le voir, le R_p augmente dans l'ordre suivant : Mg-0.41Dy < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-1.44Nd, ce qui est en bon accord avec le résultat des courbes de polarisation.

III.F.1.2 Tests d'immersion

La figure III.F.2 présente les images de surface des échantillons de Mg-RE étudiés avant l'immersion, après une immersion de 3 jours dans du DMEM + 10% de FBS et après élimination du produit de corrosion par traitement à l'acide chromique. Après l'immersion, la couche de corrosion est apparue de couleur grise. On peut mentionner qu'au niveau macroscopique, cette couche semblait homogène pour les alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.42Dy et non pour les alliages Mg-0.3Ce et Mg-1.44Nd. En effet, après traitement à l'acide chromique, la surface de l'alliage Mg-1.44Nd indiquait un processus de corrosion sévère. La microstructure des gros grains est facilement visible sur la surface de l'alliage Mg-0.41Dy. L'alliage Mg-0.63Gd présentait la meilleure surface et même certaines régions n'étaient pas corrodées comme le montrent les flèches.

La vitesse de corrosion des alliages de Mg-RE étudiés a été calculée par perte de poids et les résultats sont présentés à la figure III.F.3(a). L'alliage Mg-1.44Nd présentait le taux de corrosion le plus élevé ($1.91 \pm 0.31 \text{ mm/an}$), suivi par le Mg-0.3Ce ($1.81 \pm 0.06 \text{ mm/an}$), le Mg-0.41Dy ($1.75 \pm 0.1 \text{ mm/an}$) et l'alliage Mg-0.63Gd le plus faible ($1.53 \pm 0.23 \text{ mm/an}$).

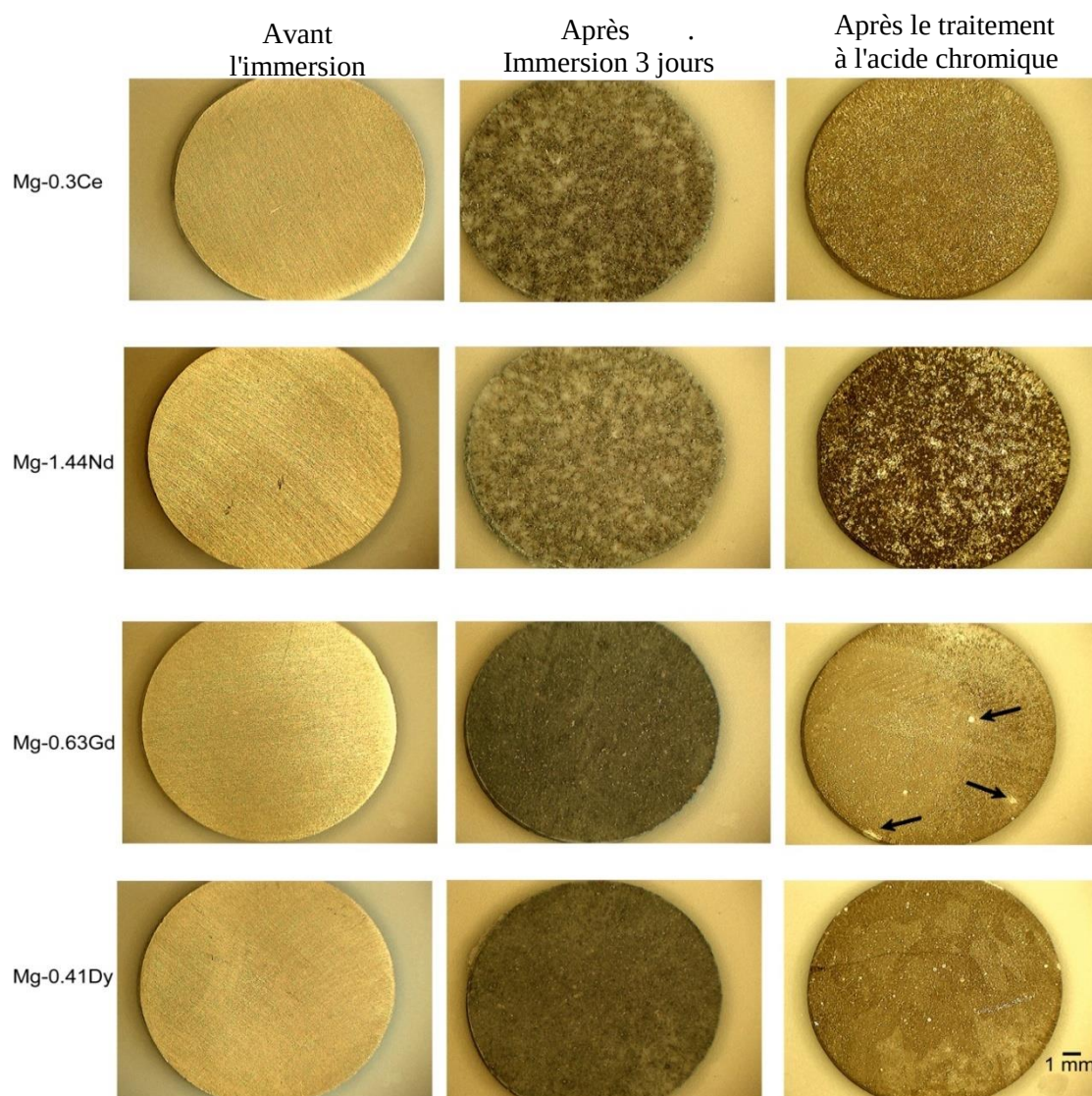


Figure III.F.235 : Images d'échantillons d'alliages Mg-RE étudiés avant l'immersion, après l'immersion et après le traitement à l'acide chromique. Les flèches montrent certaines régions encore non corrodées dans l'alliage Mg-0.63Gd.

Les figures III.F.3(b) et III.F.3(c) montrent l'évolution du pH et de l'osmolalité des alliages de Mg-RE étudiés après 3 jours d'immersion dans une solution de DMEM +10% FBS. Il est évident que le pH de tous les alliages de Mg-RE a augmenté avec l'augmentation du temps d'immersion, ce qui indique l'alcalinisation de la solution. On observe une évolution similaire de l'osmolalité due à l'augmentation des particules de soluté - produits de dégradation dans la solution. L'évolution de la valeur du pH a été similaire pour les alliages Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy (~ 8.23), tandis que l'alliage Mg-0.3Ce présentait la valeur de pH la plus faible (8.13 ± 0.02). Ainsi, l'alliage

Mg-0.3Ce présentait également la valeur d'osmolalité la plus faible (0.45 ± 0.0029 Osmoles/kg) et l'alliage Mg-0.63Gd la plus élevée (0.53 ± 0.025 Osmoles/kg).

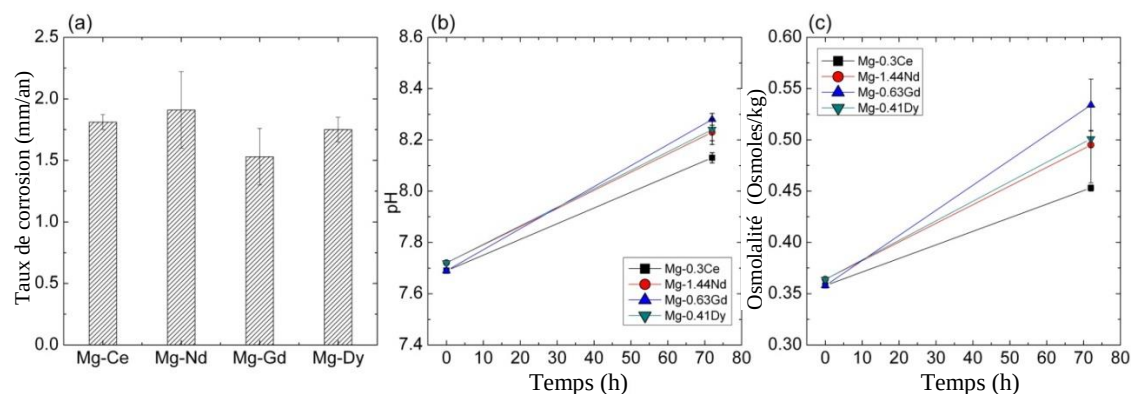


Figure III.F.336: (a) Evolution du taux de corrosion, (b) du pH et (c) de l'osmolalité dans les alliages Mg-0.3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy en fonction du temps d'immersion dans une solution de DMEM +10%FBS.

III.F.1.3 Morphologie de la corrosion

Les figures III.F.4-7 et le tableau III.F.3 montrent la morphologie de la corrosion avec les cartes EDS correspondantes des alliages Mg-0.3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy après 3 et 7 jours d'immersion dans une solution de DMEM + 10 % de FBS, respectivement. Après 3 jours d'immersion, les alliages de Mg-RE présentent une morphologie similaire avec la présence de fissures sur l'ensemble des surfaces, probablement dues à la déshydratation. De plus, un certain produit de corrosion blanc était visible sur le dessus des surfaces. Le tableau III.F.3 a révélé que les produits de corrosion étaient principalement composés d'éléments O, C, Ca et Mg. En outre, de faibles concentrations d'éléments RE ont été détectées à la surface des alliages Mg-RE. La morphologie de la corrosion semblait être uniforme, sauf pour les alliages Mg-0.3Ce et Mg-1.44Nd où l'on pouvait remarquer des piqures de corrosion, comme l'indiquent les flèches. Les cartes élémentaires ont démontré que le Mg s'est accumulé autour des puits en raison de la dissolution de la matrice de Mg alors que les puits étaient riches en O, C et en petite quantité d'élément Ca. Contrairement aux alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy, l'élément S était absent des deux surfaces des alliages Mg-0.3Ce et Mg-1.44Nd. On peut supposer que la présence de l'élément S pourrait améliorer la résistance à la corrosion des alliages Mg-RE. La morphologie de la corrosion est restée similaire sur les surfaces des alliages Mg-RE après une immersion de 7 jours, sauf pour l'alliage Mg-0.63Gd où une morphologie complètement différente a pu être observée sur la figure

III.F.6. Le tableau III.F.3 indique que la quantité d'éléments P et Gd a diminué de manière significative après 7 jours d'immersion. Il est évident, d'après la morphologie à fort grossissement (figure III.F.6), que le produit de corrosion avait une morphologie en aiguille d'environ 1,2 μm de longueur et semblait s'entrelacer. Une morphologie de corrosion similaire a été principalement signalée dans les alliages à base de Mg et on a supposé que le produit de corrosion était plus protecteur lorsque les particules des aiguilles sont plus petites et plus denses[18].

Tableau III.F.311: Résultats de l'analyse EDS pour les alliages Mg-RE étudiés.

(% en poids)	O	C	Mg	P	Ca	S	Ce	Nd	Gd	Dy
<u>Mg-0.3Ce</u>										
3 jours	50.3	12.52	17.15	10.89	8.1	0	1.04	-	-	-
7 jours	51.66	12.23	18.34	10.07	6.77	0	0.92	-	-	-
<u>Mg-1.44Nd</u>										
3 jours	50.5	12.12	16.52	10.47	7.62	0	-	2.78	-	-
7 jours	50.65	11.69	16.14	10.54	8.01	0	-	2.98	-	-
<u>Mg-0.63Gd</u>										
3 jours	53.96	12.86	17.57	8.84	5.55	0.13	-	-	1.36	-
7 jours	52.97	28.15	16.41	2.16	-	0.24	-	-	0.07	-
<u>Mg-0.41Dy</u>										
3 jours	50.08	12.5	16.74	11.24	7.65	0.2	-	-	-	1.59
7 jours	54.34	12.59	20.23	7.31	3.88	0.19	-	-	-	1.46

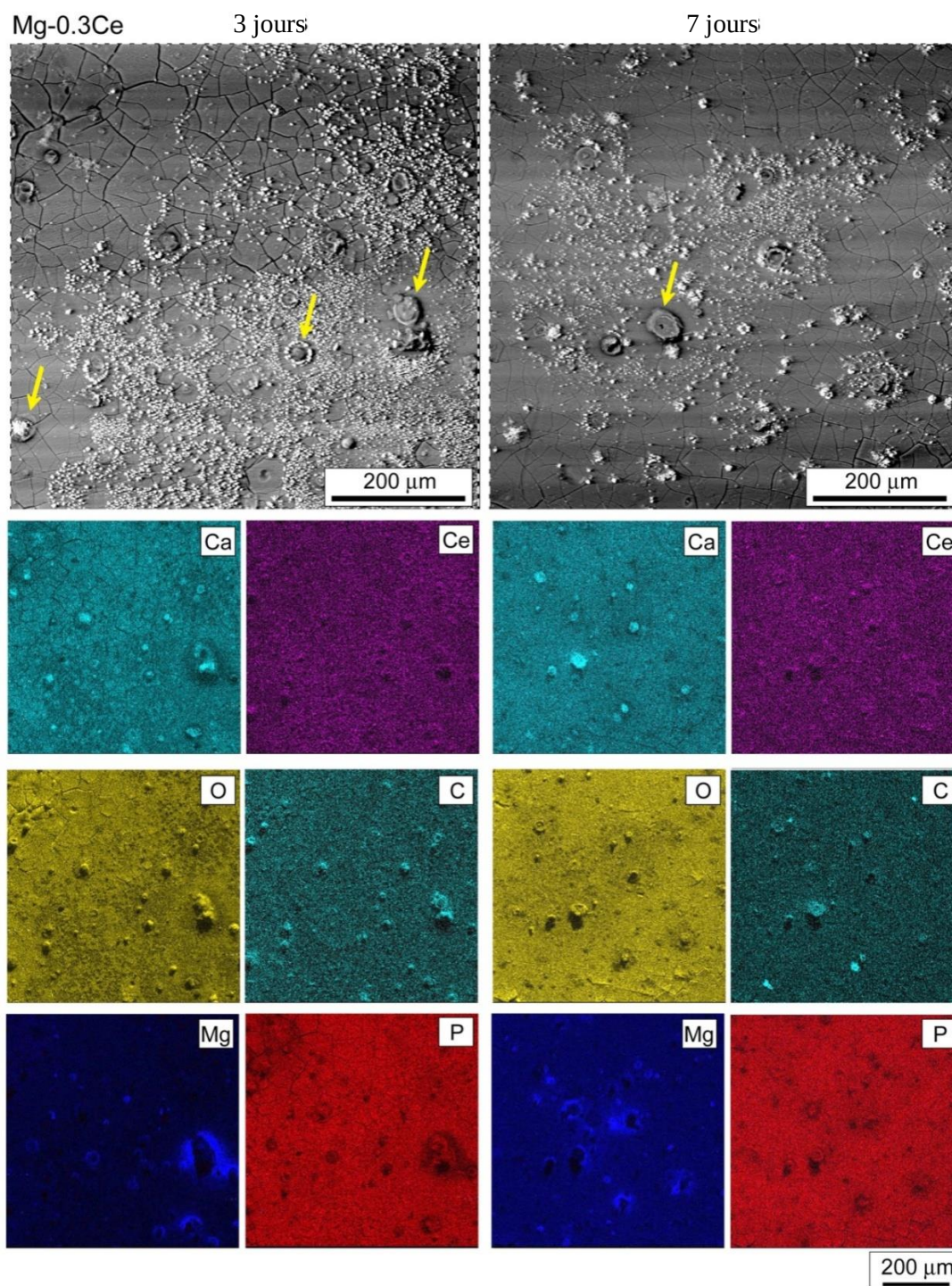


Figure III.F.437 : Micrographies MEB montrant la morphologie de la corrosion avec les cartes EDS correspondantes pour les éléments de l'alliage Ca, Ce, O, C, Mg, P de Mg-0.3Ce respectivement après 3 et 7 jours d'immersion dans une solution de DMEM +10% BFS.

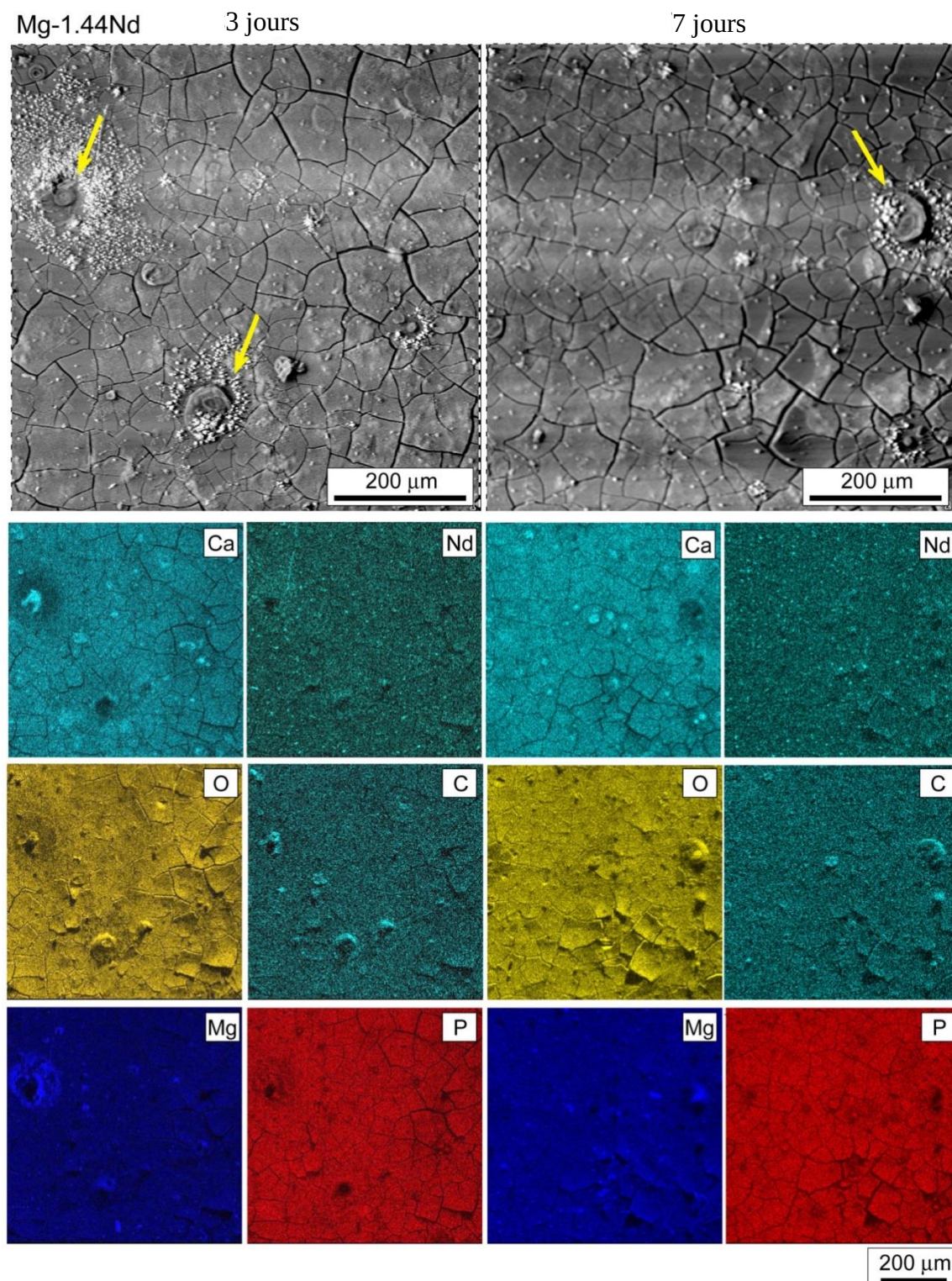


Figure III.F.38: Micrographies MEB montrant la morphologie de la corrosion avec les cartes EDS correspondantes pour les éléments de Ca, Nd, O, C, Mg, P de l'alliage Mg-1.44Nd respectivement après 3 et 7 jours d'immersion dans une solution DMEM +10% BFS.

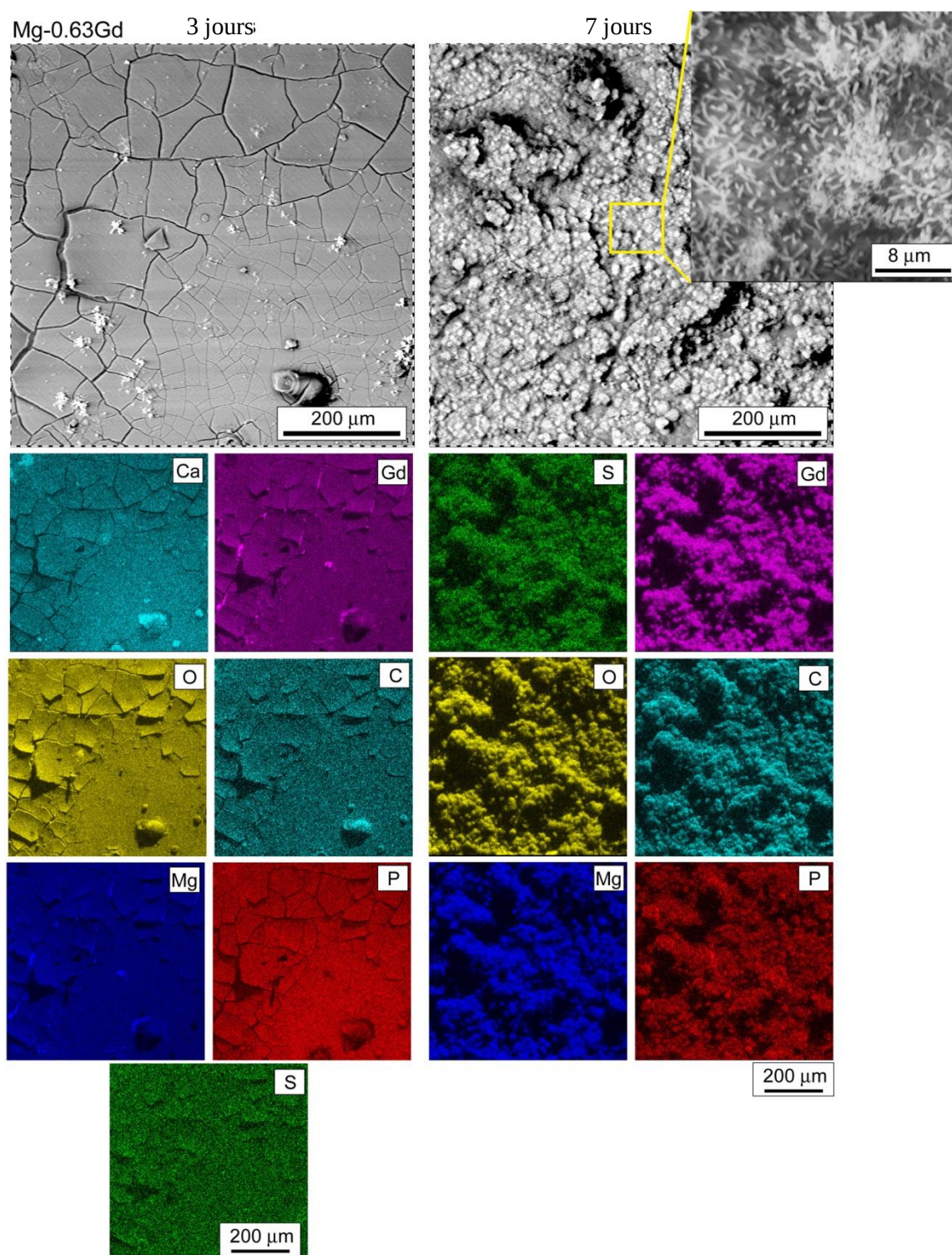


Figure III.F.639 : Micrographies MEB montrant la morphologie de la corrosion avec les cartes EDS correspondantes pour les éléments de Ca, Gd, O, C, Mg, P et S de l'alliage Mg-0.63Gd respectivement après 3 et 7 jours d'immersion dans une solution DMEM +10% BFS.

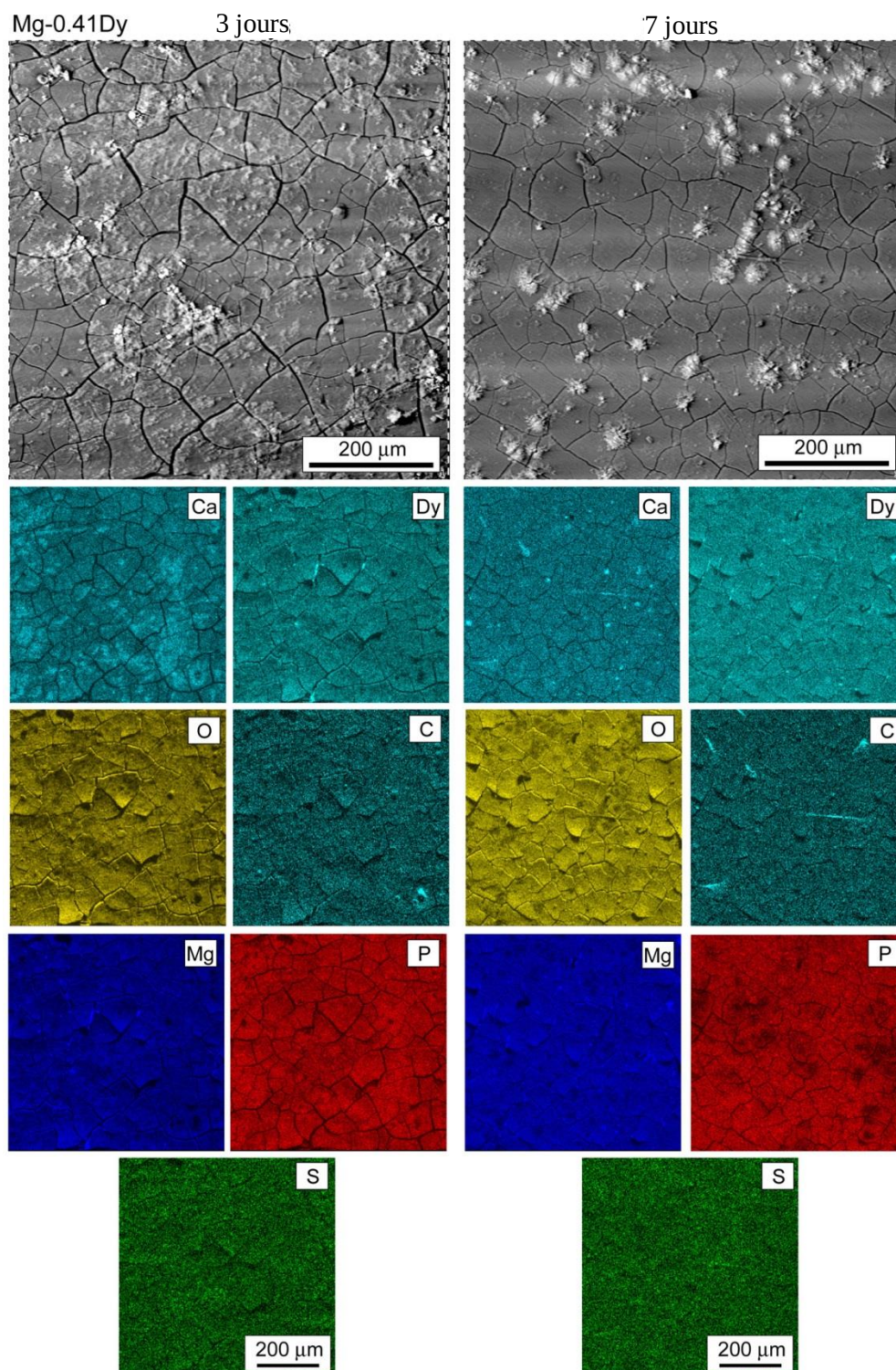


Figure III.F.7: Micrographies MEB montrant la morphologie de la corrosion avec les cartes EDS correspondantes pour les éléments de Ca, Dy, O, C, Mg, P et S de l'alliage Mg-0.41Dy respectivement après 3 et 7 jours d'immersion dans une solution DMEM +10% BFS.

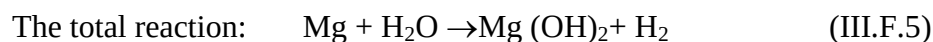
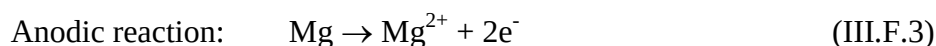
III.F.1.4 Test de cytotoxicité

La figure III.F.8 présente des images de fluorescence représentatives de la coloration vivante/morte après 3 et 7 jours sur les alliages de Mg-RE étudiés. Les couleurs verte et rouge représentent les cellules respectivement vivantes et mortes. Comme on peut le voir, plusieurs cellules vertes et quelques cellules rouges ont pu être observées à la surface des alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.3Ce après 3 et 7 jours. En revanche, on ne trouve pratiquement pas de cellules à la surface des alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy, ce qui indique la toxicité de ces deux alliages. Comme on peut le voir sur la figure III.F.9, les deux alliages étaient encore réactifs (formation de bulles de gaz).

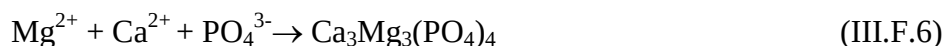
III.F.2 Discussion

III.F.2.1 Procédé de corrosion

Le processus de corrosion d'un alliage à base de Mg en solution aqueuse se produit à la suite des réactions[19] :



D'après ces réactions, on s'attend à ce que les courbes de Nyquist contiennent deux boucles capacitatives, l'une pour la formation du produit de corrosion $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (équ. III.F.5) et l'autre pour la formation d'une double couche à la surface de l'échantillon (équ. III.F.3 et III.F.4). Cependant, dans la présente étude, le tracé de Nyquist pour tous les alliages Mg-RE étudiés présente trois boucles capacitatives (figure III.F.1). La formation de la troisième boucle capacitive a été attribuée à la formation de différentes couches de produits de corrosion sur l'alliage de l'échantillon. Il a été démontré que la précipitation de la phase $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$ pouvait se produire lorsque les alliages à base de Mg sont immergés dans une solution contenant déjà des ions Ca et P suite à la réaction [20] :



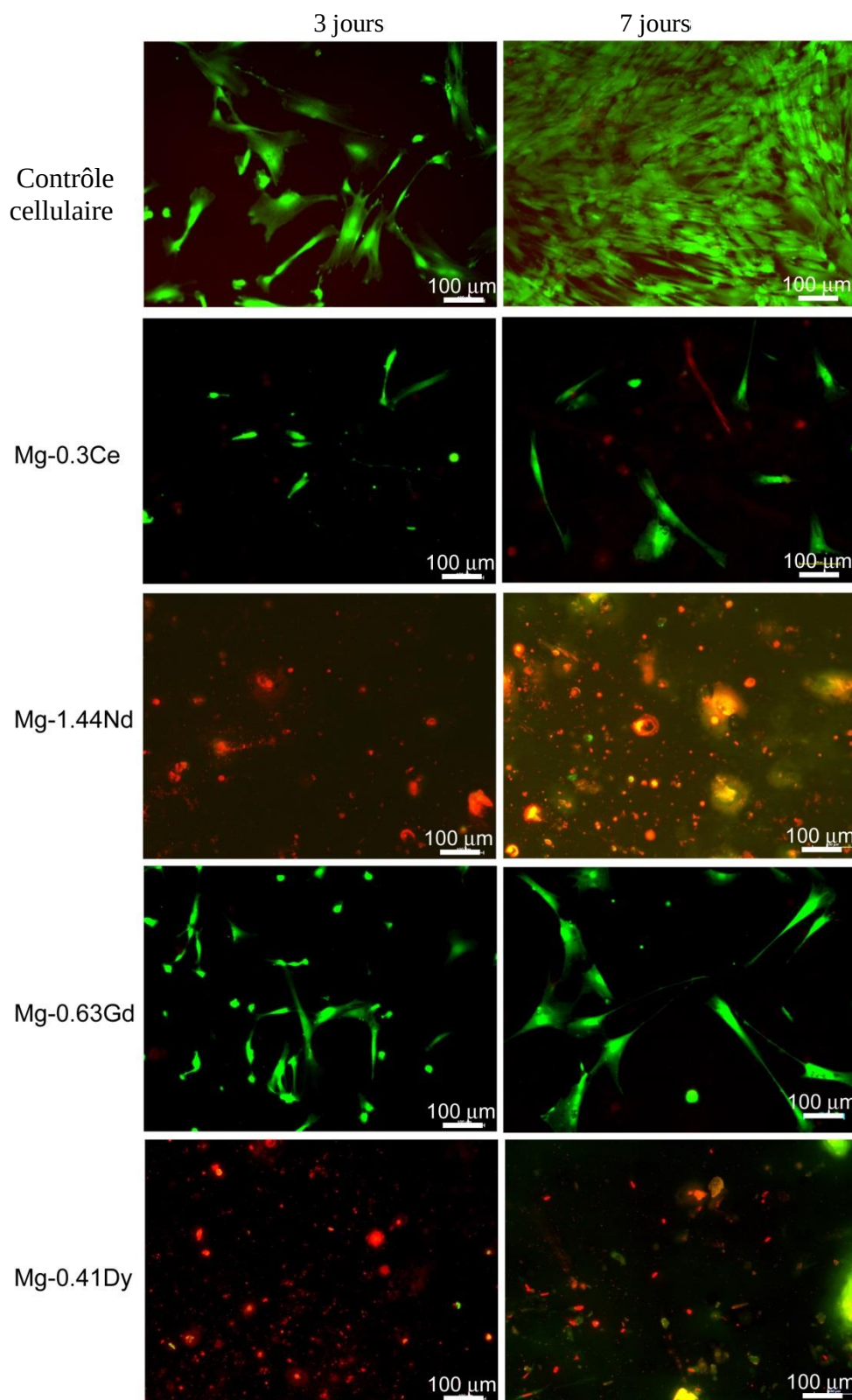


Figure III.F.8 : Images de fluorescence de la coloration vivante/morte de la cellule après une incubation de 3 et 7 jours sur les alliages de Mg-RE étudiés. Les couleurs verte et rouge représentent, les cellules respectivement vivantes et mortes. Images de fluorescence.

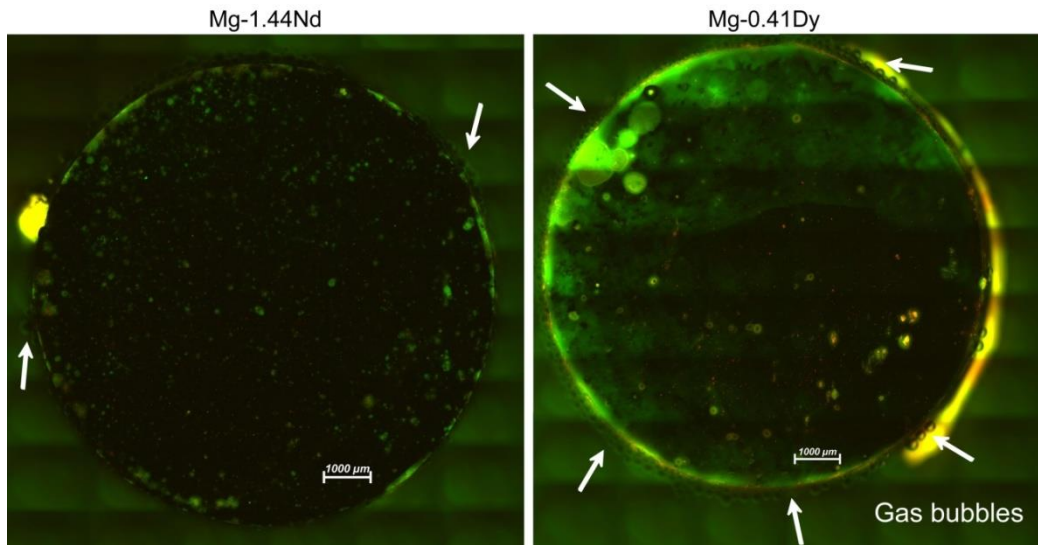
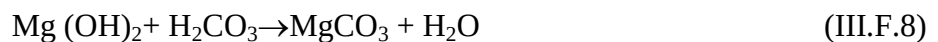


Figure III.F.9 : Dégagement de bulles de gaz des alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy après 7 jours d'incubation.

Ceci est en bon accord avec les résultats de la morphologie de la corrosion dans laquelle une forte teneur en P et Ca a été trouvée à la surface des alliages de Mg-RE (figures III.F.4-7 et tableau III.F.3). En outre, la morphologie de la corrosion indiquait la présence d'une forte teneur en éléments C et O, ce qui reflète la formation possible d'un composant MgCO_3 . La présence de composant MgCO_3 a été signalée sur des alliages à base de Mg et il a été démontré que son épaisseur augmente avec le temps d'immersion [21, 22]. La formation du composé MgCO_3 est due à la présence de CO_2 suivant la réaction [22] :



Cependant, la quantité de C et de O semble être stable (tableau III.F.3) et inchangée avec une augmentation du temps d'immersion de 3 à 7 jours, sauf pour l'alliage Mg-0.63Gd dans lequel la concentration de C est passée de 12.86 à 28.15%. Les résultats de la morphologie de la corrosion ont indiqué que les éléments RE contribuaient également à la formation de produits de corrosion. Cependant, l'évolution du test électrochimique et la perte de poids indiquent que l'alliage Mg-RE a réagi différemment. La résistance à la corrosion obtenue à partir des courbes de Tafel et de Nyquist a augmenté dans l'ordre suivant : $\text{Mg-0.41Dy} < \text{Mg-0.63Gd} < \text{Mg-0.3Ce} < \text{Mg-1.44Nd}$. Les photographies d'échantillons (figure III.F.2) ont confirmé la bonne qualité de surface des alliages Mg-

0.63Gd et Mg-0.41Dy après élimination des produits de corrosion. De plus, l'évolution des morphologies de corrosion après immersion pendant 3 jours a montré une distribution homogène des différents éléments à la surface des alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy contrairement aux surfaces des alliages Mg-0.3 Ce et Mg-1.44Nd où une certaine corrosion par piqûres a été constatée (figure III.F.4-7). L'apparition de la corrosion par piqûres dans l'alliage Mg-1.44Nd pourrait être attribuée à la présence d'une quantité relativement élevée de deux secondes particules différentes ($Mg_{12}Nd$ et $Mg_{24}Nd_5$), comme indiqué précédemment [18]. En outre, la grande taille de leurs particules peut également avoir influencé le mécanisme de corrosion de l'alliage. Il a été constaté que la résistance à la corrosion de l'alliage Mg-Y diminue avec une quantité croissante de phase $Mg_{24}Y_5$ [23]. Il a été démontré que les particules contenant du Ce ont un effet moins négatif sur la corrosion que les particules contenant du Nd [24]. La microstructure de l'alliage brut de coulée Mg-0.3Ce présente beaucoup plus de grains que les autres alliages Mg-RE et donc plus de joints de grains [18]. Dans ce cas, les joints des grains semblent être responsables de la corrosion par piqûres dans l'alliage Mg-0.3Ce. On sait que les joints de grains sont plus actifs en matière de corrosion que la masse [25]. En raison de la grande solubilité des éléments Gd et Dy dans la matrice de Mg, il a été précédemment signalé que la nature métastable des phases $Mg_{12}Gd$ et $Mg_{41}Dy_2$ dans les alliages actuels Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy aura moins d'effet contre la corrosion que la phase stable formée dans l'alliage Mg-1.44Nd [18]. L'augmentation de la valeur du pH modifierait la solubilité du Mg, entraînant une couche protectrice de corrosion plus stable et donc une diminution de la vitesse de corrosion [26]. Cette déclaration est en bon accord avec nos résultats où l'alliage Mg-0.63Gd présente la valeur de pH la plus élevée, comme le montre la figure III.F.3b.

Les résultats du taux de perte de poids semblent être en bon accord avec les tests électrochimiques, sauf que l'alliage Mg-0.63Gd s'est révélé inférieur à l'alliage Mg-0.41Dy. Il a été observé que la résistance à la corrosion des alliages de Mg-RE avec des RE légers (Ce, Nd) dans une solution de Hank était généralement meilleure que celle des alliages de Mg- avec des RE lourds (Gd et Dy) [27]. En outre, les résultats actuels montrent un comportement inversé où les éléments RE lourds causent une meilleure résistance à la corrosion dans la solution DMEM. Une tendance similaire a été signalée pour les mêmes alliages de Mg-RE ($Mg-0.41Dy < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-1.44Nd$) en solution de 3.5%NaCl [18]. Plusieurs recherches se fondent sur le Dy et le

Gd comme éléments d'alliage à la matrice de Mg pour des applications biomédicales [21, 28-33].

les taux de corrosion des alliages de Mg-RE étudiés étaient supérieurs à ceux du Mg pur (~ 1 mm/ an) dans des conditions similaires, c'est-à-dire immergé pendant 3 jours dans une solution de DMEM + 10 % de FBS [21]. Apparemment, le taux de corrosion des alliages actuels Mg-0.41Dy et Mg-0.63Gd est plus élevé que celui du Mg-10Dy ($\sim 0,56$ mm/an) [21] et l'alliage Mg-10Gd (~ 0.36 mm/an) [34] avec une teneur plus élevée en éléments ER. En revanche, le taux de corrosion de l'alliage Mg-1.44Nd (1.91 mm/an) s'est révélé similaire à celui de l'alliage Mg-1Nd en solution DMEM (~ 1.8 mm/an)[34]. Il a été rapporté que la vitesse de corrosion de l'alliage Mg-1Ce était d'environ $3,12$ mm/an en solution DMEM, ce qui est beaucoup plus élevé que ce que l'on trouve dans l'alliage Mg-0.3Ce actuel (~ 1.8 mm/an) [34]. En fait, la présence de sérum fœtal bovin (FBS pour Fetal Bovine Serum) dans la solution a diminué le taux de corrosion dans divers alliages à base de Mg en raison de la présence de protéines qui conduisent à la formation d'un film plus protecteur [35, 36]. Le taux de corrosion élevé des alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy par rapport à la littérature est dû, très probablement, à l'état brut de coulée des alliages actuels et à la présence de secondes phases. En général, il a été signalé que la présence de phases secondaires ou de précipitations diminue la résistance à la corrosion en agissant comme un couple galvanique avec la matrice de Mg (corrosion par piqûres) et augmente par conséquent la vitesse de corrosion dans les alliages Mg-RE [28]. En outre, les excellentes résistances à la corrosion des alliages de Mg-RE ont été signalées surtout après des traitements thermiques qui entraînent généralement la dissolution de deuxièmes phases [21, 28, 29]. Toutefois, il convient de mentionner que la présence de deuxièmes particules dans tous les alliages de Mg-RE étudiés ne montre pas d'effet de corrosion galvanique grave comme le démontrent les tests électrochimiques et la morphologie de la corrosion. Ceci est en bon accord avec la spéculation selon laquelle la corrosion galvanique due à la précipitation est plus prononcée dans les solutions à forte concentration de chlorure (Cl) telles que la solution de NaCl par rapport à la solution de DMEM[28].

III.F.2.2 Cytotoxicité

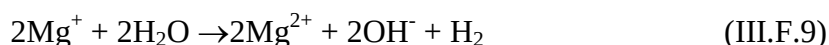
Les résultats de l'analyse des souches mortes/vivantes ont montré que les alliages Mg-0.3Ce et Mg-0.63Gd étaient plutôt cytocompatibles, contrairement aux alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy. Cependant, le Ce a été signalé comme hautement

cytotoxique par rapport au Nd [37, 38]. De plus, les alliages Mg-Dy présentaient une excellente cytocompatibilité [21]. En outre, les éléments RE légers (tels que Ce et Nd) auraient déjà des effets cytotoxiques à des concentrations plus faibles que les éléments RE lourds (tels que Gd et Dy) [37]. Apparemment, cela n'est pas totalement vrai dans le cas de la présente étude où les alliages Mg-0.41Dy et Mg-1.44Nd se sont avérés plus toxiques que l'alliage Mg-0.3Ce. Il convient de tenir compte du fait qu'il est impossible de comparer directement les résultats obtenus pour les mêmes alliages en raison de la différence de composition des alliages de Mg-RE, du processus d'élaboration et des conditions expérimentales ainsi que des méthodes d'évaluation.

Sur la base des résultats actuels, la différence pourrait très probablement être attribuée à l'état brut de coulée des alliages de Mg-RE et à la nature des produits de corrosion formés sur les surfaces de Mg-RE (figures III.F.4-7). Seul l'alliage Mg-0.63Gd a montré un changement radical de la morphologie et de la composition de la corrosion, comme le montrent la figure III.F.6 et le tableau III.F.3.

L'augmentation du pH et de l'osmolalité pendant le test d'immersion peut également affecter le comportement de cytotoxicité des alliages Mg-RE étudiés [39]. Comme le montre la figure III.F.3, l'alliage Mg-0,63Gd présente la valeur la plus élevée pour le pH et l'osmolalité également. Néanmoins, l'alliage présente la meilleure cytocompatibilité par rapport aux autres alliages Mg-RE étudiés. Il est bien connu que l'augmentation de la valeur du pH aide le produit de corrosion à être plus protecteur. En fait, il a été signalé que la variation du pH est plus critique que l'osmolalité puisque seulement 10 % de la viabilité cellulaire est réduite lorsque l'osmolalité passe de 0.3 à 0.5 Osmol/kg [40]. Sinon, l'effet du pH sur la viabilité de la cellule dépend fortement des types de cellules sélectionnés [40]. Par exemple, le milieu alcalin (pH > 8,5) provoque la mort des cellules des ostéoblastes, alors que les cellules MC3T3-E1 peuvent se développer dans le même milieu alcalin [40]. Le choix des cellules appliquées est crucial pour l'analyse in vitro des réactions cellulaires [37].

D'autre part, les mesures électrochimiques (figure III.F.1 et tableau III.F.2) ont montré que les alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy présentent à la fois une boucle d'induction résultant de l'augmentation de la dissolution du métal Mg et de la libération d'ions Mg^{2+} dans la solution [37]:



Il est intéressant de noter que la réactivité de l'élément RE contre la corrosion peut ne pas affecter le comportement de cytotoxicité des alliages Mg-RE puisque les

résultats actuels ont démontré que l'alliage Mg-0.41Dy était toxique même si sa vitesse de corrosion était à peu près la même pour l'alliage Mg-0.3Ce. Néanmoins, d'autres expériences (par exemple, un traitement thermique pour abaisser la vitesse de dégradation suivi de tests de cytotoxicité) devraient être effectuées pour confirmer cette affirmation.

Conclusion

1. Le comportement en corrosion et de dégradation des alliages binaires Mg-0,3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy (% en pds) a été étudié. L'effet de cytotoxicité de l'alliage Mg-RE a également été évalué.
2. Les tests électrochimiques et de perte de poids ont révélé que les alliages contenant des éléments RE lourds (Gd et Dy) présentaient le taux de corrosion le plus faible par rapport aux alliages contenant des éléments RE légers (Ce et Nd).
3. Les résultats ont montré que l'alliage Mg-0.63Gd était plutôt bien toléré par les cellules malgré son taux de dégradation assez élevé, suivi par l'alliage Mg-0.3Ce. Cependant, les alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy présentent la cytotoxicité la plus sévère.

Références bibliographiques

- [1] M.-C. Zhao, M. Liu, G.-L. Song, A. Atrens, Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41, *Corrosion Science*, 50 (2008) 3168-3178.
- [2] R. xu, X. Yang, P. Li, K. Suen, G. Wu, P. Chu, Electrochemical properties and corrosion resistance of carbon-ion-implanted magnesium, *Corrosion Science*, 82 (2014) 173–179.
- [3] W. Jin, G. Wu, H. Feng, W. Wang, X. Zhang, P. Chu, Improvement of corrosion resistance and biocompatibility of rare-earth WE43 magnesium alloy by neodymium self-ion implantation, *Corrosion Science*, (2015).
- [4] C. Cai, R. Song, L. Wang, J. Li, Effect of anodic T phase on surface micro-galvanic corrosion of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd alloys, *Applied Surface Science*, 462 (2018).
- [5] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg–RE alloys: RE = Ce, La, Nd, Y, Gd, *Corrosion Science*, 76 (2013) 98-118.

- [6] X. Guo, K. Du, Q. Guo, Y. Wang, R. Wang, F. Wang, Effect of phytic acid on the corrosion inhibition of composite film coated on Mg–Gd–Y alloy, *Corrosion Science*, 76 (2013) 129-141.
- [7] W. Jin, G. Wang, Q. Abdul mateen, S. Mo, Q. Ruan, H. Zhou, W. Li, P. Chu, Corrosion protection and enhanced biocompatibility of biomedical Mg-Y-RE alloy coated with tin dioxide, *Surface and Coatings Technology*, 357 (2018).
- [8] J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke, AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1 M sodium sulfate solution, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 52 (2007) 3299-3309.
- [9] J. Mohammed Ibrahim, G. Wu, Y. Zhao, D. McKenzie, M. Bilek, P. Chu, Electrochemical Corrosion Behavior of biodegradable Mg–Y–RE and Mg-Zn-Zr Alloys in Ringer’s solution and Simulated Body Fluid, *Corrosion Science*, (2014).
- [10] S. Jin, S. Amira, E. Ghali, Electrochemical Impedance Spectroscopy Evaluation of the Corrosion Behavior of Die Cast and Thixocast AXJ530 Magnesium Alloy in Chloride Solution, *Advanced Engineering Materials*, 9 (2007) 75-83.
- [11] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, C. Monticelli, G. Trabanelli, Electrochemical behaviour of a magnesium alloy containing rare earth elements, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 195-204.
- [12] R. Hou, J. Victoria-Hernandez, P. Jiang, R. Willumeit, B. Luthringer, S. Yi, D. Letzig, F. Feyerabend, In vitro evaluation of the ZX11 magnesium alloy as potential bone plate: Degradability and mechanical integrity, *Acta Biomaterialia*, 97 (2019).
- [13] B. Genevieve, N. Pébère, Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Science*, 43 (2001) 471-484.
- [14] S. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M. Saremi, Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid, *Surface and Coatings Technology*, 263 (2015).
- [15] Y. Song, D. Shan, R.s. Chen, F. Zhang, E.-H. Han, Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 1039-1045.
- [16] Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, W. Li, Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2816-2831.

- [17] T. Zhang, Y. Shao, G. Meng, C. Zhongyu, F. Wang, Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1960–1968.
- [18] H. Azzeddine, A. Hanna, A. Dakhouche, L. Rabahi, N. Scharnagl, M. Dopita, F. Brisset, A.-L. Helbert, T.J.J.o.A. Baudin, Compounds, Impact of rare-earth elements on the corrosion performance of binary magnesium alloys, (2020) 154569.
- [19] G.-L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33.
- [20] L. Yang, E. Zhang, Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 1691-1696.
- [21] L. Yang, N. Hort, D. Laipple, D. Hoeche, Y. Huang, K. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Element distribution in the corrosion layer and cytotoxicity of alloy Mg-10Dy during in vitro biodegradation, *Acta biomaterialia*, 9 (2012).
- [22] R. Willumeit, J. Fischer, F. Feyerabend, N. Hort, U. Bismayer, S. Heidrich, B. Mihailova, Chemical surface alteration of biodegradable magnesium exposed to corrosion media, *Acta biomaterialia*, 7 (2011) 2704-2715.
- [23] A. Sudholz, K. Gusieva, X.-B. Chen, B. Muddle, M. Gibson, N. Birbilis, Electrochemical behaviour and corrosion of Mg–Y alloys, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 53 (2011) 2277-2282.
- [24] N. Birbilis, M. Easton, A. Sudholz, S. Zhu, M. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Science - CORROS SCI*, 51 (2009) 683-689.
- [25] A. Hanna, A. Dakhouche, K. Tirsatine, A. Sari, Y. Khereddine, D. Bradai, H.J.M.R. Azzeddine, Technology, Effect of hot rolling on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, 116 (2019) 109.
- [26] S. Johnston, Z. Shi, A. Atrens, The influence of pH on the corrosion rate of high-purity Mg, AZ91 and ZE41 in bicarbonate buffered Hanks' solution, *Corrosion Science*, 101 (2015).
- [27] J. Liu, D. Bian, Y. Zheng, X. Chu, Y. Lin, M. Wang, Z. Lin, M. Li, Y. Zhang, S. Guan, Comparative in vitro study on binary Mg-RE (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) alloy systems, *Acta Biomaterialia*, 102 (2019).
- [28] L. Yang, Y. Huang, F. Feyerabend, R. Willumeit, K. Kainer, N. Hort, Influence of ageing treatment on microstructure, mechanical and bio-corrosion properties of Mg-Dy alloys, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 13 (2012) 36-44.

- [29] L. Yang, L. Ma, Y. Huang, F. Feyerabend, C. Blawert, D. Hoeche, R. Willumeit, E. Zhang, K. Kainer, N. Hort, Influence of Dy in solid solution on the degradation behavior of binary Mg-Dy alloys in cell culture medium, *Materials Science and Engineering: C*, 75 (2017).
- [30] H. Tiyyagura, B. Petovar, M. Finšgar, R. Willumeit, B. Luthringer, k.m. Mantravadi, V. Kokol, Degradation behaviour of Mg-4Ag and Mg-5Gd alloys under in-vitro conditions and different time-frames, *Journal of Alloys and Compounds*, 774 (2018).
- [31] A. Myrissa, N. Ahmad Agha, Y. Lu, E. Martinelli, J. Eichler, G. Szakács, C. Kleinhans, R. Willumeit, U. Schäfer, A. Weinberg, In vitro and in vivo comparison of binary Mg alloys and pure Mg, *Materials Science and Engineering: C*, 61 (2015).
- [32] Y. Lu, Y. Huang, F. Feyerabend, R. Willumeit, K. Kainer, N. Hort, in vitro corrosion and cytocompatibility properties of Mg-2Gd-X(Ag, Ca) alloys, 2016.
- [33] N. Ahmad Agha, R. Willumeit, D. Laipple, B. Luthringer, F. Feyerabend, The Degradation Interface of Magnesium Based Alloys in Direct Contact with Human Primary Osteoblast Cells, *PloS one*, 11 (2016) e0157874.
- [34] N. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, M. Staiger, “A Survey of Bio-corrosion Rates of Magnesium Alloys”, *Corrosion Science*, 52 (2009).
- [35] N.T. Kirkland, N. Birbilis, *Magnesium biomaterials: design, testing, and best practice*, Springer, 2014.
- [36] P. Minárik, E. Jablonska, R. Král, J. Lipov, T. Ruml, C. Blawert, B. Hadzima, F. Chmelík, Effect of equal channel angular pressing on in vitro degradation of LAE442 magnesium alloy, *Materials Science and Engineering: C*, 73 (2016).
- [37] F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Drücker, C. Vogt, N. Hort, Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines, *Acta biomaterialia*, 6 (2009) 1834-1842.
- [38] R. Palmer, J. Butenhoff, J. Stevens, Cytotoxicity of the Rare Earth Metals Cerium, Lanthanum, and Neodymium In Vitro: Comparisons with Cadmium in a Pulmonary Macrophage Primary Culture System, *Environmental research*, 43 (1987) 142-156.
- [39] E. Willbold, X. gu, D. Albert, K. Kalla, K. Bobe, M.D. Brauneis, C. Janning, J. Nellesen, W. Czayka, W. Tillmann, Y. Zheng, F. Witte, Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium, *Acta biomaterialia*, 11 (2014).

[40] J. Wang, F. Witte, T. Xi, Y. Zheng, K. Yang, Y. Yang, D. Zhao, J. Meng, Y. Li, W. Li, K. Chan, L. Qin, Recommendation for modifying current cytotoxicity testing standards for biodegradable magnesium-based materials, *Acta biomaterialia*, 21 (2015).

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude des propriétés physico-métallurgiques d'alliages à base de Mg alliés à l'Al, au Zn (AZ31) et aux terres rares (Mg-RE). Nous avons utilisé différentes techniques de caractérisations très puissantes telles que l'EBSD, mesure de texture cristallographique et mesures électrochimiques.

Les travaux ont consisté essentiellement en quatre parties, les principales conclusions ont été tirées et se résument-en :

✓ Dans la première partie nous avons étudié l'effet de la texture initiale (CD0ED et CD90ED) sur la microstructure et l'évolution de la texture de l'alliage AZ31 après compression uniaxiale à chaud à 430 ° C et recuit à 450 ° C pendant 72h. La microstructure de déformation des deux échantillons est caractérisée par des grains équiaxes résultant de la recristallisation dynamique. Le recuit à 450 ° C pendant 72 h a conduit à l'augmentation de la taille des grains à 28 et 25 μm pour les échantillons CD0ED et CD90ED respectivement. La texture de déformation a été trouvée différente pour les deux échantillons. L'échantillon CD0ED présente une texture aléatoire. Alors que, l'échantillon CD90ED présente une texture basale typique (0002). Cette différence a été attribuée à l'activation ou non des différents glissements (basal, prismatique et pyramidal) et au maclage. Les textures de déformation des deux échantillons ont été retenues après le recuit à 450 ° C pendant 72 h.

✓ Dans la deuxième partie nous avons analysé l'évolution de la microstructure, texture et de microdureté de l'alliage Mg-0.41Dy après hyper déformation par HPT à la température ambiante jusqu'à 15 tours suivi d'un traitement de recuit à 200 et 400 °C pendant 1h. Il est trouvé que la texture de fibre basale (0002) se développe à partir de 1 HPT tour et elle n'est pas homogène entre le centre et bord des disques. L'intensité de la texture au centre du disque est faible et ne change pas avec l'augmentation du nombre de tours. Alors qu'elle augmente de façon continue au mi-rayon et au bord des disques. La microdureté augmente de 33.5 Hv (l'état brut de coulée) à ~ 50 Hv, puis diminue avec l'augmentation du nombre de tour jusqu'à 5 tours et atteint finalement un état stationnaire à ~ 40 Hv après 15 tours. L'état stationnaire après 15 tours présente une microstructure relativement bimodale avec une majeure partie des grains ayant une taille inférieure à ~ 0.7 μm et l'autre partie dépassant ~ 1 μm . La microstructure après 15 tours contient environ 77% de grains recristallisés et semble être homogène le long de la distance radiale par rapport au centre des disques.

Conclusion générale

La taille des grains a légèrement augmenté pour atteindre respectivement ~ 0.9 et $\sim 1.2 \mu\text{m}$ à après le recuit à 200 et 400 °C. Ces données indiquent une bonne stabilité thermique. La texture basale a été retenue après traitement de recuit.

La microdureté est stable après recuit à 200 °C mais elle diminue légèrement après le recuit à 400 °C. La température de recristallisation a été mesurée dans la plage de ~ 120 -200 °C. L'énergie d'activation pour la recristallisation a été trouvée environ 25 kJ mol⁻¹.

L'hyper déformation par HPT et le traitement de recuit conduisent à une décomposition des secondes particules auparavant présentes dans l'état brut de coulé de l'alliage. La bonne stabilité thermique de l'alliage Mg-0,41Dy après recuit jusqu'à 400 °C est attribuée à l'occurrence de la recristallisation dynamique lors de l'hyper déformation par HPT, à la présence de particules et à l'effet des éléments Dy sur la mobilité des joints de grains.

✓ Dans la troisième partie nous avons étudié l'effet de la déformation par laminage sur le comportement à la corrosion de l'alliage AZ31 dans une solution de 0.9% NaCl. La diminution de la taille de grain de 18 μm jusqu'à 8 μm cause une diminution de la résistance à la corrosion. Aussi, le taux de corrosion de l'alliage augmente avec l'augmentation de la réduction d'épaisseur. Les diffractogrammes et les spectres Raman confirment la formation du film de corrosion Mg (OH)₂ avec une structure filiforme à la surface de l'échantillon. Les essais de traction avant immersion montrent que les propriétés mécaniques (TYS et UTS) augmentent avec l'augmentation du taux de réduction. Cependant, l'immersion dans du NaCl pendant 3h conduit à une forte baisse des propriétés mécaniques. Bien que, l'allongement à la rupture est plus élevé dans les échantillons corrodés que dans les autres.

✓ Dans la quatrième partie nous avons étudié l'effet de l'élément de terre rares (Mg-0.41Dy, Mg 0.3Ce, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd et Mg-1.43La) sur le comportement à la corrosion du Mg dans une solution de 3.5% NaCl. Les résultats ont montré que le mécanisme de corrosion change selon l'alliage. Par exemple, l'alliage Mg-0.41Dy présente une corrosion uniforme, mais une corrosion non uniforme a été constatée dans les alliages Mg-1.44Nd, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd et Mg-1.43La.

Conclusion générale

La formation de l'oxyde Dy_2O_3 a protégé l'alliage Mg-0.41Dy de la corrosion même après 24 heures d'immersion. Par contre, la présence d'une grande quantité de la phase semi-dentritique Mg_{12}La dans l'alliage Mg-1.43La a causé sa corrosion sévère.

✓ Dans la cinquième partie nous avons étudié l'effet du traitement thermique à 535°C pendant 6 h sur la microstructure et le comportement à la corrosion dans la solution NaCl 0.9% des alliages Mg-1.44Nd et Mg-1.43Ce. Ce traitement thermique a permis une répartition plus uniforme de la deuxième phase dans l'alliage Mg-1.44Nd et sa dissolution dans les joints de grains pour l'alliage Mg-1.43Ce. Cette distribution de la seconde phase dans la microstructure a permis une meilleure résistance à la corrosion. En effet, la dissolution de la seconde phase le long des joints de grains améliore considérablement la résistance à la corrosion dans l'alliage Mg-1.43Ce.

✓ Dans la sixième partie nous avons étudié le comportement en corrosion et de dégradation des alliages binaires Mg-0.3Ce, Mg-1.44Nd, Mg-0.63Gd et Mg-0.41Dy dans une solution physiologique. L'effet de la cytotoxicité de l'alliage Mg-RE a également été évalué. Les tests électrochimiques et de perte de poids montrent que les alliages contenant des éléments RE lourds (Dy et Gd) sont plus résistants à la corrosion, contrairement aux éléments légers des RE (Ce et Nd). Quant aux résultats de cytotoxicité, il apparaît que les cellules étaient plus tolérantes pour chacun des alliages Mg-0.63Gd et Mg-0.3Ce, tandis que les alliages Mg-1.44Nd et Mg-0.41Dy présentent une plus grande toxicité cellulaire.

Full Length Article

Microstructure and texture evolution of AZ31 Mg alloy after uniaxial compression and annealing

Fadi Abouhilou^a, Abdelkader Hanna^b, Hiba Azzeddine^{a,c,*}, Djamel Bradai^a

^aFaculty of Physics, USTHB, BP32 El-Alia, Dar El-Beida, Algiers, Algeria

^bPhysics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf, M'Sila 28000, Algeria

^cDepartment of Physics, University Mohamed Boudiaf, M'sila 28000, Algeria

Received 18 July 2018; received in revised form 13 November 2018; accepted 15 November 2018

Available online 27 December 2018

Abstract

The effect of initial texture on the microstructure and texture evolution of as extruded AZ31 alloy after hot uniaxial compression at 430 °C and subsequent annealing at 450 °C for 72h has been investigated using electron backscatter diffraction. Samples were machined from the extruded block in such orientations that the compression axis, CD, was parallel (CD0ED) or perpendicular (CD90ED) to the initial extrusion direction, ED, respectively. Results show that the deformation microstructure for both samples was characterized by equiaxed grains that resulted from dynamic recrystallization. Annealing at 450 °C for 72h led to the increase of grains size to 28 and 25 μm for CD0ED and CD90ED samples, respectively. A random deformation texture was developed in CD0ED sample while the deformation of CD90ED developed typical (0002) basal texture. The deformation textures of both samples were retained after subsequent annealing at 450 °C for 72h. The flow behavior was affected by the initial texture. The CD0ED sample showed the highest work hardening. These evolutions were explained in term of the activation and suppression of basal, non-basal slip and mechanical twinning.

© 2018 Published by Elsevier B.V. on behalf of Chongqing University.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license. (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Peer review under responsibility of Chongqing University

Keywords: Magnesium alloys; Schmid factor; Texture; Deformation; Annealing; Microstructure.

1. Introduction

Today, the use of Magnesium (Mg) and its alloys in structural and automotive applications are growing mostly due to an appealing set of properties. In fact, Mg has the lowest density of all metallic structural materials, high specific strength, large availability and low cost processing [1]. However, the applications of wrought magnesium as well as casting in various industries are limited comparatively to aluminum based alloys because of their low strength, poor corrosion resistance and reduced workability [2]. The crystallographic texture strongly affects the plastic deformation,

anisotropy of mechanical properties and the formability of magnesium based alloys [3–5].

Most of deformation processing Mg based alloy give rise to a strong basal texture, where the majority of grains are oriented such as that their basal (0002) planes are close to the plane of the sheet. Such texture places most grains in an orientation which results in harder deformability since the resolved shear stress in the basal plane is zero [6]. Many works reported that a texture randomization could be realized under certain deformation conditions such as type of deformation processing [7–9], deformation temperature and strain rate [10]. Initial texture (prior to the deformation) can strongly affect the final texture [11–13]. The various deformation modes (basal, prismatic and pyramidal slip and extension, compressive and double twinning) influence the deformation behavior of Mg alloys in a complicated manner. A special emphasis on the effect of twinning and twin reorientation on the texture

* Corresponding author at: Department of Physics, University Mohamed Boudiaf, M'Sila 28000, Algeria.

E-mail address: azehibou@yahoo.fr (H. Azzeddine).

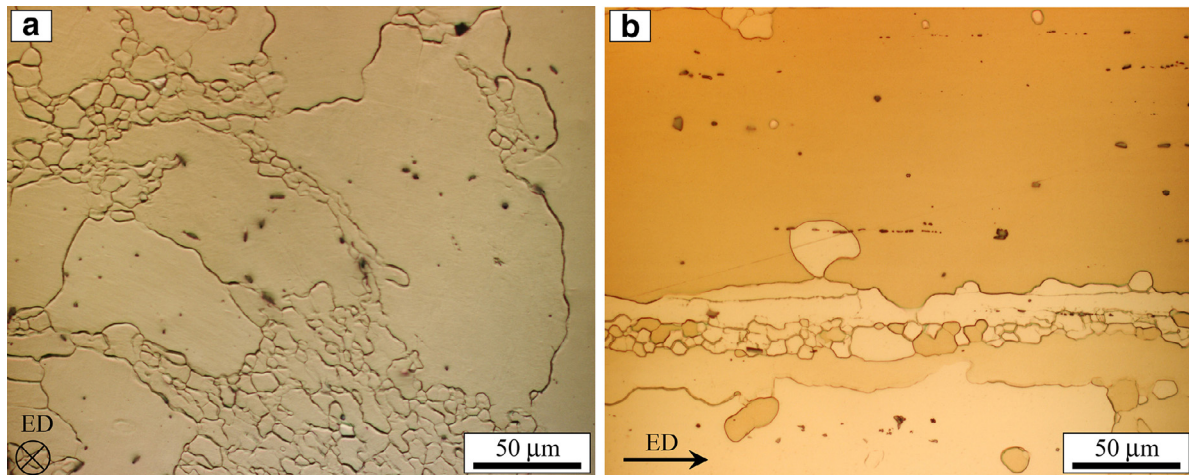


Fig. 1. Initial microstructure of: (a) CD0ED and (b) CD90ED sample.

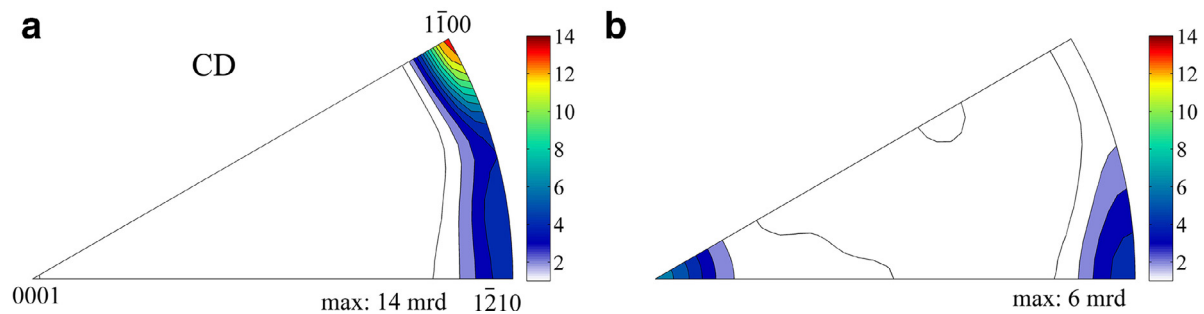


Fig. 2. Initial texture: (a) CD0ED and (b) CD90ED sample.

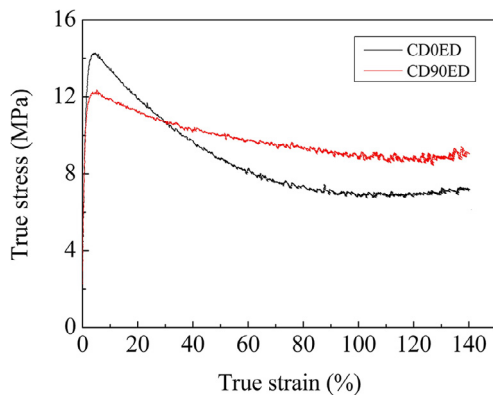


Fig. 3. True stress–strain curves of AZ31 alloy.

evolution and macroscopic properties has been underlined [14]. However, though the relative published data about these issues [14–19], a certain lack still exists for extruded AZ31 alloy, especially for uniaxial compression mode of deformation.

The main goal of the present study is to investigate the effect of initial texture on the microstructure and texture evolution of AZ31 (Mg–3Al–1Zn, % wt.) alloy deformed by uniaxial compression at 430 °C and strain rates of 10^{-4} s^{-1}

to final true strain $\varepsilon = -1$ and after subsequent annealing at 450 °C for 72 h.

2. Experimental procedure

The as-extruded AZ31 alloy (Mg–3Al–1Zn, wt.%) was kindly provided by Otto Fuchs KG (Germany). Cylindrical specimens ($\varnothing 15 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) were machined from the extruded block in such orientation that the compression axis, CD, was parallel (CD0ED) or perpendicular (CD90ED) to the initial extrusion direction, ED, respectively. Uniaxial compression (UC) tests were carried out at 430 °C and strain rates of 10^{-4} s^{-1} on a ZWICK-1484 machine. The final true strain was $\varepsilon = -1$.

After deformation, samples were annealed at 450 °C for 72 h in a radiation furnace in air.

Microstructural examination was performed in the mid-plane of the samples by optical microscopy. Samples were prepared by conventional grinding and diamond polishing. Revealing of the grain structure was achieved by Acetic Picral for 10–15 s.

EBSD analysis was carried out on a LEO 1530 FEG-SEM equipped with an HKL-Nordlys II camera and an HKL channel 5 system. The orientation distribution function (ODF) and

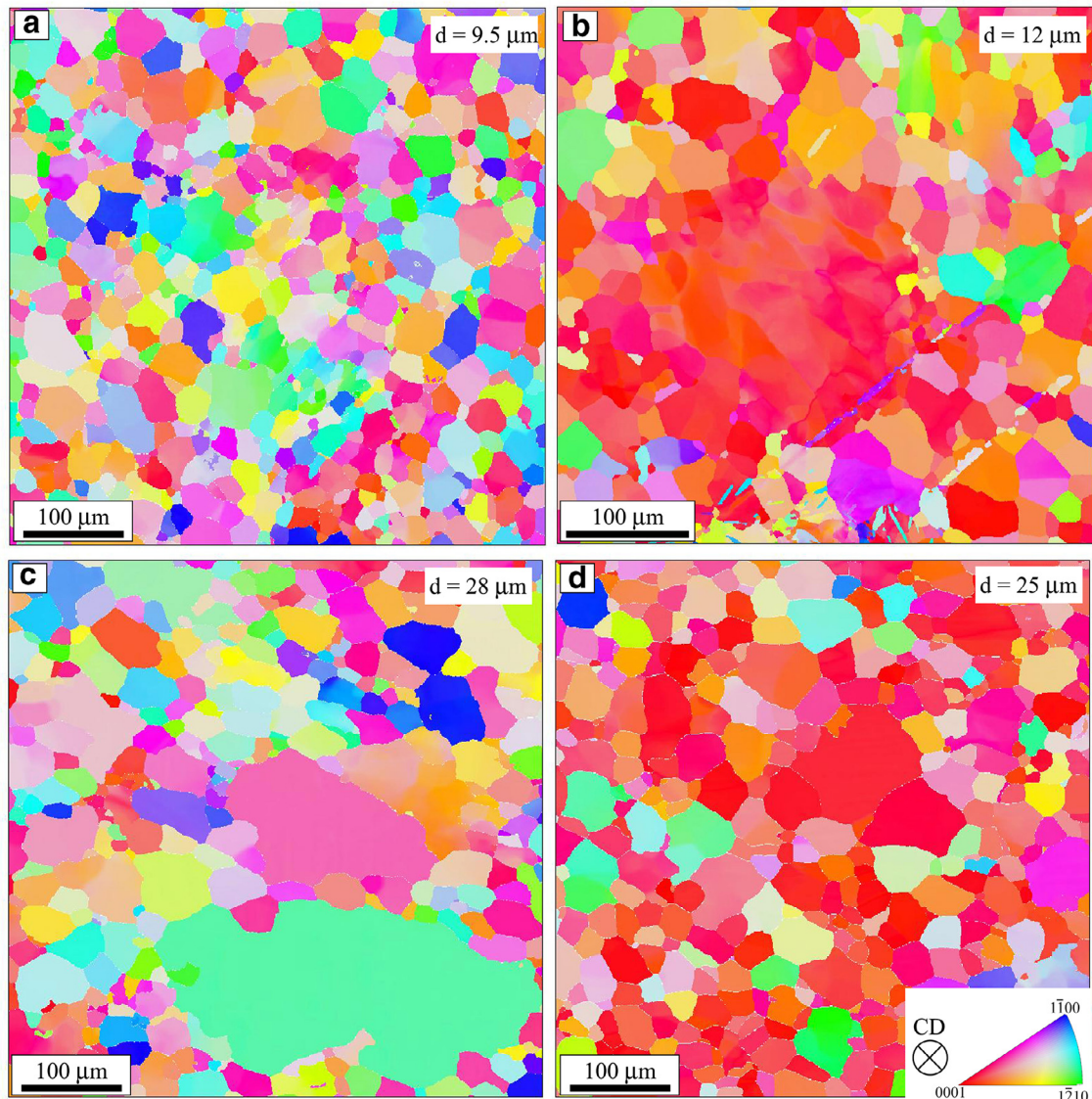


Fig. 4. OIM IPF of AZ31 alloy: (a) as deformed CD0ED, (b) as deformed CD90ED, (c) CD0ED annealed at 450°C for 72 h and (d) CD90ED annealed at 450°C for 72 h.

inverse pole figures were calculated using MTEX toolbox [20].

3. Results

The microstructure and texture of both initial AZ31 samples were reported in a previous paper [11]. However, the principal observations are summarized here for more clarity.

The microstructure of CD0ED sample cut parallel to the initial ED was characterized by clusters of recrystallized small grains ($6.5\mu\text{m}$) surrounded by large grains as shown in Fig. 1b. Meanwhile, as shown in Fig. 1b, the microstructure of CD90ED sample cut perpendicular to ED, the presence of long bands ($200\mu\text{m}$) parallel to ED and small recrystallized grains present in between the bands, were clearly evidenced.

Fig. 2 presents the initial texture of both samples by mean of inverse pole figures referring to the compression direction of AZ31 alloy. The CD0ED sample shows a typical extrusion

fiber texture, where the basal (0001) planes are parallel to the compression direction. The maximum intensity (14 mrd) of CD0ED sample is located around $\langle 1\bar{1}00 \rangle$, which resulted in a strong prismatic $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ fiber texture. Typically, a single $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ or double $\langle 1\bar{1}00 \rangle - \langle 11\bar{2}0 \rangle$ fiber are often observed after extrusion depending on the alloy composition and extrusion conditions [21]. The CD90ED sample exhibits a weak (6 mrd) $\langle 0001 \rangle$ and $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ fibers, where the compression direction is parallel to $\langle 0001 \rangle$ and $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ directions, respectively.

The flow curves for CD0ED and CD90ED samples during UC at 450°C and 10^{-4} s^{-1} strain rate to a final true strain of $\varepsilon = 1.4$ are illustrated in Fig. 3. For both samples the flow curves first exhibit peak stresses at similar low strains ($\varepsilon \sim 0.04$) followed by a monotonous decrease in flow stress and finally a steady state behavior is reached. The work softening is mostly attributed to the occurrence of inhomogeneous deformation or to recovery and dynamic recrystallization (DRX)

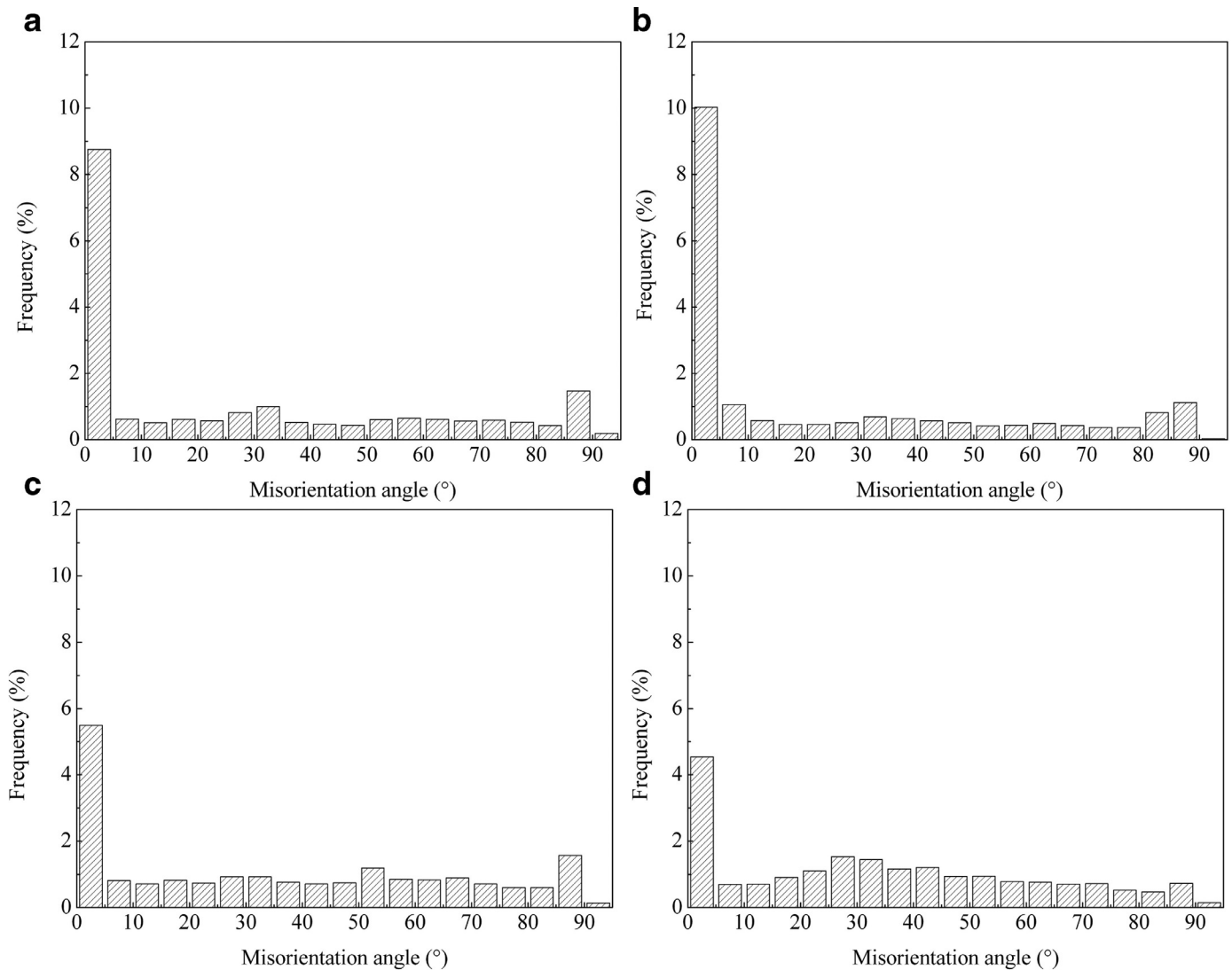


Fig. 5. Misorientation distribution of AZ31 alloy: (a) as deformed CD0ED, (b) as deformed CD90ED, (c) CD0ED annealed at 450 °C for 72 h and (d) CD90ED annealed at 450 °C for 72 h.

[14,22]. The peak stress of CD0ED sample (about 14.3 MPa) was higher than for CD90ED sample (12.2 MPa). While the value of stress when the steady state is reached is higher for CD90ED sample (~ 9 MPa) than CD0ED sample (~ 7 MPa).

Fig. 4 presents the microstructure in term of inverse pole figure (IPF) maps of AZ31 alloy with different initial texture after UC at 430 °C and subsequent annealing at 450 °C for 72 h, respectively. The deformation microstructure for both samples is characterized by equiaxed grains that undoubtedly resulted from dynamic recrystallization. Indeed, it has been reported that the minimum recrystallization temperature for pure Mg should be ~ 100 °C [23]. Such a relatively high deformation temperature (400 °C) of pure magnesium undoubtedly promotes dynamic recrystallization and rapid grain growth, as already outlined by Al-samman and Gottstein [10]. The average grain size of as-deformed CD0ED sample is lower ($9.5 \mu\text{m}$) than that of the as deformed CD90ED sample ($12 \mu\text{m}$). It could be noted that the microstructure of

as-annealed CD0ED shown in Fig. 5b illustrates an inhomogeneous grain size distribution ranging from 20 to $400 \mu\text{m}$. Annealing at 450 °C for 72 h increases the grain size to $25 \mu\text{m}$ for CD90ED sample.

The grain boundary misorientation angle distributions of as deformed CD0ED, CD90ED and annealed AZ31 alloy at 450 °C for 72 h are shown in Fig. 5. The fraction of low angle boundaries (misorientation less than 5%) is about 8.5 and 10% in as deformed CD0ED and CD90ED samples, respectively. These fractions diminish to half their values after annealing at 450 °C for 72 h.

Fig. 6 shows the texture of as deformed and as annealed at 450 °C for 72 h CD0ED and CD90ED samples, respectively. The as deformed CD0ED sample exhibits a random texture (~ 1.4 mrd). Meanwhile, the as deformed CD90ED sample exhibits typical (0002) basal texture with intensity around 5 mrd. As can be seen from Fig. 6c and 6d, the annealing texture is similar to the deformation one. The intensity of

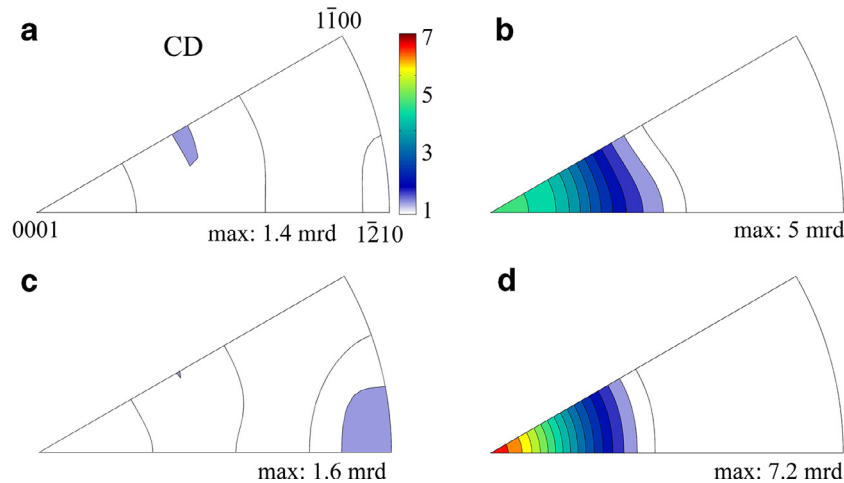


Fig. 6. Texture evolution of AZ31 alloy (a) as deformed CD0ED, (b) as deformed CD90ED, (c) CD0ED annealed at 450 °C for 72 h and (d) CD90ED annealed at 450 °C for 72 h.

basal texture increases slightly (from 5 to 7.5 mrd) in as annealed CD90ED sample. It is well known that the deformation texture after subsequent annealing of conventional Mg based alloy, is frequently retained [24] and even tends to strengthen during grain growth annealing [25].

4. Discussion

The plastic deformation of Mg based alloy during deformation processing is limited to the two main deformation mechanisms known as slip systems and mechanical twinning. Both are inherently anisotropic [26]. There are three common slip modes in Mg alloy systems: basal $\langle a \rangle$, prismatic $\langle c + a \rangle$ and pyramidal $\langle c + a \rangle$ and two mechanical twinning: extension twins $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$ and contraction (compression) twins $\{10\bar{1}1\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$ [27]. The activation of any deformation mechanism is strongly affected by the initial texture of the alloy and the deformation conditions, i.e. temperature and strain rate. The prismatic $\langle a \rangle$ and pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip are thermally activated [4].

Based on the initial textures and their evolution shown in Figs. 2 and 6, it is clear that the activation scenarios of slip and twinning mechanisms are different in CD0ED and CD90ED samples.

Actually, it is known that deformation of as extruded Mg-based alloys by uniaxial compression results in modest mechanical properties even at room temperature (peak maximum ~ 150 MPa) and this was attributed to significant mechanical twinning within the elongated grains and lack of basal slip [21]. Al-Samman et al. [28] have demonstrated a lower hardening behavior of AZ31 alloy samples after uniaxial compression than after plane strain compression, typically half values. Moreover, all the values of flow stress dramatically decreased after processing at elevated temperature (400 °C). These authors explained this difference by the fact that UC has no constraints for plastic deformation in any direction other than compression direction and therefore results in much weaker hardening evolution. The initial crystallographic

texture may have an influence on the evolution of flow stress. As evidenced in Fig. 2, the softening behavior is more pronounced in CD0ED sample than in CD90ED sample. Similar observations have been reported by Yang et al. [29] for similar extruded AZ31 alloy and deformation conditions (UC at 400 °C). These authors have demonstrated that the work softening taking place in the sample compressed parallel to the extrusion direction resulted from a “geometrical softening”, i.e. did not result from dynamic recrystallization but rather from the development of new texture. A good agreement with these statements arises from Figs. 2 and 6 where the uniaxial compression of CD0ED and CD90ED samples leads finally to a new random texture but only to the disappearance of $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ fiber, respectively.

Manifestly, both AZ31 samples exhibit serrations in the flow curves (Fig. 3). As stated earlier, serrated flow is often associated with dynamic discontinuous recrystallization effects [30]. Previous reports [30] demonstrated that the serrations occurrence was simultaneously controlled by the strain rate and deformation temperature. Crystallographic orientations may also have a certain influence [31]. However, as shown in the present study, both CD0ED and CD90ED samples exhibit similar serrations in their flow curves. Thus, it could be concluded, in the present study, that crystallographic texture does not have much contribution in serrations amplitude.

The random texture developed during uniaxial compression of CD0ED sample should be due the activation of $\langle c + a \rangle$ pyramidal and prismatic slip together since the basal slip will be suppressed under compressive loading (low Schmid factor). In fact, the activation of $\langle c + a \rangle$ -pyramidal slip during deformation at 430 °C is facilitated and thus get more important, uniaxial compression gave rise to a very weak texture. The combination of both prismatic and $\langle c + a \rangle$ -pyramidal slip reorients the basal planes towards the compression direction differently which eventually leads to a randomization of the texture [28]. Al-Samman [21] reported that the texture randomization in similar alloy under similar deformation

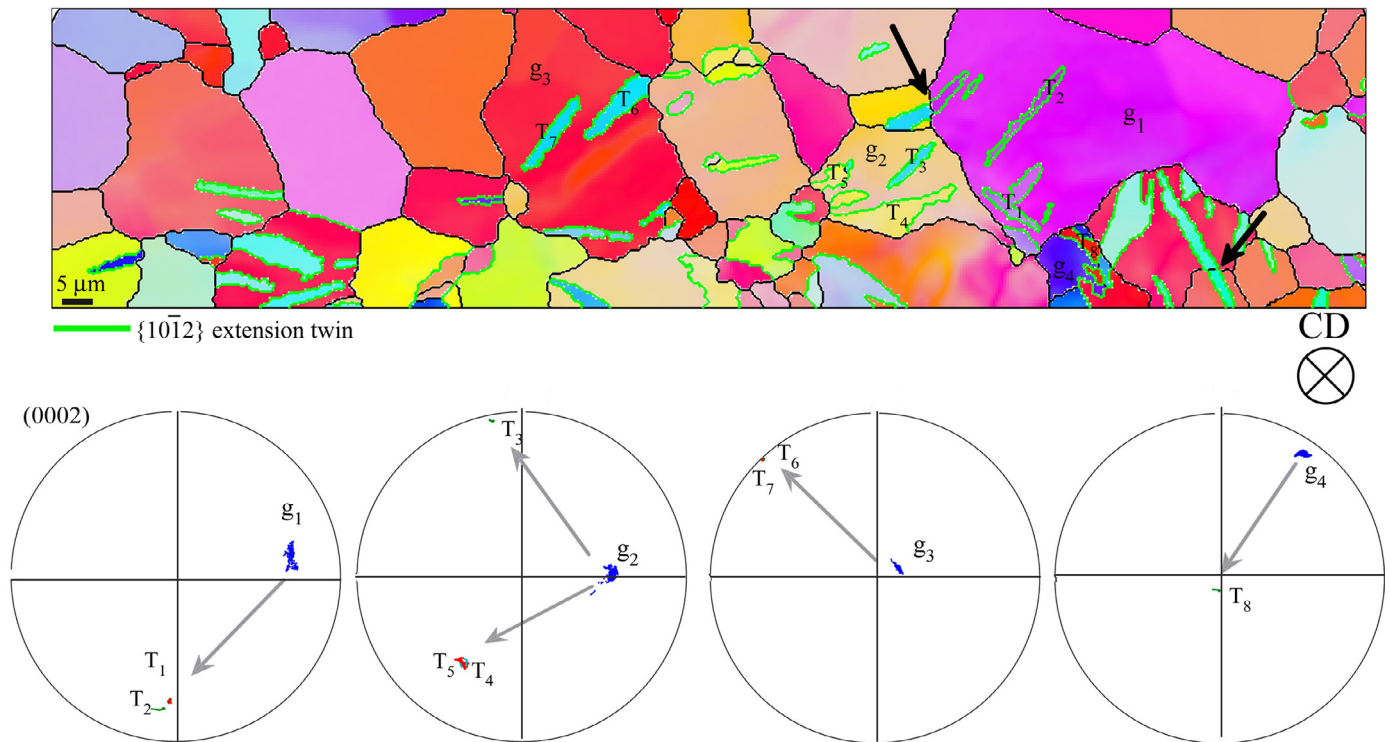


Fig. 7. EBSD map showing the extension twins in as deformed CD90ED sample and the corresponding (0002) pole figure indicating the orientation between grains and twins labeled by g_i and T_i , $i=1-4$, respectively.

conditions was due to the dynamic recrystallization, the $\{11\bar{2}2\}$ -pyramidal and $\{10\bar{1}0\}$ -prismatic slip were not activated. However, contrarily, no texture randomization was observed in CD90ED sample which underwent the same deformation and annealing conditions.

As shown in Fig. 5, the microstructure of both samples with different initial texture still contain a certain fraction of low angle boundaries even after annealing at 450 °C for 72 h. It is expected that the grain size evolution upon processing mechanism is not the same in HCP and FCC metals. In HCP metal, the mechanism mostly results from dynamic recrystallization process [32]. In this process, new finer grains are formed along the grain boundaries of the initial coarser structure leading to the development of bimodal grain structure, and these finer grains gradually consume the larger grains with increasing straining and thereby produce an ultrafine structure [33]. While in FCC metal, the mechanism of grain refinement is characterized by the transformation of LAGBs to HAGBs upon subsequent increase of the strain [34]. Al-Samman [21] reported that the recrystallized grain size depended more on the deformation conditions than on the starting texture.

The initial texture of both samples demonstrates that the as deformed microstructure could exhibit mechanical twinning (extension twinning $\{10\bar{1}2\}$) since the compression loading is applied perpendicular to the c -axis [19,28]. As shown in Fig. 4a and 4b, only the microstructure of CD90ED sample exhibits a massive twinning. It is known that deformation at high temperature renders twinning less significant [35].

However, Barnett [36] demonstrated that twinning was suppressed when the temperature was raised but was more enhanced with increasing grain size. According the temperature-grain size ‘windows’ reported by Barnett [36], twinning could be activated during deformation at 400 °C if the grain size would be greater than 100 μm. This condition can explain the presence of twinning in CD90ED sample rather than CD0ED sample. In fact, as shown in Fig. 1, the initial grain size of CD90ED sample was higher than 200 μm while that of CD0ED sample was less than 100 μm.

Fig. 7 shows a zoom in the area containing twinning in the CD90ED sample. All twins were identified as the $\{10\bar{1}2\}$ tension twinning ($86^\circ < 1\bar{2}10 >$) as highlighted by green line. Under this deformation conditions, the occurrence $\{10\bar{1}2\}$ tension twinning was expected since it is characterized by low critical resolved shear stress (CRSS) [37,38]. The presence of twin boundaries causes a change of orientations between matrix and twinned grains [39] as shown by the orientation relationships among the twins and parent grain in (0002) pole figure (see Fig. 7). The calculated disorientation between the grains and corresponding twins was about $\sim 86.2^\circ$ confirming the occurrence of $\{10\bar{1}2\}$ tension twinning. Twinning may cause the development of more than one new orientation as shown in g_2 ($183^\circ, 134^\circ, 232^\circ$), T_3 ($101^\circ, 85^\circ, 198^\circ$) and (T_4, T_5) ($57^\circ, 126^\circ, 187^\circ$).

Most of the twins have a lenticular shape as usually observed for tension twin [40]. As already stated by Molodov et al. [41], the formation of $<10\bar{1}2>$ extension twins started at the grain boundaries. The twins would grow more towards the

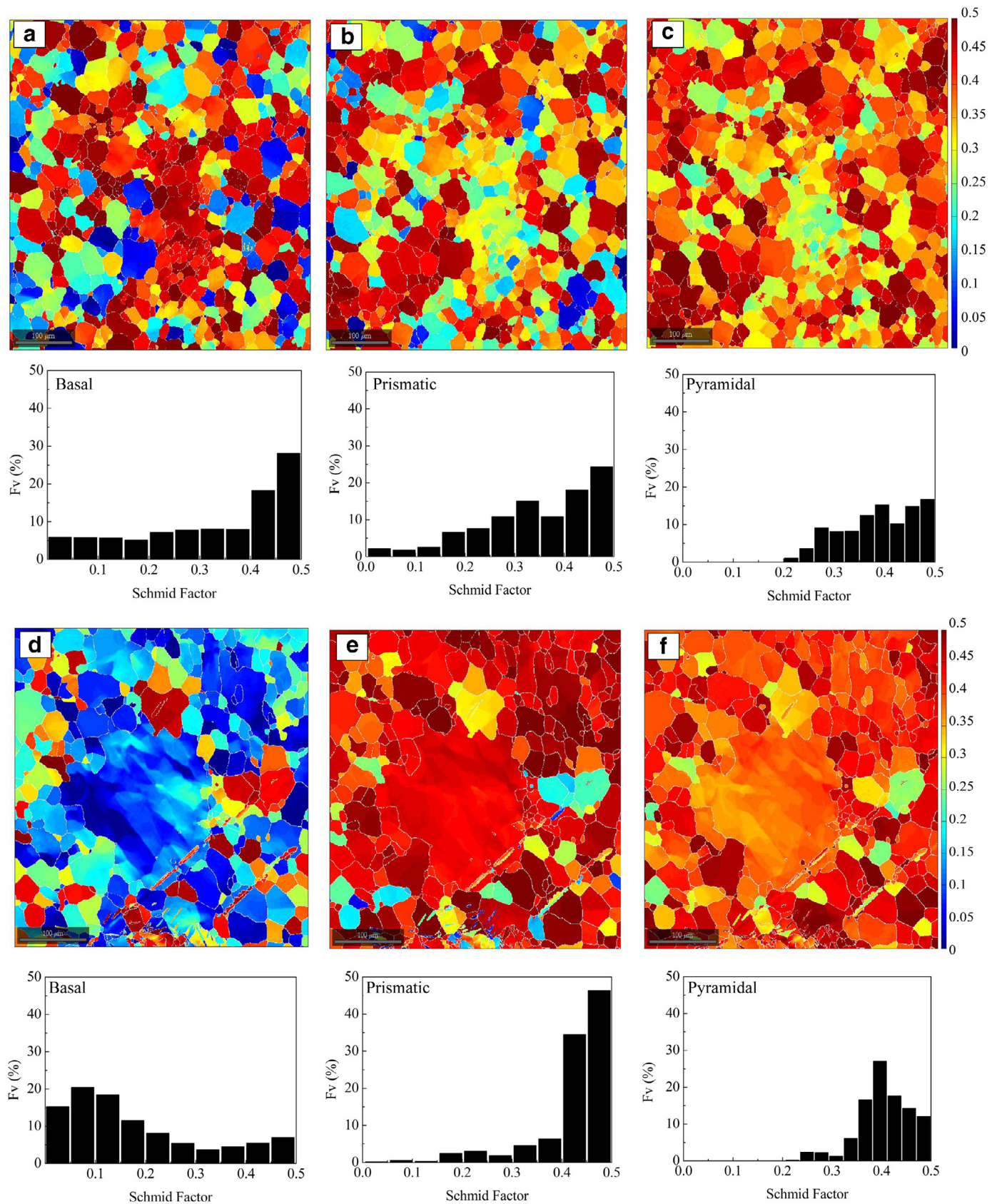


Fig. 8. SF distribution maps for as deformed CD0ED and CD90ED samples (a) and (d) SF for basal slip, (b) and (e) SF for prismatic slip, (c) and (f) SF for pyramidal (c+a) slip.

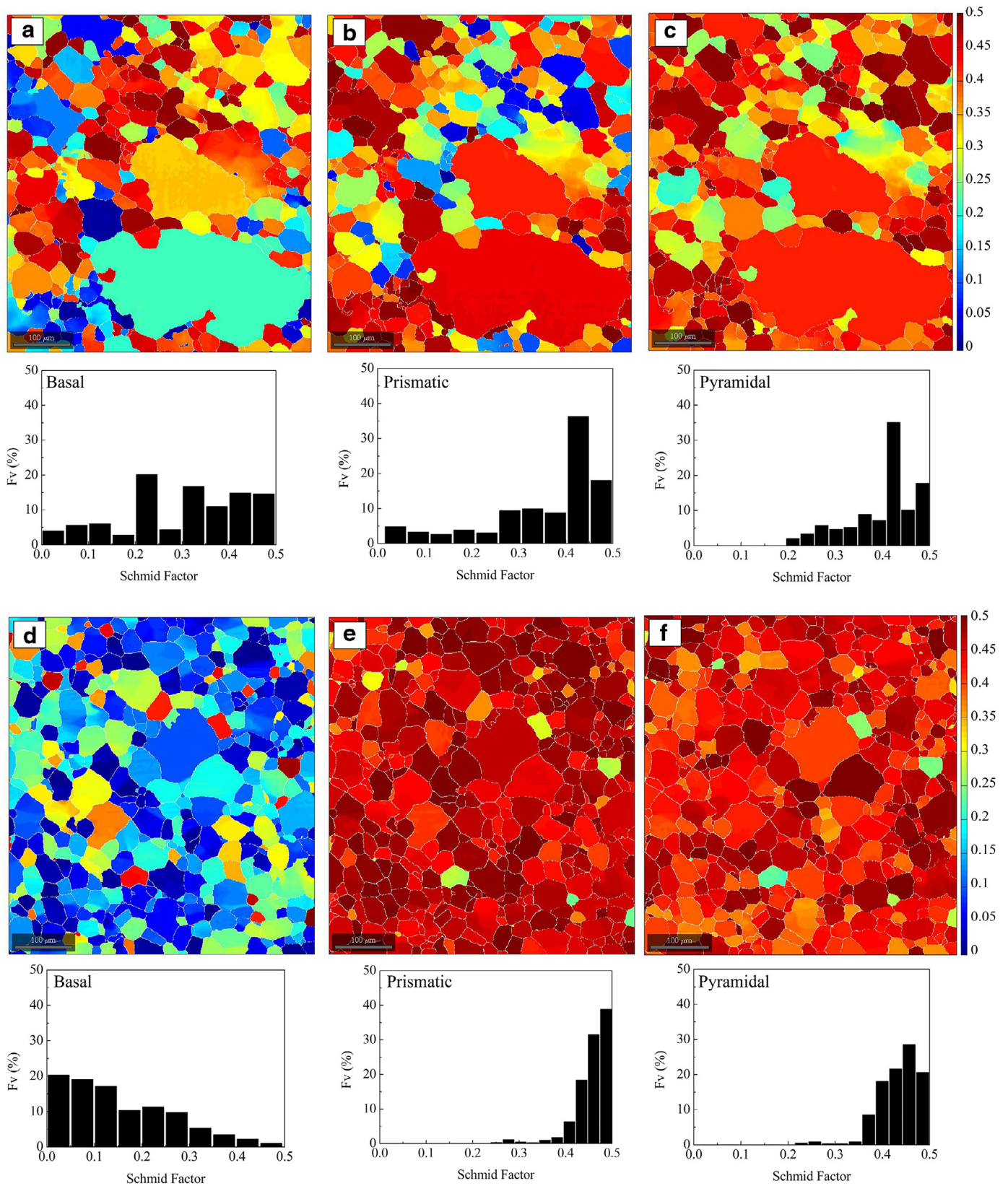


Fig. 9. SF distribution maps for as annealed CD0ED and CD90ED samples (a) and (d) SF for basal slip, (b) and (e) SF for prismatic slip, (c) and (f) SF for pyramidal (c + a) slip.

grain centre because of the high constraint at the intersection of the twin with the grain boundary [18,42].

Several twins can be observed within the same grain. Although some tension twins show some broadening (coalescence) attributed to their growth upon increasing strain. Twin growth may result from a complicated dislocations/twin boundaries interactions [15,18,19,40]. Moreover, twin thickness increases with Schmid factor, indicating that higher resolved shear stresses favor twin growth [16].

Sarker et al. [40] reported that the growth of twins went through three stages with increasing strain. First, stage I was characterized by a relatively initial slow but gradually accelerating growth. During stage II the twin width increased linearly with increasing strain. Finally in stage III the twin growth became decelerated. The twin nucleation and twin growth rates depended strongly on the number of activated twins in a given grain [43] and solute segregation [44]. Moreover, Wang et al. [45] reported that the nucleation of twin strongly depends on structures of grain boundaries and the local stress state.

The thickness of twins was also correlated with the grain boundaries distribution. In fact, Beyerlein et al. [16] demonstrated that twins connected to low angle grain boundaries grew thicker than those connected to high angle grain boundaries.

EBSDF map in Fig. 7 shows and interesting features where grain boundaries are crossed by twins (see black arrows). Kumar et al. [17] named the two twins that are connected at the grain boundaries as “Adjoining Twin Pairs” (ATPs). ATP might form as a result of a twin impacting a grain boundary to stimulate the nucleation of an accommodating twin in the neighboring grain [46]. Based on a statistical analysis of large data set of HCP materials such as Mg, Zr and Ti alloys they reported that twins which were crossing grain boundaries depended strongly on crystallography and on the anisotropy in crystallographic slip [17].

Fig. 8 illustrates the Schmid factor (SF) distribution maps for CD0ED and CD90ED samples for basal, prismatic, and pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip systems, respectively. Following the protocol of Jonas et al. [47], the SF values were classified into high (> 0.3) and low (< 0.3).

The SF distribution maps in Figs. 8 and 9 reveal a dominance of the high SF grain orientations, evident from a greater density of yellow- to red-colored grains (see the inserted of SF value right to SF maps).

It is obvious that in the CD0ED sample, grains are suitably oriented for the three slip systems. Meanwhile, the basal slip being less favored after deformation in CD90ED sample and prismatic $\langle a \rangle$ and pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip systems seem to have equivalent high Schmid factors. This SF evolutions confirm the statement that at elevated deformation temperatures e.g. 400 °C, prismatic $\langle a \rangle$ and pyramidal $\langle c+a \rangle$ slip become more predominant as they can provide strain accommodation along the c-axis of grains, which the prevalent slip modes such as $\langle a \rangle$ basal slip fail to do [28].

The grain number fraction as a function of basal slip Schmid factor values are also presented in Figs. 8 and 9. A close inspection of these histograms reveal the same trends

of the Schmid factor after annealing the AZ31 alloy at 450 °C for 72h relatively to as deformed state for both samples with different initial orientations. This finding could corroborate the statement that the deformation textures of both samples were retained after subsequent annealing at 450 °C for 72h. This allow to better understand the mechanisms of deformation and annealing (recrystallization-grain growth) related texture evolution in Mg-based alloys after hot-deformation and annealing.

5. Conclusion

The microstructure and texture evolution of as extruded AZ31 alloy deformed by hot uniaxial compression at 430 °C following to initial texture and annealed at 450 °C for 72h were investigated. Based on the results the following conclusion can be drawn:

- The flow behavior was found affect by the initial texture. CD0ED sample showed the highest work hardening. However, serrations were not affected by the initial texture.
- The deformation microstructure for both samples is characterized by equiaxed grains that resulted from dynamic recrystallization.
- Annealing at 450 °C for 72h led to the increase of grains size to 28 and 25 μm for CD0ED and CD90ED samples respectively.
- The as deformed CD0ED sample exhibits a random texture. Meanwhile, the as deformed CD90ED sample exhibits typical (0002) basal texture.
- The deformation textures of both samples were retained after subsequent annealing at 450 °C for 72h.
- Only the microstructure of CD90ED sample exhibits an extension twinning.
- After uniaxial compression of the CD0ED sample, grains are suitably oriented for the three slip systems while, the basal slip being less favored after deformation in CD90ED sample.
- Annealing both CD0ED and CD90ED samples lead to same trends in SF evolutions of as deformed samples.

Acknowledgment

H. Azzeddine wishes to thank Dr T. Al-Samman from the Institut für Metallkunde und Metallphysik, RWTH Aachen, for his assistance and help during her scientific stays.

References

- [1] J. Hirsch, T. Al-Samman, *Acta Mater.* 61 (2013) 818–843.
- [2] B.L. Mordike, T. Ebert, *Mater. Sci. Eng. A* 302 (2001) 37–45, doi:10.1016/j.actamat.2012.10.044.
- [3] J. Singh, M.S. Kim, S.H. Choi, *J. Alloy. Comp.* 708 (2017) 694–705, doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.176.
- [4] T. Al-Samman, G. Gottstein, *Mater. Sci. Eng. A* 488 (2008) 406–414, doi:10.1016/j.msea.2007.11.056.
- [5] Q. Dai, W. Lan, X. Chen, *ASME J. Eng. Mater. Technol.* 136 (2013) 011005–011005-5, doi:10.1115/1.4025976.

- [6] H. Azzeddine, D. Bradai, *Int. J. Mater. Res.* 11 (2012) 1351–1360, doi:[10.3139/146.110768](https://doi.org/10.3139/146.110768).
- [7] S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo, D.W. Brown, *Script. Mater.* 50 (2004) 377, doi:[10.1016/j.scriptamat.2003.10.006](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.10.006).
- [8] Y. Chino, K. Sassa, M. Mabuchi, *Script. Mater.* 59 (2008) 399–402, doi:[10.1016/j.scriptamat.2008.04.013](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.04.013).
- [9] H. Zhang, Q. Yan, L. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 486 (2008) 295–299, doi:[10.1016/j.msea.2007.09.001](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.001).
- [10] T. Al-Samman, G. Gottstein, *Mater. Sci. Forum* 539–543 (2007) 3401–3406, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3401](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.3401).
- [11] S. Abdessameud, H. Azzeddine, B. Alili, D. Bradai, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 2215–2222, doi:[10.1016/S1003-6326\(10\)60631-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60631-0).
- [12] Y. Chun, C. Davies, *Metall. Mater. Trans. A* 42 (2011) 4113–4125, doi:[10.1007/s11661-011-0800-2](https://doi.org/10.1007/s11661-011-0800-2).
- [13] S. Suwas, G. Gottstein, R. Kumar, *Mater. Sci. Eng. A* 471 (2007) 1–14, doi:[10.1016/j.msea.2007.05.030](https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.030).
- [14] S.H. Choi, E.J. Shin, B.S. Seong, *Acta Mater.* 55 (2007) 4181–4192, doi:[10.1016/j.actamat.2007.03.015](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.015).
- [15] A. Khosravani, D.T. Fullwood, B.L. Adams, T.M. Rampton, M.P. Miles, R.K. Mishra, *Acta Mater.* 100 (2015) 202–214, doi:[10.1016/j.actamat.2015.08.024](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.024).
- [16] I.J. Beyerleina, L. Capolungo, P.E. Marshall, R.J. McCabe, C.N. Tomé, *Philosoph. Mag.* 90 (2010) 2161–2190, doi:[10.1080/14786431003630835](https://doi.org/10.1080/14786431003630835).
- [17] M.A. Kumar, I.J. Beyerlein, R.J. McCabe, C.N. Tomé, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13826, doi:[10.1038/ncomms13826](https://doi.org/10.1038/ncomms13826).
- [18] F. Mokdad, D.L. Chen, D.Y. Li, *J. Alloys Compd.* 737 (2018) 549–560, doi:[10.1016/j.jallcom.2017.12.043](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.043).
- [19] F. Mokdad, D.L. Chen, D.Y. Li, *Mater. Des.* 119 (2017) 376–396, doi:[10.1016/j.matdes.2017.01.072](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.072).
- [20] F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, *Solid. State Phenom.* 160 (2010) 63–68, doi:[10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63).
- [21] T. Al-Samman, *Mater. Sci. Eng. A* 560 (2013) 561–566, doi:[10.1016/j.msea.2012.09.102](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.102).
- [22] T. Sakai, *J. Mater. Process. Technol.* 53 (1995) 349–361, doi:[10.1016/0924-0136\(95\)01992-N](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)01992-N).
- [23] S. Biswas, S.S. Dhinwal, A. Bhowmik, S. Suwas, *Mater. Sci. Forum* 584–586 (2008) 343–348, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.343](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.584-586.343).
- [24] S. Abdessameud, D. Bradai, *Can. Metall. Quart.* 48 (2009) 433–442, doi:[10.1179/cm.2009.48.4.433](https://doi.org/10.1179/cm.2009.48.4.433).
- [25] F. Kaiser, D. Letzig, J. Bohnen, A. Styczynski, C. Hartig, K.U. Kainer, *Mater. Sci. Forum* 419 (2003) 315–320, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.315](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.315).
- [26] M.A. Kumar, I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1488–1497, doi:[10.1016/j.jallcom.2016.10.287](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.287).
- [27] K.K. Alaneme, E.A. Okotete, *J. Magn. Alloys* 5 (2017) 460–475, doi:[10.1016/j.jma.2017.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.11.001).
- [28] T. Al-Samman, B. Ahmad, G. Gottstein, *Mater. Sci. Forum* 550 (2007) 229–234, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.550.229](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.550.229).
- [29] X. Yang, Z. Ji, H. Miura, T. Sakai, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 55–60, doi:[10.1016/S1003-6326\(08\)60228-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60228-9).
- [30] H. Azzeddine, D. Bradai, *J. Rare Earth* 31 (2013) 804–810, doi:[10.1016/S1002-0721\(12\)60362-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60362-7).
- [31] X. Wu, J.H. Zhang, J.L. Liu, T. Jin, Y.B. Xu, Z.Q. Hu, *Mater. Sci. Eng. A* 325 (2002) 478–483, doi:[10.1016/S0921-5093\(01\)01666-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01666-5).
- [32] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4827–4836, doi:[10.1007/s10853-010-4589-y](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4589-y).
- [33] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, *Script. Mater.* 64 (2011) 880–883, doi:[10.1016/j.scriptamat.2011.01.023](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.01.023).
- [34] K. Tirsatine, H. Azzeddine, T. Baudin, A.L. Helbert, F. Brisset, B. Alili, D. Bradai, *J. Alloys Compd* 610 (2014) 352–360, doi:[10.1016/j.jallcom.2014.04.173](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.173).
- [35] C.N. Tomé, S.R. Agnew, W.R. Blumenthal, M.A.M. Bourke, D.W. Brown, G.C. Kaschner, P. Rangaswamy, *Mater. Sci. Forum* 408–412 (2002) 263–268, doi:[10.4028/www.scientific.net/MSF.408-412.263](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.408-412.263).
- [36] M.R. Barnett, in: C. Bettles, M. Barnett (Eds.), *Advances in Wrought Magnesium Alloys Fundamentals of Processing, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2012, pp. 105–143, doi:[10.1533/9780857093844.1.105](https://doi.org/10.1533/9780857093844.1.105).
- [37] S. Hong, S.H. Park, C.S. Lee, *Acta Mater.* 58 (2010) 5873–5885, doi:[10.1016/j.actamat.2010.07.002](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.07.002).
- [38] D.W. Brown, S.R. Agnew, M.A.M. Bourke, T.M. Holden, M. Vogel, C. Tomé, *Mater. Sci. Eng. A* 399 (2005) 1–12, doi:[10.1016/j.msea.2005.02.016](https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.016).
- [39] B. Clausen, C.N. Tomé, D.W. Brown, S.R. Agnew, *Acta Mater.* 56 (2008) 2456–2468, doi:[10.1016/j.actamat.2008.01.057](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.01.057).
- [40] D. Sarker, J. Friedman, D.L. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 884–887, doi:[10.1016/j.jmst.2014.06.011](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.06.011).
- [41] K.D. Molodov, T. Al-Samman, D.A. Molodov, *Acta Mater.* 124 (2017) 397–409, doi:[10.1016/j.actamat.2016.11.022](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.022).
- [42] N. Li, J. Wang, A. Misra, X. Zhang, J. Huang, J. Hirth, *Acta Mater.* 59 (2011) 5989–5996, doi:[10.1016/j.actamat.2011.06.007](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.007).
- [43] H. El Kadiri, J. Kapil, A.L. Oppedal, L.G. Hector Jr., S.R. Agnew, M. Cherkaoui, S.C. Vogel, *Acta Mater.* 61 (2013) 3549–3563, doi:[10.1016/j.actamat.2013.02.030](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.030).
- [44] J.F. Nie, Y.M. Zhu, J.Z. Liu, X.Y. Fang, *Science* 340 (2013) 957–960, doi:[10.1126/science.1229369](https://doi.org/10.1126/science.1229369).
- [45] J. Wang, I.J. Beyerlein, C.N. Tomé, *Script. Mater.* 63 (2010) 741–746, doi:[10.1016/j.scriptamat.2010.01.047](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.047).
- [46] L. Wang, P. Eisenlohr, Y. Yang, T.R. Bieler, M.A. Crimp, *Script. Mater.* 63 (2010) 827–830, doi:[10.1016/j.scriptamat.2010.06.027](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.027).
- [47] J.J. Jonas, S. Mu, T. Al-Samman, G. Gottstein, L. Jiang, E. Martin, *Acta Mater.* 59 (2011) 2046–2056, doi:[10.1016/j.actamat.2010.12.005](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.005).



Evaluating the textural and mechanical properties of an Mg-Dy alloy processed by high-pressure torsion

Abdelkader Hanna^{a, b}, Hiba Azzeddine^{b, c, *}, Rabeb Lachhab^d, Thierry Baudin^e, Anne-Laure Helbert^e, François Brisset^e, Yi Huang^{f, g}, Djamel Bradai^c, Terence G. Langdon^f

^a Physics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria

^b University Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria

^c Faculty of Physics, USTHB, Algiers, Algeria

^d Laboratoire de Chimie Inorganique Ur-11-Es-73, Faculté des Sciences Sfax, BP 1171, 3018, Sfax, Tunisia

^e ICMMO, SP2M, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8182, 91405, Orsay Cedex, France

^f Materials Research Group, Department of Mechanical Engineering, University of Southampton, Southampton, SO17 1BJ, UK

^g Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset, BH12 5BB, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2018

Received in revised form

6 November 2018

Accepted 8 November 2018

Available online 12 November 2018

Keywords:

Hardening

High-pressure torsion

Mg-Dy alloy

Microhardness

Texture

ABSTRACT

Samples of an Mg-0.41Dy (wt. %) alloy were severely deformed by high-pressure torsion (HPT) at room temperature up to 15 turns and the texture, microstructure and microhardness values in the centres, mid-radial points and edges of the HPT-deformed discs were investigated using X-ray diffraction, Electron BackScatter Diffraction and Vickers microhardness measurements. The textures in the centres of discs were characterized by a typical weak basal fiber whereas at both the mid-points and edges of the discs there was a strong basal texture where the c-axis of most grains was shifted 15° away from the shear direction. An almost homogeneous ultrafine-grained structure with a grain size of about 0.75 μm was achieved after 15 HPT turns. The microhardness values in these three positions increased with increasing numbers of turns, reached a maximum and then decreased to a lower steady-state level at large strains. In addition to dislocation and grain size hardening, the results show that texture strengthening contributes significantly to the rapid increase in hardening in the early stages of deformation.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earth (RE) magnesium (Mg-RE) alloys have received special attention over the last few years because of their attractive mechanical properties at both ambient and elevated temperatures combined with their high specific strength, good creep resistance and excellent castability [1,2]. It was reported that Mg-RE alloys exhibit more isotropic behavior under deformation than conventional Mg-based alloys such as the AZ31 (Mg-3Al-1Zn, wt.%) alloy [3] where these improvements are achieved through texture weakening [1]. Various mechanisms have been proposed to explain the precise influence of the RE elements including a Particle-Stimulated Nucleation (PSN) mechanism [4], an enhancement of

shear banding [5], an activation of non-basal slip systems [6], an oriented growth of recrystallized grain nuclei [7] and effects due to the grain boundary energy and mobility [8].

Despite this considerable attention, the use of commercial Mg alloys containing heavy additions of RE elements, such as the Mg-Y-Rare Earth (WE series), is essentially limited to products for the aerospace and aircraft sectors because of the high costs. Several possible strategies have been proposed to develop new Mg-RE alloys having higher strength and lower cost where most of this research was focused on determining the level of low price RE (Y, La, Ce, Nd) alloying elements that are required to modify the texture and unravel their role during deformation and recrystallization processes [9,10]. From this approach, it was demonstrated that a texture weakening may occur due to RE elements at alloying concentrations as low as 0.1 wt.% (~0.02 at.%) [11].

* Corresponding author. University Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria.
E-mail address: azehibou@yahoo.fr (H. Azzeddine).

It is now well-established that conventional thermo-mechanical processing, such as hot extrusion and hot rolling, leads to substantial grain refinement, improves the mechanical properties and insures a good thermal stability of the Mg-RE based alloys [12,13]. Furthermore, the severe plastic deformation (SPD) process of high-pressure torsion (HPT) is generally considered the most effective procedure for achieving exceptional grain refinement, typically to the submicrometer or nanometer ranges, in Mg-based alloys at room temperature [14,15]. Grain refinement is successful without cracking in HPT processing due to the imposed hydrostatic pressure which effectively prevents propagation of fracture during the torsional straining [16]. Several reports are now available describing the application of HPT to pure Mg and Mg-based alloys with the production of average grain sizes down to the nanoscale [14–21]. Some new Mg alloys with high content of RE elements have also been successfully processed by HPT at room temperature [15,22–27]. For example, the average grain size of an Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr (wt.%) alloy decreased from $\sim 85\ \mu\text{m}$ in the as-cast condition to $\sim 55\ \text{nm}$ after HPT processing up to 16 turns [22] and an Mg-9Gd-4Y-0.4Zr (wt.%) alloy with an initial grain size of $\sim 8.6\ \mu\text{m}$ was processed by HPT at room temperature to produce refined grains of $\sim 85\ \text{nm}$ after 16 turns and superplastic behavior [24]. Similar grain refinement and superplasticity was reported also in a binary Mg-10Gd (wt.%) alloy processed by HPT [28]. Nevertheless, there has been no critical investigation of the texture and microstructural evolution during SPD processing and no comprehensive analysis is available determining the significance of the various strengthening mechanisms in Mg-RE alloys.

The present research was initiated in order to address this deficiency. Specifically, a binary Mg-0.41Dy (wt. %) alloy was processed by HPT, the mechanical properties were recorded after processing and the evolution of the microstructure and texture were evaluated to permit an analysis of the relevant strengthening mechanisms.

2. Experimental material and procedures

The Mg-0.41Dy (wt.%) alloy was supplied in an as-cast state by Dr. Talal Al-Samman from the Institute für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH) in Aachen, Germany. An examination showed that the microstructure of the as-cast Mg-0.41Dy was very coarse and elongated with an average grain size larger than $\sim 2\ \text{mm}$ (Fig. 1) and exhibits a random texture (not shown).

Discs with diameters of 10 mm and thicknesses of 1.5 mm were

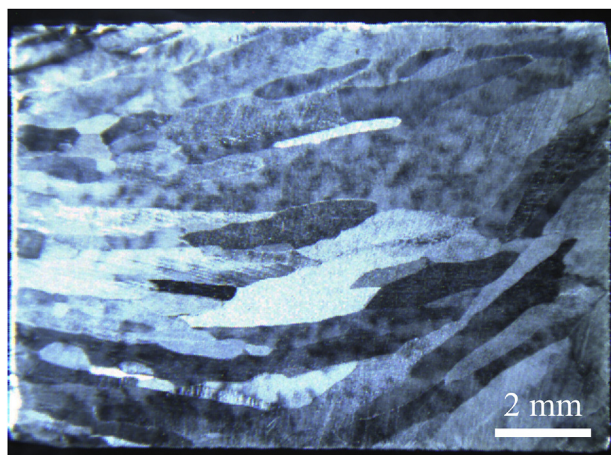


Fig. 1. Microstructure of the as-cast Mg-0.44Dy alloy.

machined from the as-cast material and then carefully polished with abrasive papers to final thicknesses of $\sim 0.9\ \text{mm}$. The HPT processing was conducted at room temperature with a rotational speed of 1 rpm through 1/4, 1/2, 1, 5, 10 and 15 turns using an imposed applied pressure of 6.0 GPa. All discs were processed under quasi-constrained conditions [29,30] where there is a limited outward flow of material around the periphery of the disc during the processing operation. Fig. 2 provides a simple representation of the axis system to assist the texture descriptions, where SD, RD and CD refer to the shear, rotational and compressive directions, respectively.

The textures were determined near the centres ($r = 0.1\ \text{mm}$), at the middle or mid-radius positions ($r = 2\ \text{mm}$) and at the edges ($r = 4\ \text{mm}$) of the HPT-deformed discs by measuring the incomplete pole figures using a Phillips X-ray texture goniometer. A set of six $\{10\bar{1}0\}$, $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$ and $\{10\bar{1}3\}$ measured pole figures was used to calculate the orientation distribution function (ODF) using the MTEX toolbox [31].

The microstructures of the processed samples were investigated using Electron BackScatter Diffraction (EBSD) in the RD-SD plane after mechanical and ionic polishing using a Gatan PECS II system at a high voltage of 5 kV for 15 min. The observations were carried out using a scanning electron microscope FEG-SEM SUPRA 55 VP operating at 20 kV. The EBSD step size was $0.1\ \mu\text{m}$ and the EBSD data acquisition and analysis were undertaken using the TSL Orientation Imaging Microscopy, OIM™ software. The grain size data were obtained using a grain tolerance angle of 5° and the minimum grain size was chosen as 5 pixels. All datum points with a confidence index (CI) lower than 0.05 were excluded from the analysis, where the CI quantifies the reliability of the indexed pattern.

The Vickers microhardness was measured at the same centre, mid-point and edge positions of the HPT-deformed discs using a SHIMADZU type HMV-2 tester. At least three indentations were used to obtain an average hardness value using a load of 100 g ($Hv_{0.1}$) and a dwell time of 10 s. The dislocation density, ρ , was estimated by analyzing the X-ray diffractometry (XRD) patterns using the Halder–Wagner method [32,33], where the dislocation density is expressed as [34]:

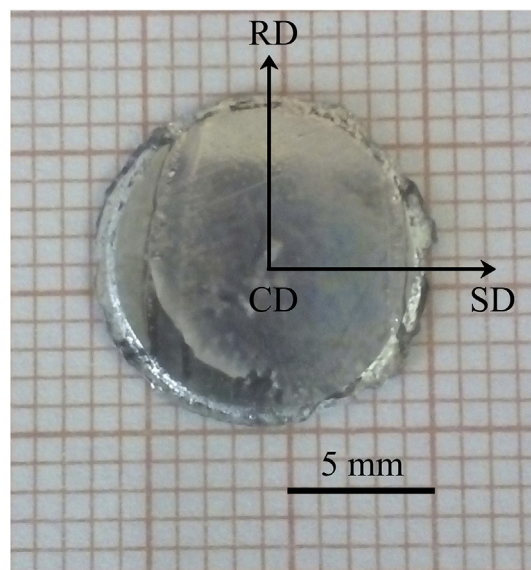


Fig. 2. Representation of axis system to assist the texture description. SD, RD and CD correspond to the shear, rotation and compression directions, respectively.

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}}{Db} \quad (1)$$

where D is the crystallite size, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ is the microstrain and b is the Burgers vector.

3. Experimental results

3.1. Texture evolution after HPT processing

Fig. 3 illustrates the evolution of the texture in terms of the basal (0002) recalculated pole figures measured at the centres, middles and edges of the HPT-deformed discs of the Mg-0.41Dy alloy, respectively. It is noted that the texture of the as-cast alloy is random. Nevertheless, a basal fiber is well developed starting from 1 turn of HPT, although there are some variations in the textures from the centres to the edges of the deformed discs. Firstly, the texture intensity in the centre of the disc is weak and does not change with increasing numbers of HPT turns, whereas the texture intensity in the middle and edge shows a continuous increase upon increasing numbers of turns. Secondly, the textures in the centres of the deformed discs show a typical basal texture where the basal (0002) planes of most grains are oriented parallel to the RD-SD plane. In addition, an asymmetric split of the basal planes, shifted by about 15° in the compression direction towards the shear direction, is visible in the middle and edge of the deformed discs. A similar texture evolution was reported recently in Mg-Nd and Mg-Ce alloys processed by HPT for up to 10 turns [35].

The texture index I is a useful parameter that quantifies the texture trends and helps in their interpretation. The index may be calculated from the following equation [36]:

$$I = \frac{1}{8\pi^2} \int_G f^2(g) dg \quad (2)$$

where $f(g)$ represents the Orientation Distribution Function (ODF) values and G is the Euler space.

The evolution of the texture index of the Mg-0.41Dy alloy processed by HPT is represented in Fig. 4 against the equivalent strain, ϵ_{eq} , calculated using the equation [37]:

$$\epsilon_{eq} = \frac{2\pi Nr}{h\sqrt{3}} \quad (3)$$

where N , r and h are the numbers of HPT turns, the radial distance from the centre of the disc and the thickness of the disc, respectively.

The texture index increases with increasing numbers of HPT turns in the three selected positions of the HPT-deformed discs where the evolution is consistent with the assumption that the texture sharpens with increasing strain. However, it is also apparent that the texture index in the centre of the HPT-deformed discs is much lower than at the middle and edge positions. Specifically, the texture index slowly increases from 2.12 after 1/4 turn to 3.03 after 5 turns and thereafter appears to saturate. By contrast, there is a rapid increase at the middle and edge positions where $I = 2.17$ (2.52) after 1/4 turn to $I = 3.31$ (3.60) after 1 turn at the middle and edge, respectively. Furthermore, the texture index continuously strengthens to reach values of about ~ 4.0 and ~ 4.16 after 10 turns at the middle and edge, respectively, and then stabilizes. It should be noted that these results are consistent with the saturation in hardness which is generally observed after ~ 10 HPT turns [38].

3.2. Microhardness and dislocation density evolution after HPT processing

Fig. 5a shows the evolution of the microhardness in the centre, middle and edge of the HPT-deformed discs with increasing numbers of HPT turns. It is apparent that the results fall into three stages. In the first stage, the microhardness increases from 33.5 ± 1.1 Hv for the as-cast condition to 45.6 ± 0.9 , 48.9 ± 0.9 and 50.0 ± 1.3 Hv in the centre, middle and edge of the 1/4 turn disc, respectively. During the second stage, the microhardness in these three positions decreases with increasing HPT turns up to 5 turns, and then finally the microhardness shows saturation and reaches essentially a steady-state after 15 turns of 40 ± 0.8 , 38 ± 0.6 and 37 ± 0.8 Hv in the centre, middle and edge of the discs, respectively. Thus, after the first stage, for discs processed with more than 1/4 turn, the microhardness values in the centre are higher than those in the middle and edge of the HPT-processed discs.

In Fig. 5b, the microhardness values are re-plotted against the equivalent strain, ϵ_{eq} , and these results demonstrate that the microhardness behavior shows a bell-shaped curve wherein the microhardness increases with increasing equivalent strain at $\epsilon_{eq} = 4$ ($N = 1/4$ turn) and then decreases to saturation around 37 ± 0.8 Hv at equivalent strains higher than ~ 40 ($N = 5$ turns) and thereafter remains constant with increasing strain. This means that the highest microhardness was reached at $\epsilon_{eq} = 4$ ($N = 1/4$ turn).

Fig. 6 presents the XRD patterns of the as-received Mg-0.44Dy alloy and in the centre, middle and edge of the HPT-deformed discs. All peaks present in the as-cast alloy belong to the Mg matrix and no additional peaks were observed after HPT processing. As can be seen from Fig. 6, HPT processing leads to a slight shift of the matrix (Mg) peaks from their 2θ angular positions for the peaks indicating a distortion of the lattice parameter.

The evolution of dislocation density estimated from the XRD measurements near to the centre, middle and edge of the HPT discs is presented in Fig. 7 as a function of the numbers of HPT turns and the equivalent strain, respectively. The dislocation density increases rapidly at low equivalent strains to reach a maximum value of $\sim 4.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ at $\epsilon_{eq} = 6$ ($N = 5$ turns) and decreases to saturate around $3.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ at the highest equivalent strains. These results demonstrate, therefore, that the dislocation density near the centres of the discs is higher than at the middle or edge.

3.3. Microstructure evolution after HPT processing

Fig. 8 illustrates the Orientation Imaging Micrographs in inverse pole figure (IPF) maps depicting the microstructure of the Mg-0.41Dy alloy after HPT processing near to the three zones of interest after 1/2, 5 and 15 turns. The mean grains size achieved under these conditions is inserted in the top left corner of the images. The extensive black zones in the 1/2 turn discs correspond to the zones with CI values lower than 0.05 and may be attributed to the highly deformed or distorted nature of the samples. A smaller measurement area in the centre of the 1/2 HPT sample with smaller step size (50 nm) is shown in Fig. 9 in order to have a more statistically valid result. It is apparent from Fig. 9 that even the individual grains are now better illustrated but nevertheless there remain numerous zones with low CI values and low numbers of grains.

It is also readily apparent that the HPT processing leads to strong grain refinement with a grain size of $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ after 15 turns. Similar grain refinements were reported for ZK60 (Mg-5.5Zn-0.5Zr, wt. %) [39] and AZ31 [14] alloys processed at room temperature for up to 5 turns. The grain refinement estimated by transmission electron microscopy was in the range of ~ 200 – 300 nm after HPT processing of an AZ80 alloy [40] and an Mg-22Gd (wt. %) alloy [26], respectively. It appears also that the grain size decreases with

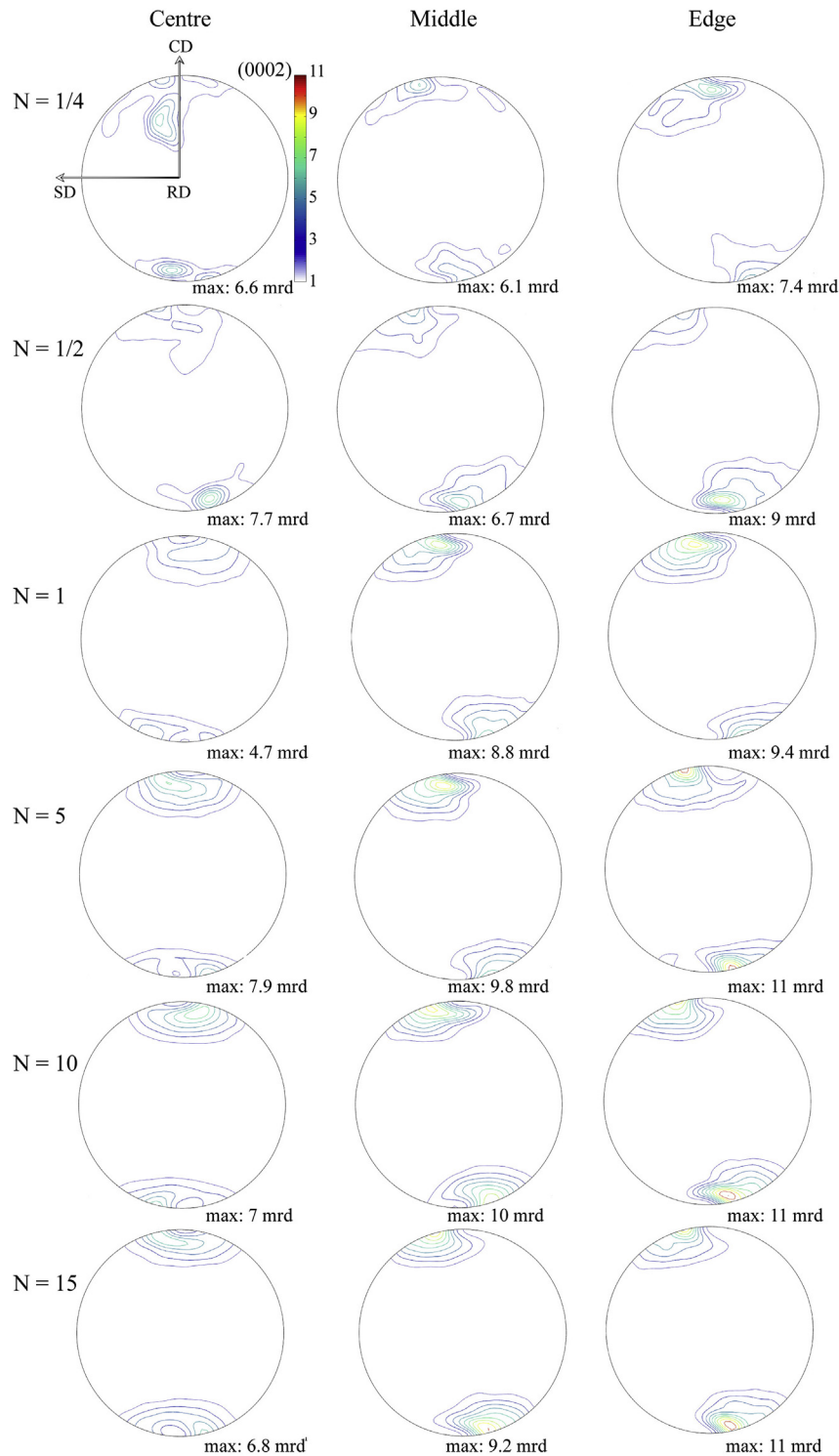


Fig. 3. Basal (0002) recalculated pole figures near the centre, middle and the edge of the discs of the Mg-0.41Dy alloy processed by HPT at room temperature to 15 turns.

increasing numbers of HPT turns and with increasing radial distance, although there is a clear saturation after about 5 turns.

The grain boundary misorientation angle distributions of the Mg-0.41Dy alloy after HPT processing near to the centre, middle and edge after 5 and 15 turns are also shown in Fig. 8. It is to be noted that the grain boundary misorientation angle distributions after 1/2 turn are not presented because of a lack of reasonable statistics. The microstructures after 5 and 15 HPT turns exhibit a

significant fraction of boundaries with misorientations around 30° which correspond to the basal texture [41].

4. Discussion

It is well established and evident from equation (3) that the strain distribution in the HPT discs is inhomogeneous and depends on the radial distance from the centre of the disc. This means it is

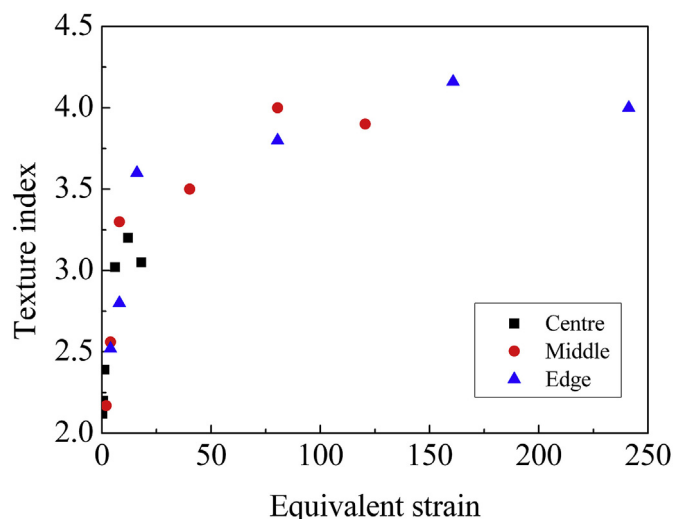


Fig. 4. Evolution of texture index of the Mg-0.41Dy alloy as a function of equivalent strain.

reasonable to anticipate an inhomogeneities in the texture, microstructure and microhardness of discs processed by HPT [42]. It should be noted also that during HPT processing the discs undergo additional plastic deformation caused by the high imposed compressive pressure [43].

The development of a basal texture during the early stages of deformation, as shown in Fig. 3, is attributed to the activation of twinning and mostly by extension twinning $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$. In this case, the c-axis of the crystals is re-oriented by 86.8° so that it is nearly parallel to the loading or compression direction [14]. As a consequence with subsequent strain increase, the basal slip $\langle a \rangle \{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ will accommodate the shear and hence grains with a basal plane will maintain their orientation [14]. The tilted texture of 15° towards the SD observed in the middle and edge of the HPT samples is due to the activation of other deformation modes such as prismatic slip on $\langle a \rangle \{10\bar{1}0\}\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ and/or pyramidal slip on $\langle c+a \rangle \{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [44]. The weaker basal texture developed in the present alloy, or in Mg-RE (RE = Nd, Ce alloys [35]) in general relative to the AZ31 Mg alloy [14], is explained by the effect of RE

elements in promoting the $\langle a \rangle$ prismatic and $\langle c+a \rangle$ pyramidal slip systems. This effect is attributed to the decrease in stacking fault energy and the reduction in dislocation motion and the ability to cross slip as the solutes diffuse in the dislocation cores [1]. It is apparent from Fig. 8 that no twins were detected in the microstructures after 5 and 15 HPT turns. Indeed, the misorientation angle distribution for both samples exhibit very low fractions around 56 and 86° which correspond to rotation orientation relationships between the $\{10\bar{1}1\}$ compression twin, $\{10\bar{1}2\}$ extension twin and the matrix [45], respectively. On the contrary, it was reported that the fraction of activated twins increases along the radial direction of the Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by HPT through 5 turns [15]. In addition, a high fraction of tensile twinning ($86.18^\circ / \langle 2\bar{1}10 \rangle$) was reported in an as-cast Mg-Dy-Al-Zn-Zr alloy processed by HPT for up to 3 turns [46]. Nevertheless, it is well known that an inhibition in mechanical twinning depends strongly on the influence of solute elements [47], secondary particles [48] and the grain size [49] in the deformed alloy.

In the present study, and in agreement with the assumption of Rokhlin [50], no secondary particles are expected in the Mg-0.41Dy alloy since the solubility value of Dy is high in the solid Mg matrix: specifically, 24.5 wt.% at 540°C and 10.2 wt.% at 200°C . It has been demonstrated that the RE addition of the Yttrium sub-group, such as Dy, may effectively suppress the activation of twinning in the $\{10\bar{1}2\}$ directions [47]. Finally and as recently reported, there is a critical grain size of $\sim 2.7\ \mu\text{m}$ in Mg-based alloys such that twinning dominates above this value and at smaller grain sizes there is only dislocation slip [49]. As shown in Fig. 8, the grain size after HPT processing was in the range of $\sim 0.75\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ and therefore the activation of twinning is not expected. Certainly the occurrence of mechanical twinning in the Mg-Gd-Y-Zr and Mg-Dy-Al-Zn-Zr alloys after HPT processing [15,46] may be associated with the absence of any considerable grain refinement. Moreover, it has been shown that twinning is a primary factor that accommodates plastic deformation under conditions of coarse grains at relatively low strain levels such as after 1/4 turn [27]. Thus, increasing the numbers of HPT turns eliminates the twin boundaries caused by twin interactions with other twins or with grain boundaries and dislocations [27]. At this stage, the available high strain energy can activate the prismatic and pyramidal slip systems in order to ensure more independent slip systems and maintain compatibility [27].

The microhardness evolution shown in Fig. 5 is consistent with one of the three models reported for hardness evolution in UFG

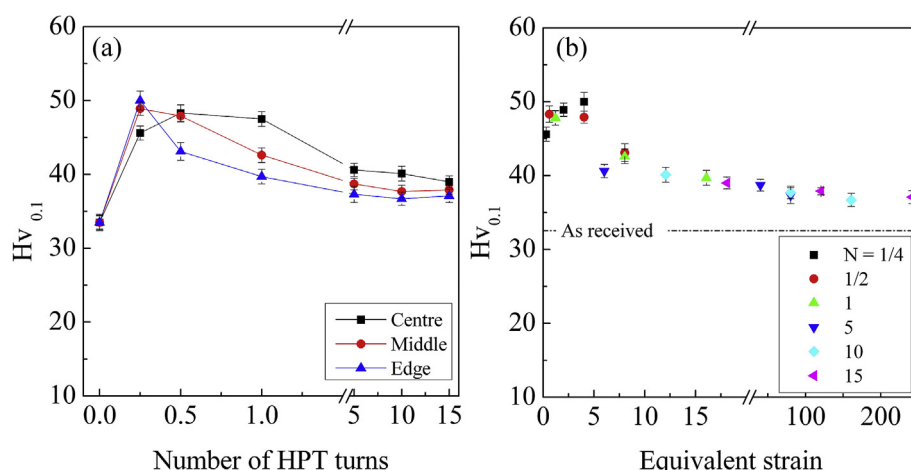


Fig. 5. Evolution of Vickers microhardness as a function of: a) numbers of HPT turns and b) equivalent strain for the Mg-0.41Dy alloy processed by HPT for up to 15 turns.

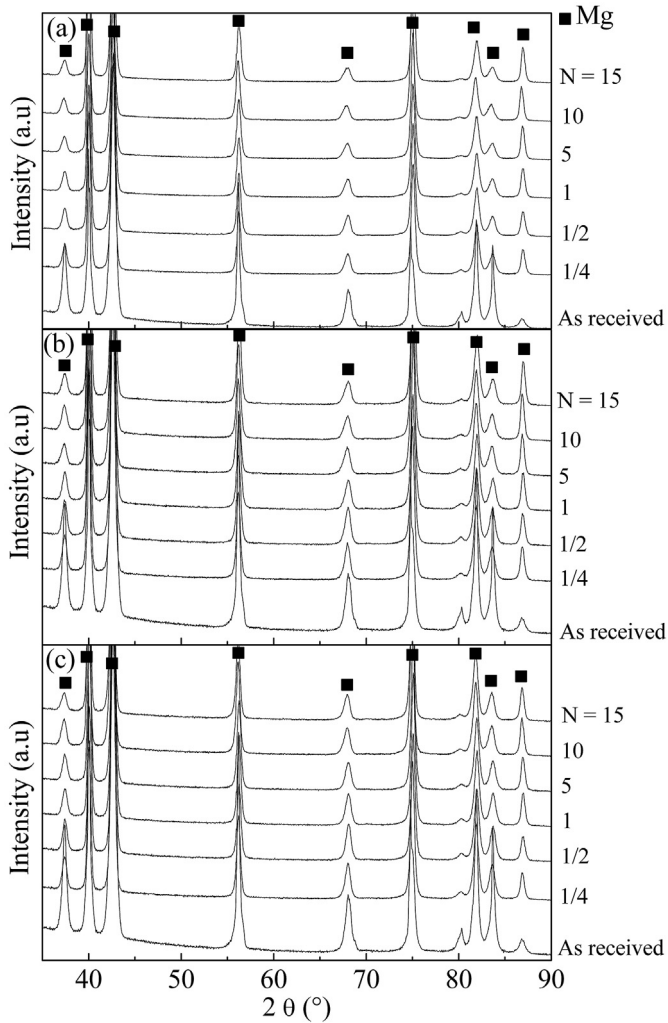


Fig. 6. XRD patterns of as received Mg–Dy alloy and in the centre, middle and edge of the HPT-deformed discs.

materials processed by HPT: (1) strain hardening without recovery, (2) strain hardening with recovery and (3) strain softening [51,52]. Specifically, the occurrence of hardening and then softening denotes a rapid recovery. In the present investigation the

microhardness initially increases with strain because of the high dislocation density introduced in the material, it reaches a maximum at $N = 1/4$ turn and thereafter it decreases to a saturation condition which commences at $N = 5$ turns due to a recovery mechanism.

It is interesting to evaluate the degree of strain hardening or softening behavior occurring during HPT using the microhardness measurements, H_v , from the following equation [39]:

$$H_v = K \epsilon_{eq}^n \quad (4)$$

where K and n are a material constant and the hardenability exponent, respectively. This latter exponent corresponds to the slope in a double logarithmic plot of the microhardness values as a function of the equivalent strain.

Fig. 10 shows the evolution of logarithmic H_v against logarithmic ϵ_{eq} where the values of H_v were taken from Fig. 5. It is readily apparent that in the first stage the exponent n is positive (0.03) revealing a strain hardening whereas in the second stage there is a negative hardening exponent (−0.03) associated with a strain softening. The present Mg–0.41Dy alloy processed by HPT demonstrated a weak strain hardening behavior compared to the AZ31 and ZK60 alloys with n values of 0.08 [52] and 0.07 [39,53], respectively. However, it was also reported that the strain hardening rate is dependent on the initial state prior to the HPT processing [23]. Therefore, the n exponent was reported lower (~0.05) for an as-cast alloy processed by HPT than for a solutioned alloy processed by HPT (~0.09) [23].

Figs. 5 and 7 provide evidence that with more than 1/4 turn the microhardness and dislocation density values in the centre are higher than those in the middle and edge of the HPT-deformed discs. A similar microhardness evolution was reported for pure Mg processed by HPT at room temperature [17,54]. However, this type of evolution is not consistent with equation (3) where the microhardness is expected to increase with increasing radial distance from the centre of the disc [14,22,40,43,46,53].

A reasonable explanation for this inverse behavior is that the edge area accumulates a higher strain than the centre so that the critical strain for dynamic recrystallization is attained more easily in the edge and middle areas, thereby causing a softening in these regions. This is consistent with the general explanation for this type of inverse behavior that it requires an exceptionally high rate of dynamic recovery [55]. Thus, pure Mg samples processed by HPT at room temperature exhibited a decrease in microhardness with increasing distance from the centre after 1, 3 and 10 turns [17].

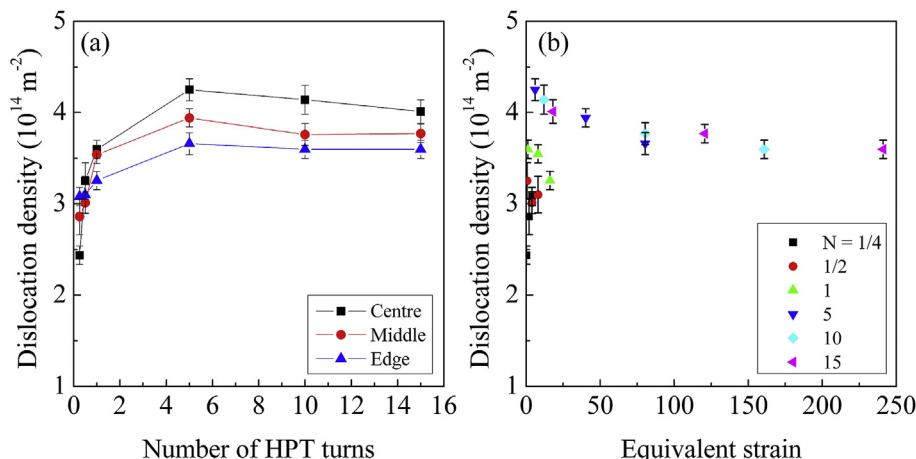


Fig. 7. Evolution of dislocation density as a function of: a) numbers of HPT turns and b) equivalent strain for the Mg–0.41Dy alloy processed by HPT for up to 15 turns.

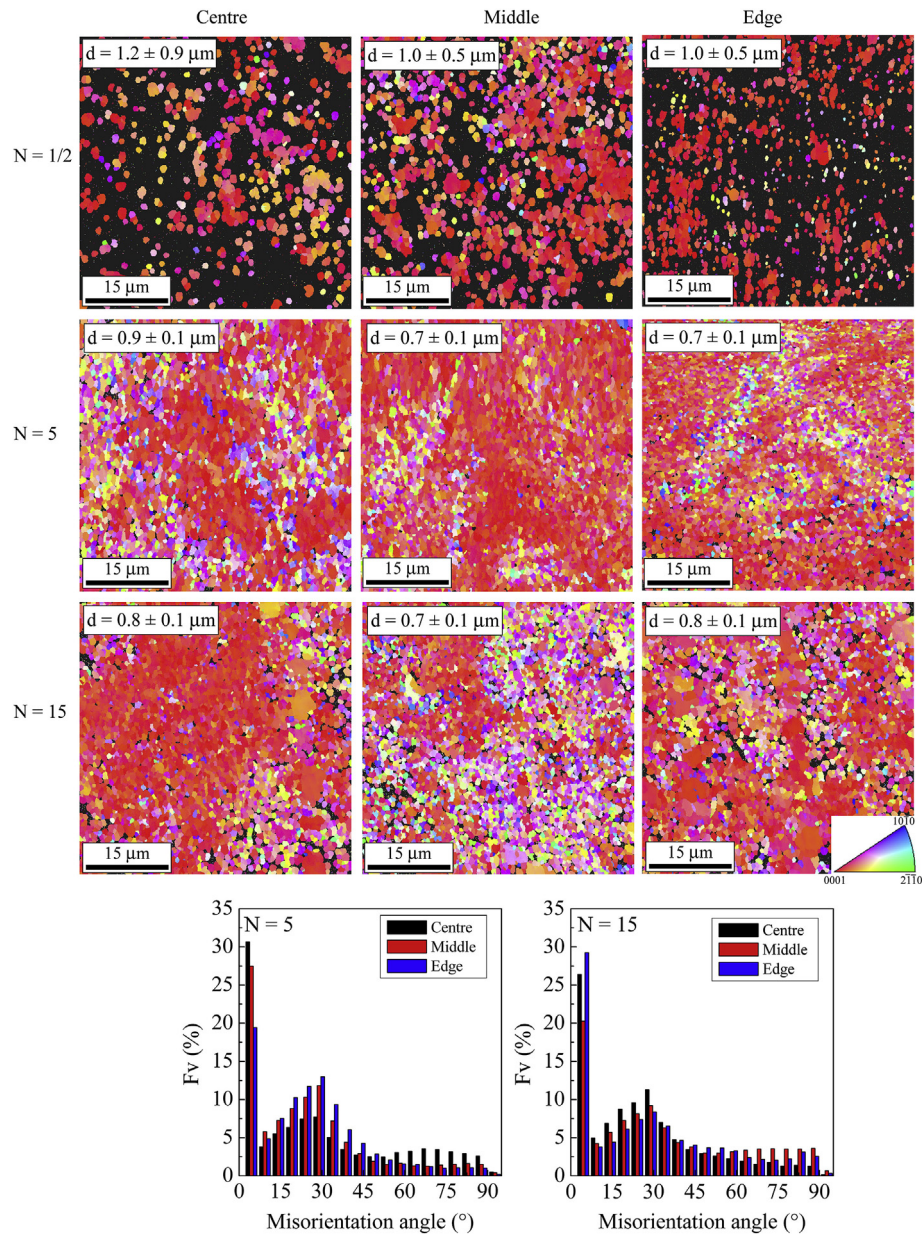


Fig. 8. IPF maps in the RD-SD plane (distribution of crystallographic direction parallel to CD) showing the microstructures of the Mg-0.41Dy alloy after HPT near the centre, middle and edge of each disc after processing through 1/2, 5 and 15 turns. Grain boundary misorientation angle distributions of the Mg-0.41Dy alloy after HPT processing near to the centre, middle and edge after 5 and 15 turns.

Furthermore, TEM analysis demonstrated that hardening in the centre was due to the high dislocation density whereas softening in the edge areas was attributed to recrystallization mechanisms [17]. In practice, the occurrence of recovery or recrystallization at large strains is associated with the relatively low melting temperature of Mg (650 °C) [17] such that in the saturation stage starting from 5 turns the deformation energy is transformed to heat rather than additional defects and this leads to dynamic recovery or recrystallization [56].

It is possible to identify the recrystallized grain fraction from EBSD data using the Grain Orientation Spread (GOS) approach implemented in the OIM™ software. The recrystallized grains may be distinguished from the deformed grains on the basis of a maximum GOS value of 1° [57]. Figs. 11 and 12 give an estimation of

the fraction of recrystallized grains during HPT processing through 5 and 15 turns. As can be seen, both samples exhibit a recrystallized microstructure and the fraction of grains with a GOS value $\leq 1^\circ$ increases from the centre (~46%) towards the edge (~58.6%) after 5 turns. In addition, the microstructure after 15 turns contains about 77% of recrystallized grains and appears to be reasonably homogeneous along the radius from the centre to the edge of the HPT disc.

A close analysis of Fig. 11 shows that the steady-state after 15 turns appears to exhibit a bimodal microstructure in the centre, middle and edge of the sample. Thus, the distributions of grains sizes in the centre, middle and edge of the 15 HPT sample presented in Fig. 13 show that 53% of the grains have sizes below 0.7 μm and 47% of grains are larger than 1 μm in the centre after 15 turns. In the

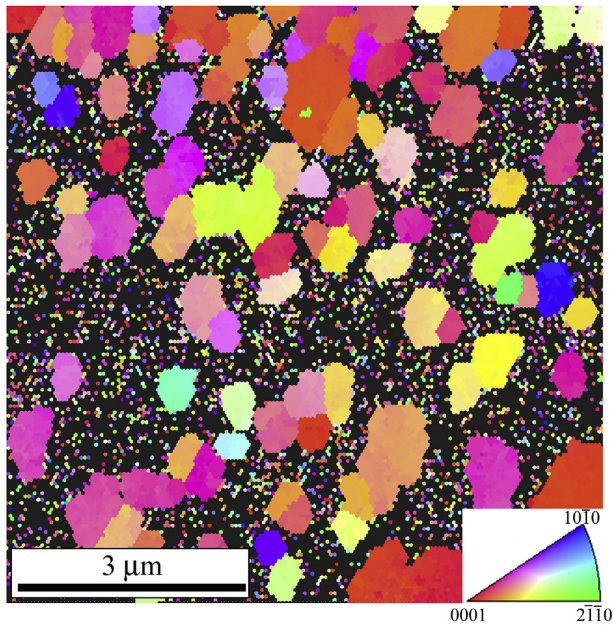


Fig. 9. IPF map showing the microstructure near the centre of $\frac{1}{2}$ HPT disc measured with smaller step size (50 nm).

middle of the disc, 77% of grains are less than $1\ \mu\text{m}$ and 23% of grains have more than $1.2\ \mu\text{m}$. Finally, the fraction of grains at the edge having sizes less than $1\ \mu\text{m}$ is 48% whereas 52% are larger than $1.2\ \mu\text{m}$. A similar bimodal microstructure with larger recrystallized grains ($\sim 1\ \mu\text{m}$) was reported in the steady-state condition for pure Mg processed by HPT [17]. In practice, the grain refinement mechanism in hexagonal close-packed (HCP) metals results from a dynamic recrystallization process [58,59] wherein new finer grains are formed along the grain boundaries of the initial coarse structure leading to the development of a bimodal grain structure. These finer grains then gradually occupy the larger coarser grains with increasing straining and thereby produce an ultrafine microstructure [17,18].

5. Hardening mechanisms during HPT processing

The strengthening, represented by σ_y , of metals and alloys induced by HPT processing at room temperature is generally attributed to the concomitant occurrence of dislocation hardening, $\Delta\tau_d$, and grain size hardening, $\Delta\sigma_G$, so that [60]:

$$\sigma_y = \Delta\tau_d + \Delta\sigma_G \quad (6)$$

The increment of the critical resolved shear stress due to dislocations, $\Delta\tau_d$, is given by [60]:

$$\Delta\tau_d = \alpha_1 M G b \sqrt{\rho} \quad (7)$$

where α_1 , M and G are a constant of ~ 0.3 , the Taylor factor and the shear modulus (17.7 GPa for Mg [22]).

The effect of grain refinement is usually evaluated by the Hall-Petch equation [60]:

$$\Delta\sigma_G = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (8)$$

where k_{HP} is the Hall–Petch constant ($\sim 40.7\ \text{MPa}/\mu\text{m}^{-1/2}$ for Mg [22]), and d is the mean grain size.

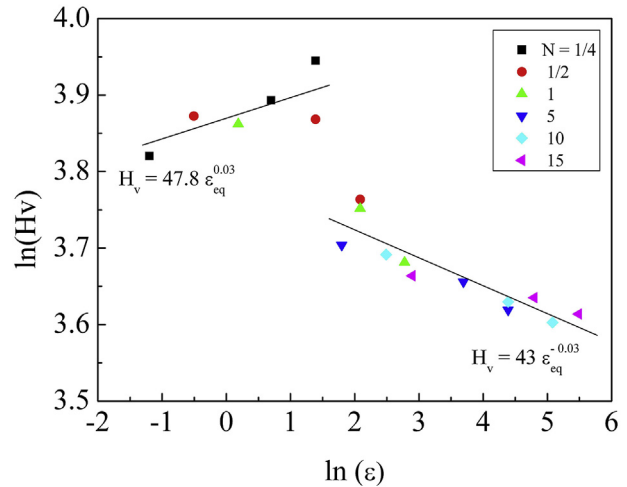


Fig. 10. Evolution of logarithmic H_v as a function of logarithmic ϵ_{eq} for the Mg-0.41Dy alloy processed by HPT at room temperature for up to 15 turns.

The relationship between hardness, H_v , and the yield strength, σ_y , can be approximated by the relationship [61]:

$$H_v = C\sigma_y \quad (9)$$

where C is a constant having a value of ~ 0.3 .

The compilation of different values of grain size hardening and dislocation hardening estimated in the centre, middle and edge of the 1/2, 5 and 15 turn discs are presented in Table 1. As shown, the effect of dislocation hardening is higher than for the grain size. By contrast, the effect of grain size hardening was more pronounced in as-cast and solution-treated Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr (wt. %) alloy processed by HPT at room temperature [22,23].

It is worth noting that in the 5 and 15 turns discs the difference between the experimental values of microhardness and those measured from the grain size and dislocations is in the range of $\sim 4\text{--}5\ H_v$, which is close to the microhardness value of undeformed pure Mg ($\sim 6\ H_v$) [60]. Therefore, the hardening mechanism in the 1/2 turn disc does not follow the same trend since the difference between the experimental and calculated values is close to $\sim 13.5\ H_v$. In practice, texture strengthening is considered to play an important role in the rapid hardening in the early stage of deformation [35,62]. Thus, as can be seen from Fig. 3, the change of grain orientation from random to a basal texture after 1/4 and 1/2 turn, where (0002) is perpendicular to the leading direction of the microhardness tests, leads to an increase in the microhardness values.

6. Summary and conclusions

1. An Mg-0.41Dy alloy was severely deformed by high-pressure torsion at room temperature for up to 15 turns and it is shown that a basal (0002) fiber texture is developed starting from 1 HPT turn with some differences between the centre to edge of the HPT-deformed discs.
2. The texture intensity in the centre of the disc was weak and was not changed with increasing numbers of HPT turns, whereas there was a continuous increase upon increasing the numbers of turns in the middle and edge regions of the deformed discs. The texture index slowly increased from 2.12 after 1/4 turn to 3.03 after 5 turns and appeared to saturate thereafter.

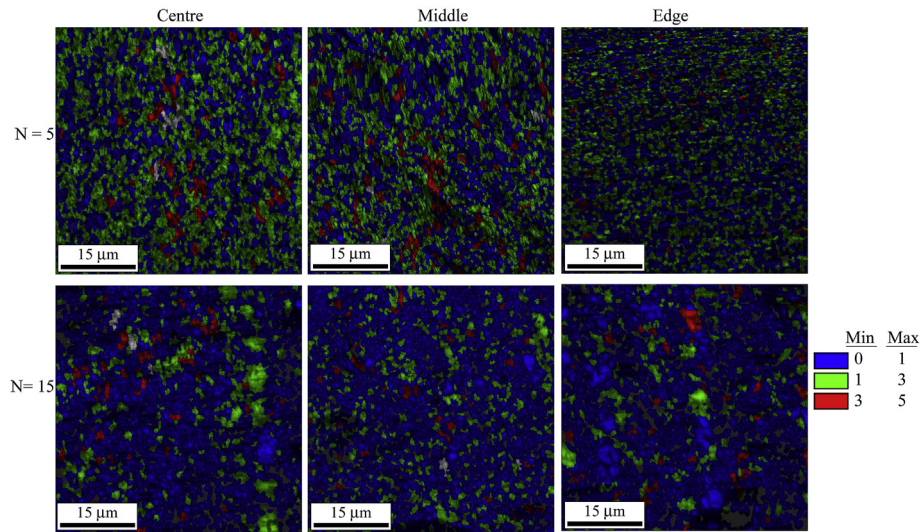


Fig. 11. Grain Orientation Spread (GOS) maps of the Mg-0.41Dy alloy after HPT near to the centre, middle and the edge of each disc after processing through 5 and 15 turns.

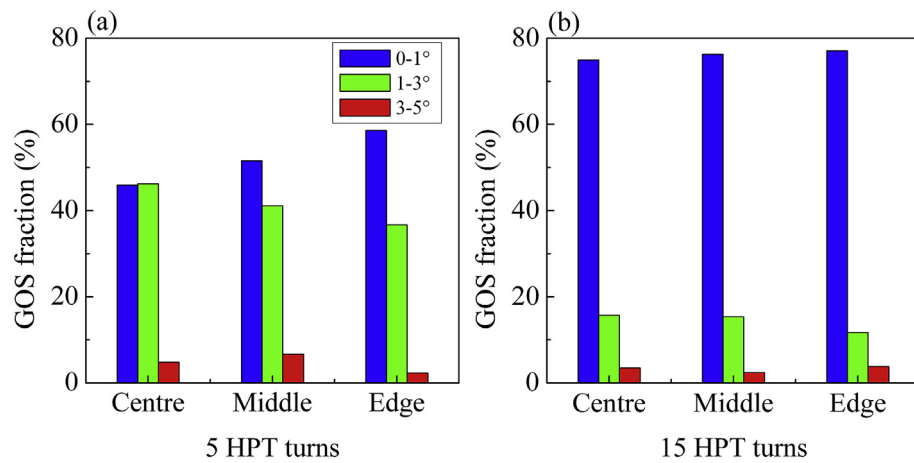


Fig. 12. Grain Orientation Spread (GOS) fractions in particular misorientation angle ranges as a function of position inside the discs after processing through 5 and 15 turns.

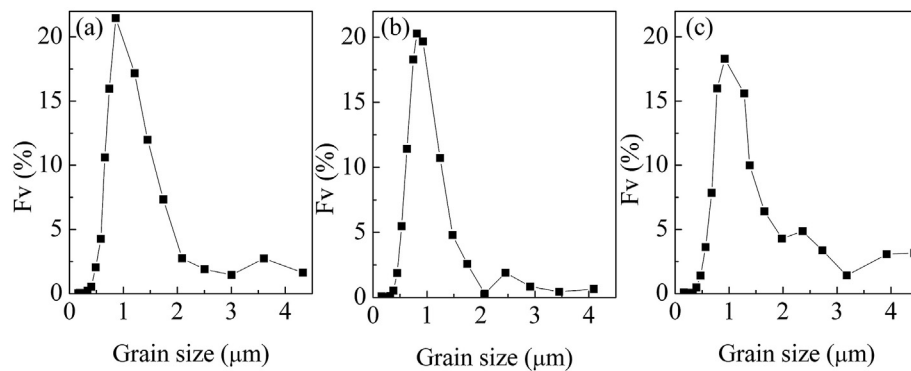


Fig. 13. Grain size distribution in the Mg-0.41Dy sample after 5 HPT sample near: a) centre, b) middle and c) edge.

3. The microhardness increased with a positive strain hardenability of ~ 0.03 from 33.5 Hv for the as-cast state to ~ 50 Hv and then decreased with a negative strain hardenability of about -0.03 with increasing HPT processing up to 5 turns and finally reached a steady-state at 15 turns of about 40 Hv.

4. A significant grain refinement to $\sim 0.75 \mu\text{m}$ was evident after room temperature HPT processing. The steady-state after 15 turns exhibited a relatively bimodal microstructure with a major part of the grains having a size of less than $\sim 0.7 \mu\text{m}$ and the other

Table 1

Values of experimental microhardness (see Fig. 5) and calculated grain size and dislocation hardening for 1/2, 5 and 15 turns.

	1/2 turn			5 turns			15 turns		
	Centre	Middle	Edge	Centre	Middle	Edge	Centre	Middle	Edge
Hv	48.3	47.9	43.1	40.6	38.7	37.3	39	37.9	37.1
$C\Delta\sigma_G$	11.1	11.7	12.1	12.9	13.9	13.8	13.2	14.1	13.7
$C\Delta\tau_d$	18.4	17.7	17.9	21.1	20.2	19.3	20.4	19.8	19.3

part exceeding $\sim 1\ \mu\text{m}$. No traces of twins were detected in these microstructures.

- The microstructure after 15 HPT turns contained about 77% of recrystallized grains and appeared to be homogeneous along the radial distance from the centre of the HPT disc.
- In addition to dislocation and grain hardening, it is concluded that texture strengthening makes a significant contribution to the rapid increase in hardening in the early stages of deformation.

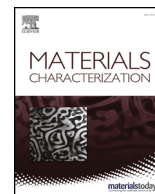
Acknowledgements

HA gratefully acknowledge Dr. Talal Al-Samman, Institute für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH), Aachen, Germany, for supplying the Mg-RE alloys. This work was supported in part by the international PHC-MAGHREB program No. 16MAG03. YH and TGL were supported by the European Research Council under ERC Grant Agreement No. 267464-SPDMETALS.

References

- A. Imandoust, C.D. Barrett, T. Al-Samman, K.A. Inal, H. El Kadiri, A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1–29.
- S. You, Y. Huang, K.U. Kainer, N. Hort, Recent research and developments on wrought magnesium alloys, *J. Magnes. Alloy.* 5 (2017) 239–253.
- L.W.F. Mackenzie, F.J. Humphreys, G.W. Lorimer, K. Savage, T. Wilks, in: K.U. Kainer (Ed.), *Magnesium Alloys and Their Applications*, DGM, Germany, 2003, p. 158.
- T. Al-Samman, Modification of texture and microstructure of magnesium alloy extrusions by particle stimulated recrystallization, *Mater. Sci. Eng.* 560 (2013) 561–566.
- H. Yan, S. Xu, R. Chen, S. Kamado, T. Honma, E. Han, Twins, shear bands and recrystallization of a Mg–2.0% Zn–0.8% Gd alloy during rolling, *Scripta Mater.* 64 (2011) 141–144.
- S. Sandlöbes, S. Zaefferer, I. Schestakow, S. Yi, R. Gonzalez-Martinez, On the role of non-basal deformation mechanisms for the ductility of Mg and Mg–Y alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 429–439.
- J. Bohlen, S. Yi, D. Letzig, K.U. Kainer, Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion, *Mater. Sci. Eng.* 527 (2010) 7092–7098.
- C.D. Barrett, H. El Kadiri, The roles of grain boundary dislocations and disclinations in the nucleation of $\{10\bar{1}2\}$ twinning, *Acta Mater.* 63 (2014) 1–15.
- N. Stanford, Micro-alloying Mg with Y, Ce, Gd and La for texture modification—a comparative study, *Mater. Sci. Eng.* 527 (2010) 2669–2677.
- N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Mater. Sci. Eng.* 496 (2008) 399–408.
- N. Stanford, D. Atwell, A. Beer, C. Davies, M.R. Barnett, Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys, *Scripta Mater.* 59 (2008) 772–775.
- Z.J. Yu, Y.D. Huang, X. Qiu, G.F. Wang, F.Z. Meng, N. Hort, J. Meng, Fabrication of a high strength Mg–11Gd–4.5Y–1Nd–1.5Zn–0.5Zr (wt%) alloy by thermomechanical treatments, *Mater. Sci. Eng.* 622 (2015) 121–130.
- J.L. Wang, H.W. Dong, L.D. Wang, Y.M. Wu, L.M. Wang, Effect of hot rolling on the microstructure and mechanical properties of Mg–5Al–0.3Mn–2Nd alloy, *J. Alloy. Comp.* 507 (2010) 178–183.
- Y. Huang, R.B. Figueiredo, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, T.G. Langdon, Microstructure and texture evolution in a magnesium alloy during processing by high-pressure torsion, *Mater. Res.* 16 (2013) 577–585.
- L. Tang, Y. Zhao, N. Liang, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Localized deformation via multiple twinning in a Mg–Gd–Y–Zr alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 677 (2016) 68–75.
- Y. Huang, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Effect of HPT processing temperature on strength of a Mg–Al–Zn alloy, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 31 (2012) 129–137.
- K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, High-pressure torsion of pure magnesium: evolution of mechanical properties, microstructures and hydrogen storage capacity with equivalent strain, *Scripta Mater.* 64 (2011) 880–883.
- R.B. Figueiredo, S. Sabbaghianrad, A. Giwa, J.R. Greer, T.G. Langdon, Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation, *Acta Mater.* 122 (2017) 322–331.
- C.L.P. Silva, I.C. Tristão, S. Sabbaghianrad, S.A. Torbati-Sarrafi, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Microstructure and hardness evolution in magnesium processed by HPT, *Mater. Res.* 20 (Suppl.1) (2017) 2–7.
- A.S.J. Al-Zubaydi, A.P. Zhilyaev, S.C. Wang, P. Kucita, P.A.S. Reed, Evolution of microstructure in AZ91 alloy processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 3380–3389.
- C.L.P. Silva, A.C. Oliveira, C.G.F. Costa, R.B. Figueiredo, M.deF. Leite, M.M. Pereira, V.F.C. Lins, T.G. Langdon, Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 5992–6003.
- W.T. Sun, C. Xu, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, S. Kamado, N. Gao, M.J. Starink, Evolution of microstructure and mechanical properties of an as-cast Mg–8.2Gd–3.8Y–1.0Zn–0.4Zr alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 700 (2017) 312–320.
- W.T. Sun, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, C. Xu, N. Gao, M.J. Starink, Microstructure and mechanical properties of a nanostructured Mg–8.2Gd–3.8Y–1.0Zn–0.4Zr supersaturated solid solution prepared by high pressure torsion, *Mater. Des.* 135 (2017) 366–376.
- R. Alizadeh, R. Mahmudi, A.H.W. Ngan, Y. Huang, T.G. Langdon, Superplasticity of a nano-grained Mg–Gd–Y–Zr alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 651 (2016) 786–794.
- S.V. Dobatkin, L.L. Rokhlin, E.A. Lukyanova, M.Y. Murashkin, T.V. Dobatkina, N.Y. Tabachkova, Structure and mechanical properties of the Mg–Y–Gd–Zr alloy after high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 667 (2016) 217–223.
- J. Čížek, P. Hruška, T. Vlasák, M. Vlček, M. Janeček, P. Minárik, T. Krajňák, M. Šlapáková, M. Dopita, R. Kužel, T. Knječ, J.G. Kim, H.-S. Kim, Microstructure development of ultra fine grained Mg–22 wt%Gd alloy prepared by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 704 (2017) 181–191.
- J. Bai, F. Xue, S.N. Alhajeri, T.G. Langdon, Microstructural evolution of Mg–4Nd alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Forum* 667–669 (2011) 391–396.
- O.B. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, A.R. Kil'mametov, R.Z. Valiev, Superplastic behavior of magnesium-based Mg–10 wt % Gd Alloy after severe plastic deformation by torsion, *Phys. Met. Metallogr.* 101 (2006) 585–590.
- R.B. Figueiredo, P.R. Cetlin, T.G. Langdon, Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 528 (2011) 8198–8204.
- R.B. Figueiredo, P.H.R. Pereira, M.T.P. Aguiar, P.R. Cetlin, T.G. Langdon, Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasi-constrained high-pressure torsion, *Acta Mater.* 60 (2012) 3190–3198.
- R. Hielscher, H. Schaeben, A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 1024–1037.
- N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 312–313.
- J.I. Langford, A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 10–14.
- R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103–189.
- Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, Texture and microhardness of Mg–Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng.* 724 (2018) 477–485.
- U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.R. Wenk, *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties*, Cambridge University Press, 2000.
- F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock, R. Pippan, Structural refinement of low alloyed steels during severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng.* 387–389 (2004) 809–816.
- S. Sabbaghianrad, T.G. Langdon, An evaluation of the saturation hardness in an ultrafine-grained aluminum 7075 alloy processed using different techniques, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 4357–4365.
- S.A. Torbati-Sarrafi, S. Sabbaghianrad, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Orientation imaging microscopy and microhardness in a ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *J. Alloy. Comp.* 712 (2017) 185–193.
- S.A. Alsubaie, P. Bazarnik, M. Lewandowska, Y. Huang, T.G. Langdon, Evolution of microstructure and hardness in an AZ80 magnesium alloy processed by

- high-pressure torsion, *J. Mater. Res. Technol.* 5 (2016) 152–158.
- [41] J.A. del Valle, M.T. Perez-Prado, O.A. Ruano, The distribution of disorientation angles in a rolled AZ31 Mg alloy, *Rev. Metal. Madr.* 38 (2002) 353–357.
- [42] M. Kawasaki, H.-J. Lee, B. Ahn, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Evolution of hardness in ultrafine-grained metals processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2014) 311–318.
- [43] H.J. Lee, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon, Evolution in hardness and microstructure of ZK60A magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Res. Technol.* 4 (2015) 18–25.
- [44] S. Agnew, M. Yoo, C. Tome, Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y, *Acta Mater.* 49 (2001) 4277–4289.
- [45] P.G. Partridge, The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals, *Metall. Rev.* 12 (1967) 169–194.
- [46] R. Kocich, L. Kuncicka, P. Kral, T.C. Lowe, Texture, deformation twinning and hardening in a newly developed Mg–Dy–Al–Zn–Zr alloy processed with high pressure torsion, *Mater. Des.* 90 (2016) 1092–1099.
- [47] K.H. Eckelmeyer, R.W. Herzberg, Deformation in wrought Mg 9 wt.% Y, *Metall. Mater. Trans.* 1 (1970) 3411–3414.
- [48] N. Stanford, M. Barnett, Effect of composition on the texture and deformation behaviour of wrought Mg alloys, *Scripta Mater.* 58 (2008) 179–182.
- [49] H. Fan, S. Aubry, A. Arsenlis, J.A. El-Awady, Grain size effects on dislocation and twinning mediated plasticity in magnesium, *Scripta Mater.* 112 (2016) 50–53.
- [50] L.L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*, Taylor & Francis, New York, 2003.
- [51] M. Kawasaki, Different models of hardness evolution in ultrafine-grained materials processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 18–34.
- [52] M. Kawasaki, R.B. Figueiredo, Y. Huang, T.G. Langdon, Interpretation of hardness evolution in metals processed by high-pressure torsion, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 6586–6596.
- [53] S.A. Torbati-Sarraf, T.G. Langdon, Mechanical properties of ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Adv. Mater. Res.* 922 (2014) 767–772.
- [54] M. Joshi, Y. Fukuta, S. Gao, N. Park, D. Terada, N. Tsuji, Fabrication of fine recrystallized grains and their mechanical property in HPT processed pure magnesium, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 63 (2014) 012074.
- [55] C. Xu, Z. Horita, T.G. Langdon, The evolution of homogeneity in processing by high-pressure torsion, *Acta Mater.* 55 (2007) 203–212.
- [56] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and application, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 893–979.
- [57] J.H. Cho, A. Rollett, K. Oh, Determination of a mean orientation in electron backscatter diffraction measurements, *Metall. Mater. Trans.* 36 (2005) 3427–3428.
- [58] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4758–4762.
- [59] R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain refinement and mechanical behaviour of a magnesium alloy processed by ECAP, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4827–4836.
- [60] M.J. Starink, X. Cheng, S. Yang, Hardening of pure metals by high-pressure torsion: a physically based model employing volume-averaged defect evolutions, *Acta Mater.* 61 (2013) 183–192.
- [61] J.A. Brinell, Brinell's method of determining hardness and other properties of iron and steel, *J. Iron. Steel Inst.* 59 (1901) 243–298.
- [62] X.G. Qiao, Y.W. Zhao, W.M. Gan, Y.C. Ming, Y. Zheng, K. Wu, N. Gao, M.J. Starink, Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature, *Mater. Sci. Eng.* 619 (2014) 95–106.



An investigation of the thermal stability of an Mg–Dy alloy after processing by high-pressure torsion

Abdelkader Hanna^a, Hiba Azzeddine^{b,*}, Yi Huang^{c,d}, Djamel Bradai^e, Jose Maria Cabrera^f, Terence G. Langdon^d

^a Physics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University of Mohamed Boudiaf, M'Sila, 28000, Algeria

^b Faculty of Technology, University of Mohamed Boudiaf, M'Sila, 28000, Algeria

^c Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK

^d Materials Research Group, Department of Mechanical Engineering, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK

^e Faculty of Physics, USTHB, Algiers, Algeria

^f Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Technical University of Catalonia, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

DSC
HPT
Mg–Dy alloy
Microstructure
Recrystallization
Texture

ABSTRACT

An Mg–0.41Dy (wt%) alloy was successfully processed by high-pressure torsion (HPT) through 5 turns at room temperature. The evolution of the recrystallization microstructure and the texture and mechanical properties of the deformed alloy were investigated after annealing at 200 and 400 °C for 1 h using Electron Backscatter Diffraction (EBSD) and Vickers measurements. The recrystallization temperature and activation energy were evaluated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). Processing by HPT led to significant grain refinement with an average grain size of $\sim 0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$ which increased to $\sim 1.2 \pm 0.8 \mu\text{m}$ after annealing at 400 °C. This slow increase in grain size at a high temperature demonstrates a good thermal stability of the microstructure. The alloy exhibited two main fiber textures after HPT processing: firstly a typical basal fiber ($\phi_1 = 0\text{--}360^\circ$, $\Phi = 0^\circ$ and $\phi_2 = 0\text{--}60^\circ$) and secondly a fiber localized at $\phi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 60^\circ$ and $\phi_2 = 0\text{--}90^\circ$. These textures were retained after annealing at 400 °C. There was no change in the microhardness value after annealing at 200 °C ($41 \pm 1 \text{ Hv}$) and only a minor decrease after annealing at 400 °C ($38.4 \pm 0.5 \text{ Hv}$). The DSC results showed that the temperature associated with the recrystallization process increased with increasing heating rate and the activation energy for recrystallization was measured as $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1. Introduction

Severe plastic deformation (SPD) techniques such as equal-channel angular pressing (ECAP) and especially high-pressure torsion (HPT) have proven effective in producing ultrafine-grained (UFG) microstructure down to the sub-micrometer level in several Mg-based alloys [1–9]. Furthermore, HPT processing generally produces smaller grain sizes than ECAP processing due to the imposition of higher strains [10]. For example, a microstructural characterization of Mg–Gd–Y–Zr alloys showed that nano-sized grains of $\sim 72 \pm 5 \text{ nm}$ were obtained after 8 HPT turns whereas the grain size of the same alloy was $\sim 2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ after 4 ECAP passes [6]. In addition, in the AZ61 alloy the average grain sizes were reported as $\sim 0.22 \mu\text{m}$ after HPT processing at 150 °C and $\sim 0.11 \mu\text{m}$ after HPT at room temperature [11] and there were larger grain sizes after ECAP processing at 250 °C ($\sim 1.35 \mu\text{m}$) and 200 °C ($\sim 0.62 \mu\text{m}$) [12].

One major advantage of HPT processing is that the grain refinement of Mg-based alloys may be achieved at room temperature without sample cracking and/or segmentation due to the high imposed hydrostatic pressure which effectively prevents propagation of fracture during torsional straining [13]. Moreover, HPT processing may significantly affect the kinetics, size and distribution of precipitates within the crystalline matrix [14,15].

Significant improvements in the mechanical properties were reported in various Mg-based alloy caused by the grain refinement, the very high dislocation densities and the point defects that are introduced through the application of intense deformation [7,16–18]. Furthermore, it was demonstrated that texture strengthening makes a significant contribution to the rapid increase in hardness in the early stages of deformation [8,19]. Recent investigations have demonstrated that grain refinement plays a more significant role than dislocation strengthening since the dislocation density saturates earlier than the

* Corresponding author.

E-mail address: azehibou@yahoo.fr (H. Azzeddine).

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.03.040>

Received 4 January 2019; Received in revised form 13 February 2019; Accepted 26 March 2019

Available online 29 March 2019

1044-5803/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

grain size and grain refinement continues even after the saturation of the dislocation density [16,18]. The continuously decreasing grain size was attributed to the annihilation of dislocations during dynamic recovery or dynamic recrystallization.

It is well established that HPT processing may produce excellent superplastic flow in numerous Mg-based alloys [11,17,20–24]. An exceptional elongation of 1330% at 200 °C was reported for Mg–8Li alloy after HPT processing at room temperature through 5 turns [24]. In practice, a high superplastic ductility after deformation processing requires an ultra-fine microstructure with high-angle grain boundaries and a grain size that is reasonably stable at elevated temperatures [11].

Accordingly, the ability of Mg-based alloys to maintain grain refinement during recrystallization annealing is an important requirement for achieving superplastic properties and thereby extending the use of these alloys to industrial superplastic forming applications. Improving the thermal stability of UFG materials may be achieved by reducing the grain boundary mobility and the driving force for grain growth, and this may be realized through the addition of different alloying elements or by the precipitation of second phase particles [25,26]. The objective of the present study was to evaluate the effect of annealing temperature on the thermal stability, and specifically on the microstructure, texture and mechanical properties, of an Mg-0.41Dy alloy after processing by HPT for up to 5 turns. An earlier study reported the mechanical properties, deformation microstructures and texture of the same Mg-0.41Dy alloy after processing by HPT through 1/4 to 15 turns [8].

2. Experimental material and procedures

The as-cast Mg-0.41Dy (wt%) alloy was provided by the Institute für Metallkunde und Metallphysik, Aachen, Germany. The alloy was produced by induction melting and casting under a protective gas atmosphere of Ar/CO₂ using preheated copper mold, followed by a heat treatment at 420 °C for 20 h.

Discs with diameters of 10 mm and thicknesses of ~0.9 mm were processed by HPT at room temperature through 5 turns. More details on the sample preparations and the processing history were given earlier [8]. After HPT processing, samples were annealed at 200 and 400 °C for 1 h in a radiation furnace under argon gas.

Electron backscatter diffraction (EBSD) measurements were performed in the rotation direction-shear direction (RD-SD) plane of the recrystallized samples using a scanning electron microscope (SEM) with a field emission gun JEOL JSM-7001F working at a voltage of 20 kV. The EBSD step size was 50 nm and the acquired raw EBSD data and orientation distribution functions (ODFs) were analysed and calculated using MTEX software [27].

The surface morphology and chemical compositions were characterized in the RD-SD plane of the samples using an SEM coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The surface preparation consisted of grinding with progressively finer SiC paper followed by mechanical polishing using a diamond solution with particle sizes ranging between 3 and 1 µm. The grain structure was revealed by subsequent etching at room temperature in an acetic-nital solution (5% HNO₃, 15% acetic acid, 20% distilled water and 60% ethanol) for 3 s.

The Vickers microhardness was measured using a SHIMADZU type HMV-2 tester. At least five indentations were made to give an average hardness value (Hv) using a load of 100 g and a dwell time of 10 s.

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed with a 2920 MDSC calorimeter under constant heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C/min in a nitrogen atmosphere under a pressure of 1 bar. Samples of 12–19 mg were cut and placed in an aluminum holder and a separate empty aluminum holder was used as a reference.

3. Experimental results

Fig. 1 illustrates the initial microstructure of the as-cast Mg-0.41Dy

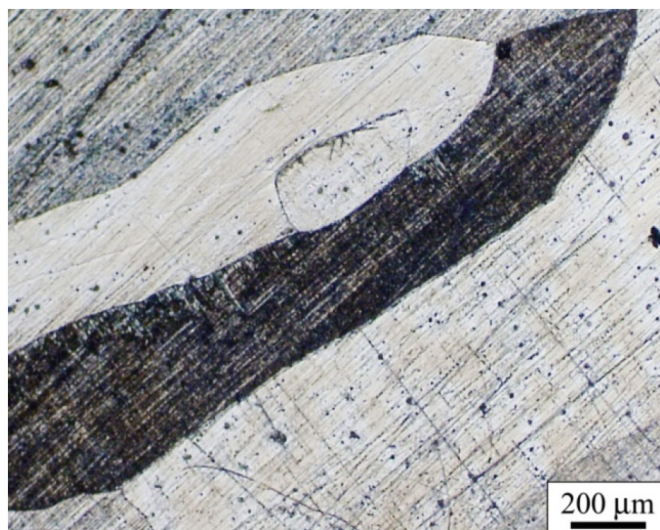


Fig. 1. Optical micrograph showing the initial microstructure of the as-cast Mg-0.41Dy alloy.

alloy where the grains are large and elongated with an average grain size of ~630 µm. The SEM and EDS shown in Fig. 2 reveals the presence of small amounts of second particles. The EDS results confirm the presence of two types of particles: large particle (point 1) with diameters of ~2 µm containing 16.57% of Mg and 83.43% Dy which is associated with MgDy precipitates and smaller particles that may be Mg₄₁Dy₅ precipitates with diameters of ~0.8 µm (point 2).

Fig. 3a presents the SEM microstructure of the Mg-0.41Dy alloy after HPT processing through 5 turns. Thus, HPT processing leads to strong grain refinement with an average grain size of ~0.5 ± 0.1 µm. A similar average grain size was reported in the same alloy measured by EBSD analysis [8]. Fig. 3b indicates the presence of three types of particles with different diameters (marked by arrows and numbers) having chemical compositions summarized in Fig. 3. The concentration of Dy in these particles decreased from the as-cast state to 67.42% (point 1), 41.86% (point 2) and 15.36% (point 3) after HPT processing, thereby demonstrating a very significant change in composition. These results show that the HPT processing tends to decompose and dissolve the Mg–Dy particles. It is interesting to note that the smaller particles (from point 3) with sizes less than ~0.3 µm are well-dispersed in the microstructure (arrows in Fig. 3a) and have a volume fraction of ~0.5%.

Fig. 4 illustrates the orientation imaging micrographs in inverse pole figure (IPF) maps in the RD-SD plane showing the microstructures of the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing at 200 and 400 °C for 1 h, respectively. The distributions of grain sizes for both samples are also presented in Fig. 4. The variation of grains size after annealing at 200 °C shows a log-normal distribution with an average grain size of ~0.9 ± 0.2 µm. It is observed that annealing at 400 °C produces an increase in the grain size ranges leading to essentially a bimodal distribution. Nevertheless, there was only a small increase in the mean grain size to ~1.2 ± 0.8 µm.

The annealed sample at 400 °C for 1 h contains different types of particles as shown in Fig. 5. Once more, the concentration of Dy in these particles seems to decrease compared with those in the as-deformed to 23.21% (point 1), 34.49% (point 3) showing that annealing has a great influence on the Dy element distribution. The particles with 14.88% (point 2) still exist and seem to be stable with similar size and volume fraction (~0.6%) as in the deformed sample (Fig. 3, point 3).

The distributions of the grain boundary misorientation angles are shown in Fig. 6 after 5 HPT turns and annealing for 1 h at (a) 200 and (b) 400 °C, respectively, where the solid lines show the calculated distributions for randomly oriented hexagonal materials [28]. It was

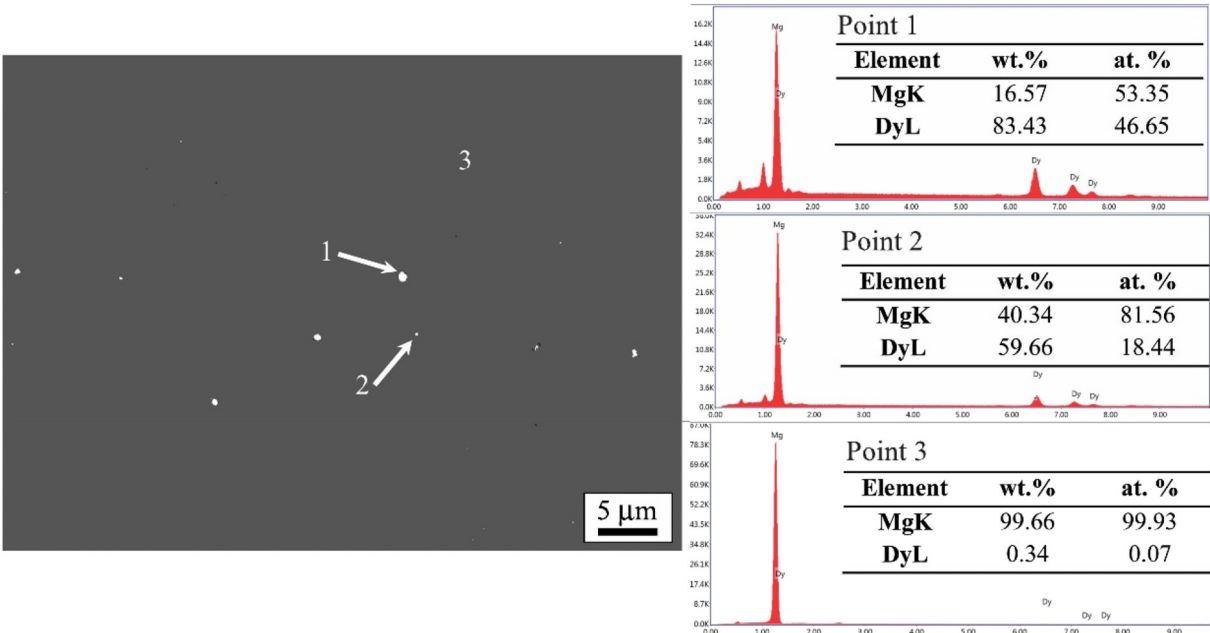


Fig. 2. SEM micrograph with analysed points obtained by EDS of as-cast Mg-0.41Dy alloy.

reported earlier that the microstructure in the as-deformed state exhibits a high fraction of low-angle grain boundaries (LAGBs) [8] but it is readily apparent from Fig. 6 that there are predominantly high-angle grain boundaries (HAGBs) at both annealing temperatures.

As shown in Fig. 6, the relative fraction of LAGBs with misorientation angles below 15° was < 9% for both annealing conditions. Inspection shows the misorientation distribution after annealing at 200 °C displays a local peak at 30° which corresponds to 30° [0001] grain boundaries (GBs) and it is known that this boundary type is responsible for the formation of a basal fiber texture [29]. Conversely, there is a shift in the number fractions of the grain boundaries towards higher angles after annealing at 400 °C.

The variations of the microhardness of the processed Mg-0.41Dy

alloy are presented in Table 1 as a function of the annealing temperature. The microhardness for the as-cast state was ~33.5 Hv and HPT processing through 5 turns increased the microhardness to ~40.6 ± 0.9. There was no measurable change in the microhardness value after annealing at 200 °C (Hv ≈ 41.0 ± 1.0) but there was a minor decrease after annealing at 400 °C (Hv ≈ 38.4 ± 0.5).

Fig. 7 shows the texture evolution in terms of the recalculated pole fig. (0002) and the ODF sections at $\phi_2 = 0$ and 30° for the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing at 200 and 400 °C for 1 h, respectively, and Fig. 8 presents the distributions of the basal pole intensity as a function of the polar angular tilt towards SD for the same experimental conditions. Thus, this alloy exhibits two main fiber textures after 5 HPT turns, with a typical strong basal fiber (~11 mrd;

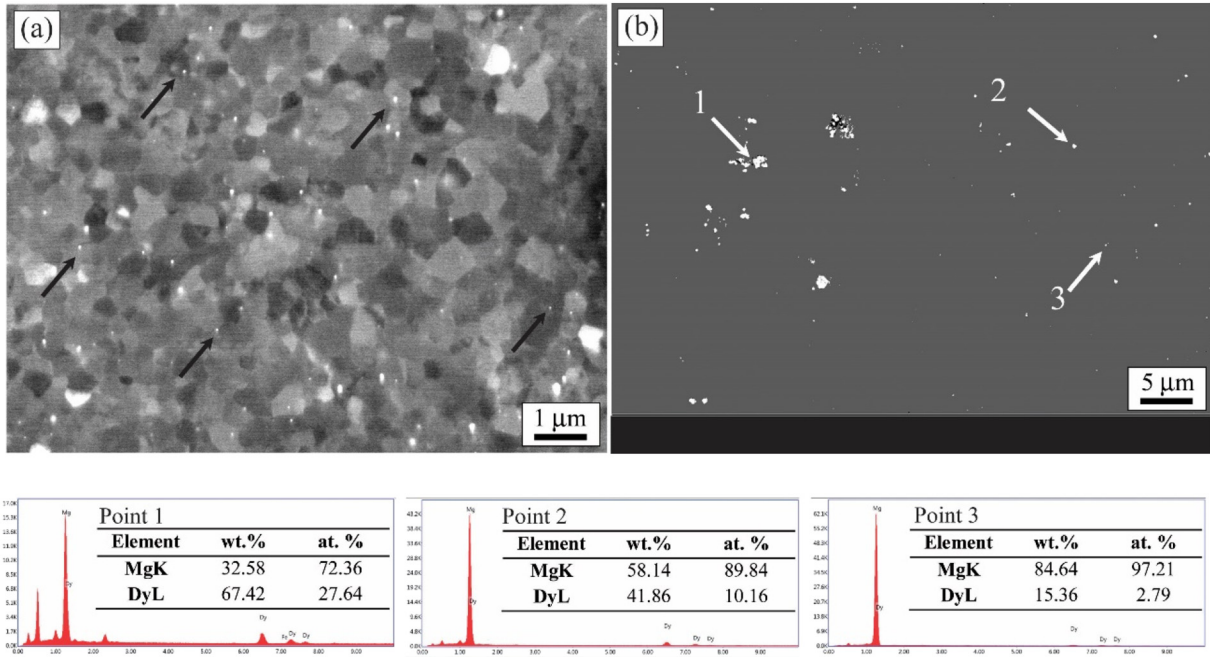


Fig. 3. (a) SEM micrograph with analysed points obtained by EDS (b) of Mg-0.41Dy alloy after HPT processing through 5 turns. Arrows in Fig. 3a indicate the presence of particles of point 3.

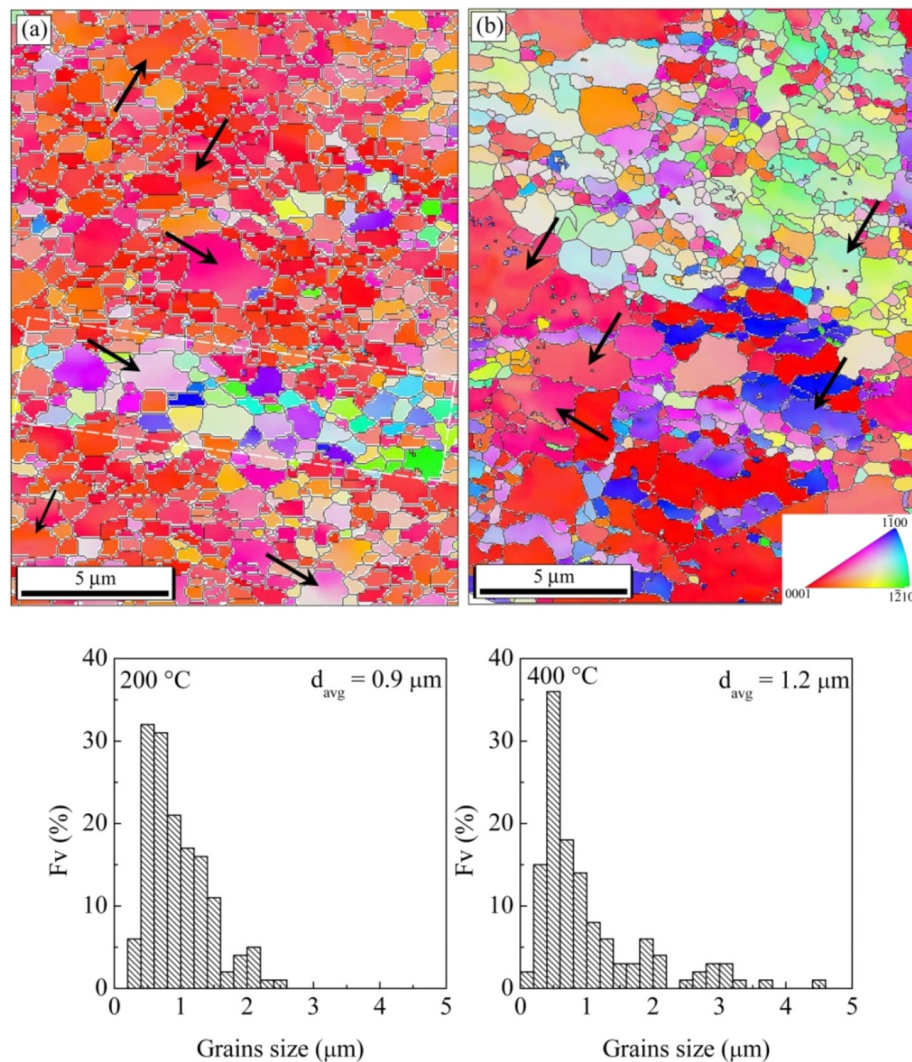


Fig. 4. IPF maps and grains size distribution of the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing at 200 and 400 °C for 1 h, respectively. Arrows indicated color gradients inside some relatively large grains.

multiples of random distribution) and a second weak fiber (~ 3 mrd) localized at $\phi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 60^\circ$ and $\phi_2 = 0-90^\circ$. This second fiber corresponds to a splitting of the basal poles in the shear direction SD which is tilted by 60° towards the SD (Fig. 8). Annealing at 200 °C for 1 h leads to a typical basal texture with a disappearance of the second fiber. Nevertheless, this fiber exists after annealing at 400 °C for 1 h and has a similar intensity to the typical basal texture (~ 8.5 mrd) as shown in Fig. 6(c) and Fig. 8.

Figs. 9 and 10 illustrate the Schmid Factor (SF) distribution maps of the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing for 1 h at 200 and 400 °C for the basal $\langle a \rangle$, prismatic $\langle a \rangle$, and pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip systems in tension along SD and RD, respectively. The grain number fractions as a function of the SF value for different slip systems are also presented in Figs. 9 and 10 where the SF values are divided into low ($SF < 0.3$) and high ($SF > 0.3$) according to a suggested protocol [30]. Thus, grains with high SF values can accommodate larger amounts of deformation compared to those with low SF values.

It is apparent from Figs. 9 and 10 that the activation of different slip systems depends strongly on the grain orientations and the loading direction. Basically, grains orientated for a basal texture have low SF values for basal slip, indicating that it is less favored after annealing at 200 and 400 °C and when the loading direction is along SD. Grains with second fiber orientation after annealing at 400 °C are not suitable for

the activation of a basal slip system (Fig. 9d). Prismatic $\langle a \rangle$ and pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip systems appear to have a high SF value for both microstructures, except for grains aligned in bands in the microstructure after annealing at 200 °C (Fig. 9b) which are not favored for $\langle a \rangle$ prismatic slip. When the loading direction is along RD, the activation of basal slip is more favored after annealing at 400 °C (Fig. 10d) while grains with a second fiber have lower SF values for prismatic slip (Fig. 10e). It is interesting to note that the pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip has high SF values in both microstructures and in both loading directions.

Fig. 11(a) shows the DSC curves for heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C/min for the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns. Thus, the DSC curves exhibit one single exothermic peak which corresponds to the recrystallization process and the recrystallization temperature increases with increasing heating rate within the range of $\sim 120-200$ °C. It was reported earlier that the peak temperature of recrystallization decreases with increasing numbers of HPT turns in Mg-1.44Ce (wt%) processed by HPT at room temperature [31].

In practice, the recrystallization temperatures of cold-deformed Mg-based alloys depend strongly on the deformation strain and it was reported that at low strains ($\epsilon < 0.1$) the recrystallization of the cold-deformed AZ31 alloy occurs only above ~ 200 °C whereas by increasing the strain ($\epsilon > 0.3$) the recrystallization temperature decreases to ~ 150 °C [32].

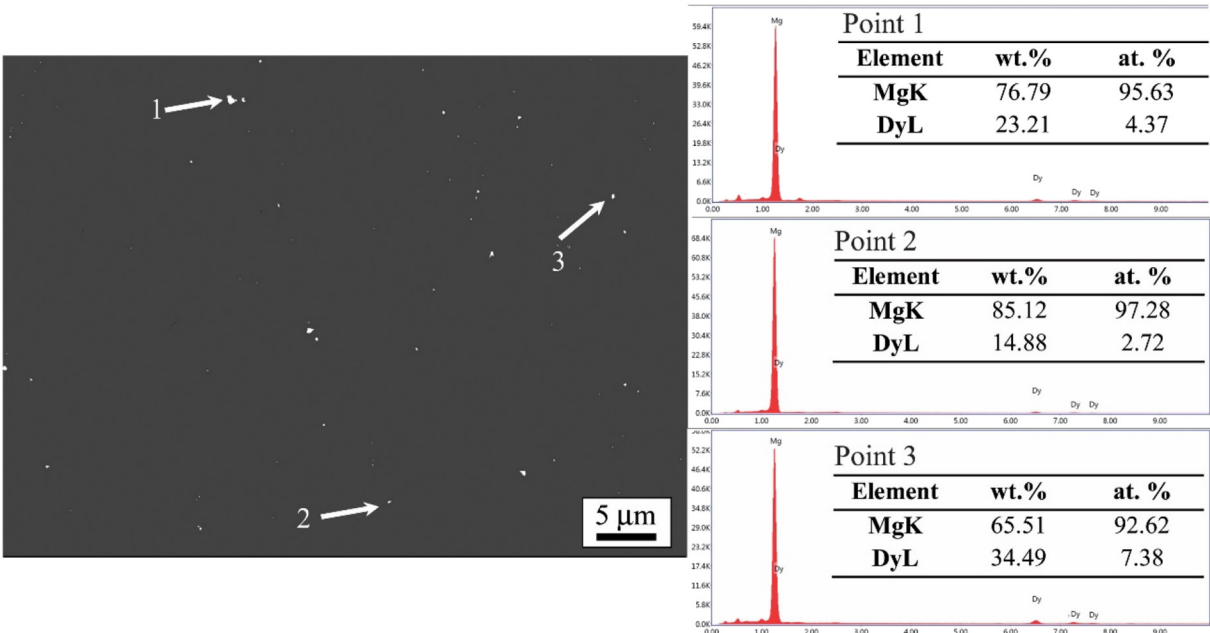


Fig. 5. SEM micrograph with analysed points obtained by EDS of the Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing at 400 °C for 1 h.

Following the Boswell-Kissinger method, the activation energy for recrystallization may be obtained from the slope derived by plotting the following equation [33]:

$$\ln\left(\frac{V}{T_p}\right) = C - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

where V is the heating rate, E is the activation energy, T_p is the temperature associated with the peak in the DSC curve, R is the universal gas constant and C is a constant.

Using eq. (1), the evolution of $\ln(V/T_p)$ as a function of $(1000/T_p \text{ K}^{-1})$ for the recrystallization peaks are shown in Fig. 11(b) and the activation energy is estimated as $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4. Discussion

4.1. Significance of decomposition and recrystallization during HPT processing in the Mg-0.41Dy alloy

It is shown in this investigation that HPT processing may produce a

Table 1
Evolution of the microhardness of the Mg-0.41Dy alloy processed by HPT trough 5 turns and after annealing at 200 and 400 °C for 1 h.

Sample	5 HPT	200 °C 1 h	400 °C 1 h
Hv	40.6 ± 0.9	41.0 ± 1.0	38.4 ± 0.5

decomposition of second particles by decreasing Dy in the $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ and MgDy particles during 5 HPT turns which lead to the formation of new particles (Fig. 3). A similar decomposition of the precipitate phases was reported in a nickel-iron-based alloy processed by HPT at room temperature and it was attributed to a mechanical mixing probably mediated by the very high hydrostatic stresses induced by HPT and localized plastic flow [34]. Additionally, the morphology and distribution of the $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase in AZ91 and AZ80 alloys was changed by HPT processing [23,35]. It was also reported that ECAP processing through 2 passes leads to a disappearance of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ in a Mg–10Al–0.5Sb alloy [36] and a fragmentation of the $(\text{Mg,Zn})_{12}\text{Ce}$ phase during HPT processing of an EZ33A alloy [7]. The presence of a high dislocation

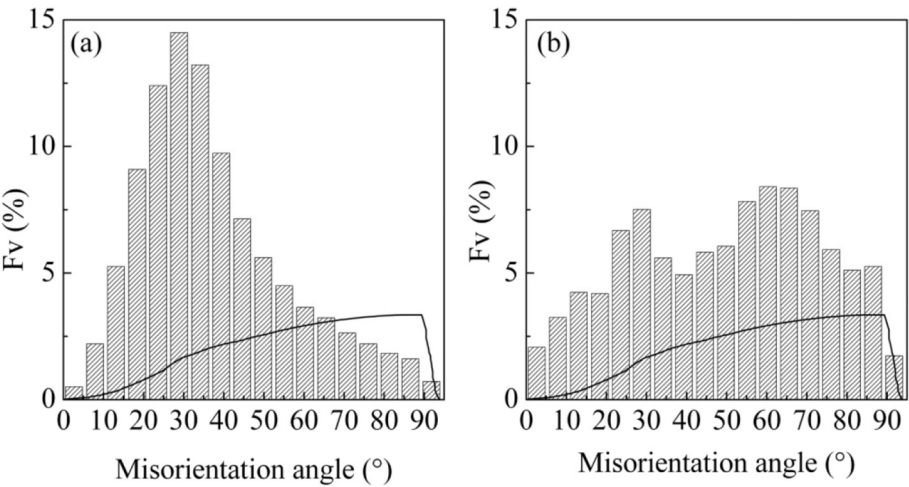


Fig. 6. Misorientation angle distributions of Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turns and annealing for 1 h at: a) 200 and b) 400 °C.

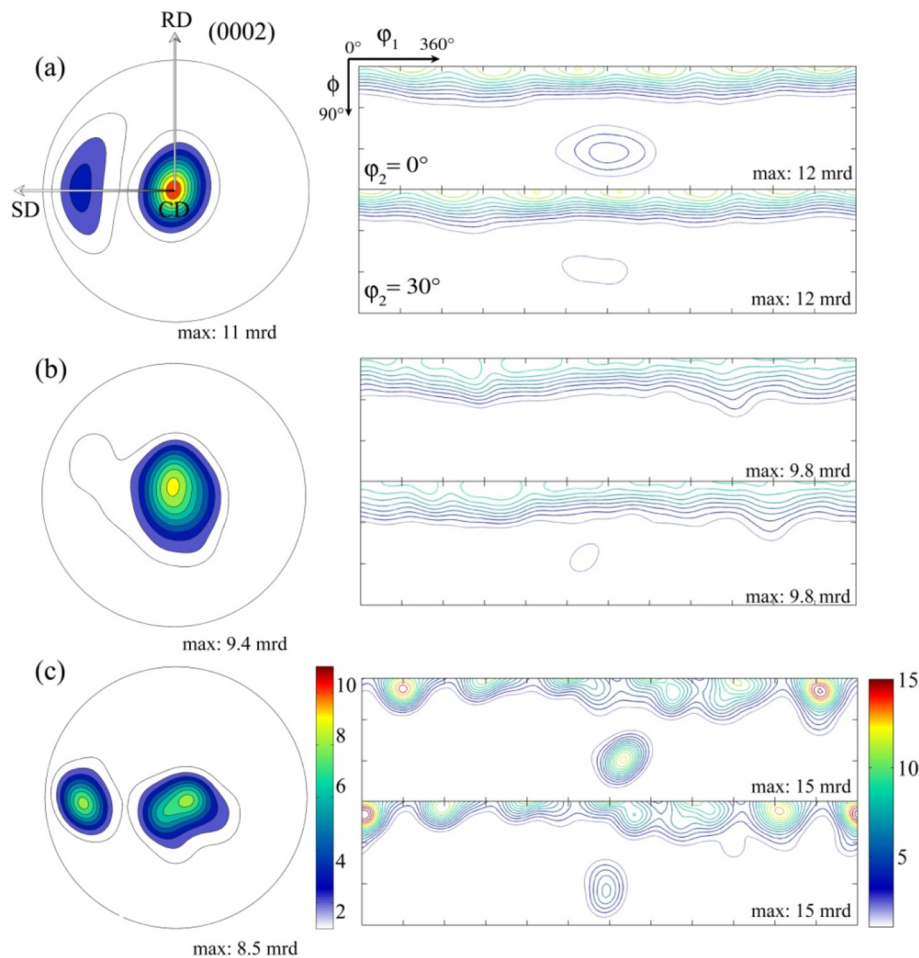


Fig. 7. Recalculated pole figure (0002) and ODF sections at $\phi_2 = 0$ and 30° of Mg-0.41Dy alloy after: a) 5 HPT turns and annealing for 1 h at b) 200 °C and c) 400 °C.

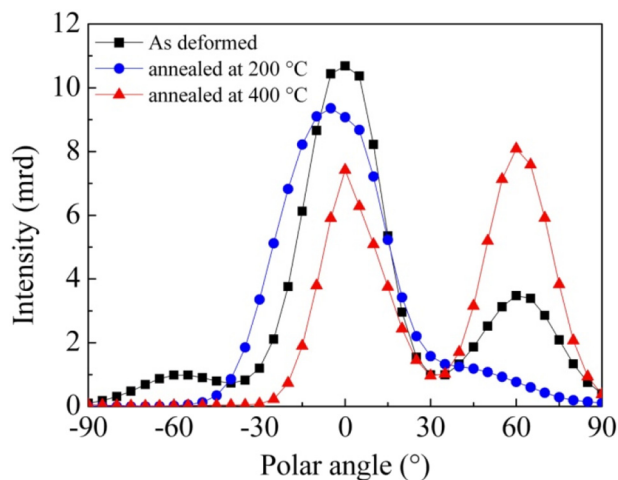


Fig. 8. Basal pole intensity distribution as function of tilt towards SD of Mg-0.41Dy alloy after 5 HPT turn and annealing for 1 h at 200 and 400 °C, respectively.

density in the microstructure may lead to the dissolution of second particles by enhancing the diffusivity through pipe diffusion [36]. Also, the deformed particles may become unstable due to an inherent high surface energy between the precipitates and the matrix due to the increasing strain and the change in the atomic configuration [36,37].

Although dissolution is reported only in metastable particles, stable particles have a tendency to grow under SPD processing [37]. In fact,

the $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ and MgDy precipitates existing in the present as-cast alloy with 0.41% of Dy are unstable since the Mg–Dy phase diagram shows that the solubility of Dy in the Mg matrix is relatively high and the concentration of Dy is 24.5% and 10.2% (wt%) at 540 and 200 °C, respectively [38]. Thus, the presence of those precipitates may be explained by their formation during the solidification process in the absence of any effective homogenization treatment.

The generation of dislocations during HPT processing leads to excellent grain refinement as shown in Fig. 3. Practically, the grain refinement mechanism in hexagonal close-packed (HCP) metals occurs through a dynamic recrystallization process [1,8]. The OIM maps show that after annealing at 200 and 400 °C for 1 h the grain size undergoes a relatively small increase (Fig. 4). This slow increase in the mean grain size at the relatively high temperature of 400 °C demonstrates that the microstructure has a good thermal stability. Moreover, the microhardness values in the deformed and annealed state are very similar as shown in Table 1.

The activation energy of recrystallization in the present study was found to be $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Fig. 11b). This value is lower than the value for self-diffusion through the lattice in Mg ($\sim 135 \text{ kJ mol}^{-1}$) or for boundary self-diffusion ($\sim 92 \text{ kJ mol}^{-1}$) [39]. Very recently, a similar value of the activation energy ($\sim 22.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) was reported for pure Mg processed by ECAP [40]. However, the activation energy of recrystallization was reported earlier as lying in the range of $\sim 72\text{--}87 \text{ kJ mol}^{-1}$ in an Mg–Ce alloy processed by HPT at room temperature [31].

The low activation energy found in the present study could be attributed to the ability of SPD processing to introduce high deformation leading to more nucleation sites including HAGBs, a high

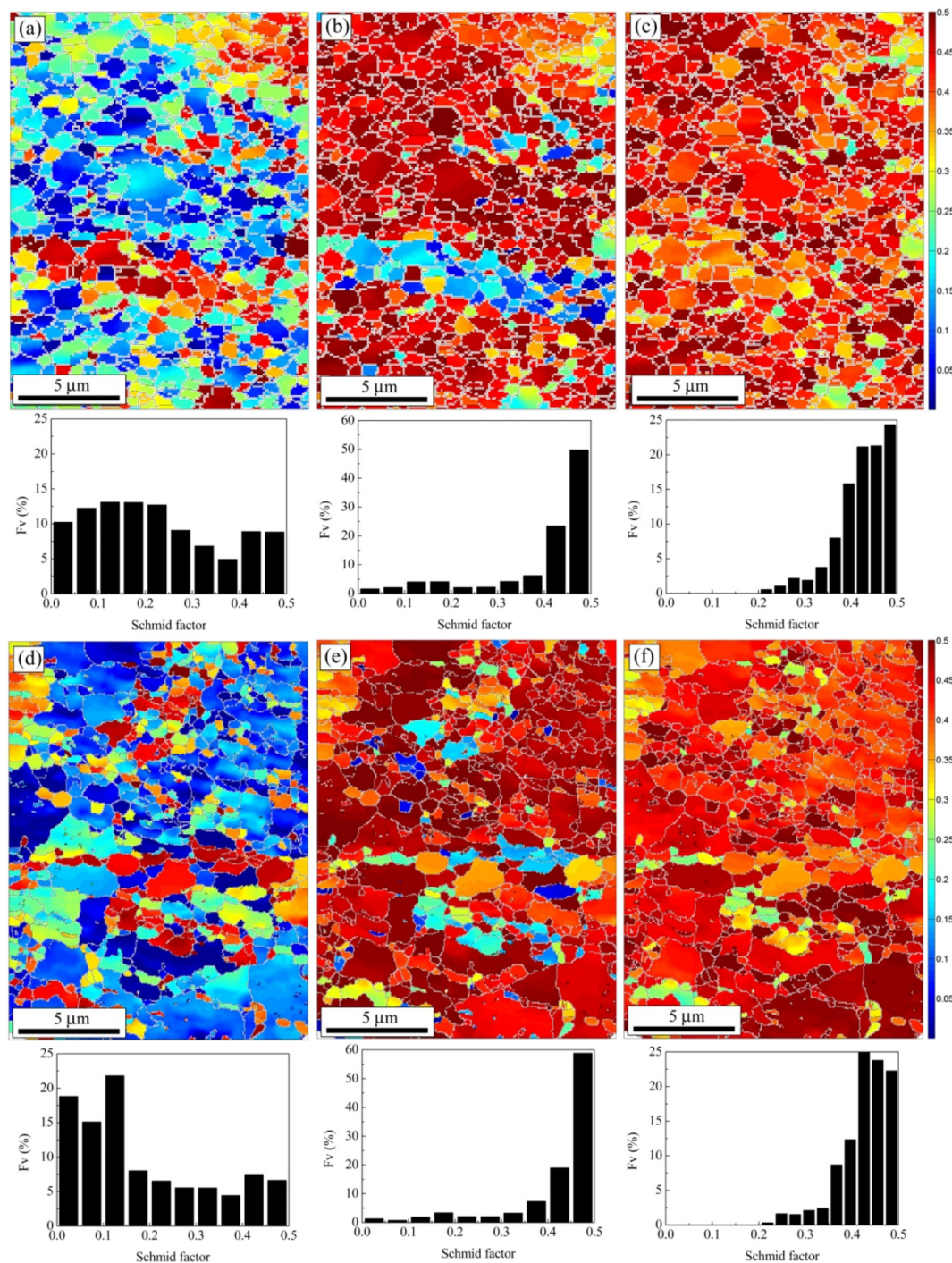


Fig. 9. SF distribution maps in tension along SD for Mg-0.41Dy alloy annealed at 200 and 400 °C: (a) and (d) SF for basal $\langle a \rangle$ slip, (b) and (e) SF for prismatic $\langle a \rangle$ slip, (c) and (f) SF for pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip.

concentrations of vacancies and/or vacancy agglomerates [41]. On the other hand, it was suggested that ultrafine grain sizes and strong basal texture may cause a decrease in the activation energy of recrystallization [42] which is the case in the present alloy. Although the as-deformed sample has already dynamically recrystallized, it is expected that during heating the pre-existing recrystallized grains will grow immediately and new statically recrystallized grains are nucleated and grow at the same time so that a lower activation energy is needed for the transformation.

Unfortunately, there are few results available in the literature dealing with the activation energy of recrystallization in severely-

deformed Mg-based alloys and therefore there is no complete understanding of the recrystallization mechanisms.

The good thermal stability in this alloy is attributed to the presence of particles, most probably to those containing 15.36% of Dy, since they are stable, very small and well-dispersed in the microstructures of the deformed and annealed samples (Figs. 3 and 5) and therefore they restrict grain growth by pinning the grain boundaries. It is well known that stable dispersed particles exert a retarding force by solute drag and/or Zener pinning on grain boundary mobility and grain growth [43–45]. A much larger grain size of $\sim 5 \mu\text{m}$ was reported in an AZ31 alloy after HPT processing and annealing at 400 °C for 30 min [46]. The

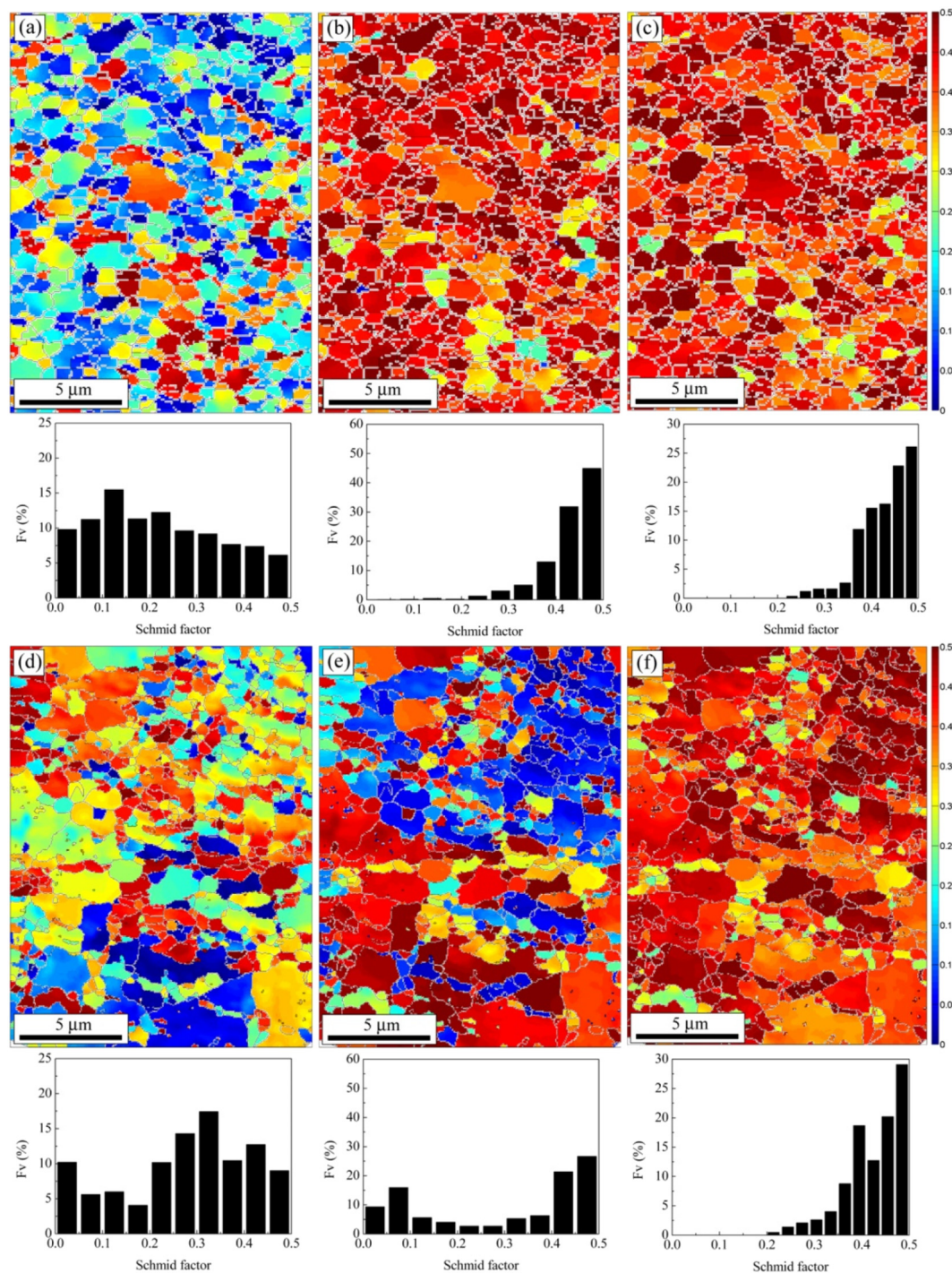


Fig. 10. SF distribution maps in tension along RD for Mg-0.41Dy alloy annealed at 200 and 400 °C: (a) and (d) SF for basal $\langle a \rangle$ slip, (b) and (e) SF for prismatic $\langle a \rangle$ slip, (c) and (f) SF for pyramidal $\langle c + a \rangle$ slip.

variation of grain size as a function of annealing temperature for the AZ61 alloy processed by HPT through 5 turns at 150 °C and then annealed for 1 h at temperatures from 25 to 250 °C revealed excellent grain stability up to 200 °C ($\sim 0.3 \mu\text{m}$) but there was significant grain growth to $\sim 1.2 \mu\text{m}$ at 250 °C [11].

Nevertheless, both OIM maps show color gradients within some relatively large grains, as denoted by the arrows in Fig. 4, and this indicates that recrystallization is not complete after annealing at 200 or even 400 °C for 1 h. By contrast, the DSC results show that the recrystallization process may occur at lower temperatures of 120–200 °C and these grains are fragments that have not fully refined; similar

observation were also reported in other studies [26,47]. This phenomenon was attributed to the disappearance of the sub-structure due to dislocation recovery or recombination under high temperature conditions leading to the occurrence of exceptionally large grains [26].

Another microstructural feature for the sample annealed at 200 °C is that grains with different orientations are aligned in bands. The nucleation and growth of these randomly oriented grains is indicative of shear banding and recrystallization at shear band is known as a mechanism responsible for random texture in Mg-Rare Elements (RE) alloys [48–50]. Unfortunately, it was not possible to directly confirm the presence of shear bands after processing for 5 turns but it is known that

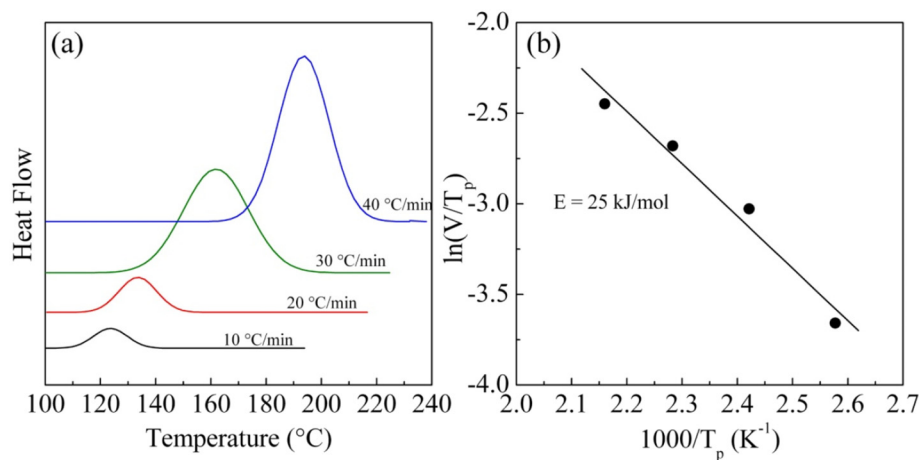


Fig. 11. a) DSC curves at different heating rates and b) Boswell plots for recrystallization peak for Mg-0.41Dy alloy processed by HPT up to 5 turns.

at high strains the recrystallized grains in Mg-based alloy are formed along HAGBs and within shear bands [32].

4.2. Development of a deformation texture in the Mg-0.41Dy alloy

The evolution of the deformation texture in the present work is different from earlier reports for pure Mg [51] or Mg-RE alloys [52] processed by HPT at room temperature. Usually after HPT processing there is a typical basal fiber texture where the basal (0002) planes are parallel to the shear (SD, RD) plane [51] while the textures of Mg-RE (RE = Nd, Ce) alloys after HPT processing are characterized by an asymmetric basal texture shifted by 15° towards the shear direction [52]. The texture of the as-cast Mg-0.41Dy alloy was considered random and the deformation texture developed starting from 1 HPT turn but appeared to saturate after 5 HPT turns because of dynamic recrystallization [8]. Generally, the dynamic recrystallization in Mg-based alloys leads to the same deformation texture [44,53–55].

It has been shown that the development of a basal texture during the early stages of HPT processing is due to the activation of extension twinning $\{10\bar{1}2\} <10\bar{1}1>$ where the c-axis of the crystals is re-oriented by 86.8° so that it is nearly parallel to the loading direction [8,56]. The development of a weak second fiber in the present alloy, in which the basal poles are tilted about 60° towards the SD (Fig. 7), may be attributed to the activation of $<a>$ prismatic slip and $<c+a>$ pyramidal slip [8] during HPT processing at room temperature. The activation of $<a>$ prismatic slip and $<c+a>$ pyramidal slip is usually hard in conventional Mg-based alloy deformed at room temperature [57] but it becomes easier in Mg-RE alloys because of the effect of the RE elements in decreasing the stacking fault energy and providing an ability for cross-slip as the solutes diffuse in the dislocation cores [8,58].

In practice, the origin of the strong texture during dynamic recrystallization is not well understood. For many years the strong basal texture observed in Mg-based alloys upon dynamic recrystallization was attributed to the activation of basal slip and dynamic recovery mechanisms [59]. Thus, basal slip allows the basal plane to mitigate stress by reorienting the c-axis normal to the loading direction, while dynamic recovery allows dislocations to rearrange into subgrains while maintaining the basal plane parallel to the main loading axis [55,59,60]. By contrast, recent studies revealed that the grain boundary properties are a fundamental characteristic in the dynamic recrystallization of Mg-based alloy [59,61] and it was proposed that the strong segregation of RE elements to the grain boundaries may homogenize the grain boundary energy and affect the boundary mobility, thereby reducing the preferred selection of special 30° [0001] boundaries and allowing other orientations to develop and stabilize to produce a more

randomized texture [61]. However, as reported earlier [8] and consistent with the present study, the grains with 30° [0001] boundaries remain dominant (Fig. 5) with an enhancement of the basal fiber orientation in the deformed state and in the annealed state after annealing at 200 °C. In this case the development of a basal texture in the Mg-0.41Dy alloy is attributed to an insufficient Dy segregation at the grain boundaries for the nucleation of dynamic recrystallization.

It is well known that the final recrystallization texture depends either on the oriented nucleation of new grains or the subsequent favorable growth of grains with specific orientations or on both of these effects [62]. It was demonstrated by quasi-in-situ EBSD measurements that cold rolled Mg-0.4Zn and Mg-0.1Ca alloys (wt%) annealed at 350 °C for 900 s develop a weak recrystallization texture in the early stage of recrystallization but this is gradually replaced by a strong basal texture via the preferential growth of recrystallized grains with specific orientations [63]. Nevertheless, as shown in Fig. 6, the recrystallization textures are slightly weaker than the deformed textures but they are retained and no new components are observed. Generally, the recrystallization annealing treatment after deformation does not significantly alter the deformation texture of Mg-based alloys [44,53,54] and this is explained by the quasi-complete dynamic recrystallization occurring in HPT processing.

4.3. The deformation modes in the Mg-0.41Dy alloy

The present work demonstrates that the grains sizes of the Mg-0.41Dy alloy are reasonably stable and the microstructures have HAGBs which suggest this alloy is a good candidate material for exhibiting high ductilities and possibly even superplastic behavior.

The relative activation of each deformation mode in Mg-based alloys is fundamental for predicting the deformation behavior. The Schmid factor (SF) is frequently applied to analyze the possibility of the activation of deformation modes with different values of the critical resolved shear stress (CRSS) with respect to the loading direction [64]. For example, it was reported that the macroscopic yield stress is largely affected by the CRSS of the deformation mode having the highest value of the SF [65].

The evolution of SF values shown in Figs. 8 and 9 supports that at elevated temperatures pyramidal $<c+a>$ slip becomes more dominant as it supplies strain accommodation along the c-axis of grains [57,66]. It was reported that the activation of non-basal slip is beneficial for enhancing the ductility of Mg alloys [67]. Therefore, it may be speculated that the Mg-0.41Dy alloy will have high ductility under tensile loads (RD and SD) due to the activation of different deformation modes.

5. Summary and conclusions

- Experiments were conducted on an Mg-0.41Dy (wt%) alloy to evaluate the thermal stability after processing by HPT through 5 turns at room temperature. Following HPT processing, samples were annealed for 1 h at temperatures of 200 and 400 °C.
- Processing by HPT produces a significant refinement in grain size from an initial value larger than ~2 mm to a value of $\sim 0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Following annealing, the grain sizes increased slightly to $\sim 0.9 \pm 0.2$ and $\sim 1.2 \pm 0.8 \mu\text{m}$ at annealing temperatures of 200 and 400 °C, respectively. These results demonstrate a good thermal stability.
- After HPT processing, there was a typical basal fiber ($\varphi_1 = 0\text{--}360^\circ$, $\Phi = 0^\circ$ and $\varphi_2 = 0\text{--}60^\circ$) associated with a second fiber localized at $\varphi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 60^\circ$ and $\varphi_2 = 0\text{--}90^\circ$. These textures were retained after subsequent annealing at 400 °C for 1 h.
- The microhardness values were stable after annealing at 200 °C but there was a slight decrease in hardness after annealing at 400 °C. The recrystallization temperature was measured in the range of $\sim 120\text{--}200^\circ\text{C}$ and it increased with increasing heating rate. The activation energy for recrystallization was $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- HPT processing and an annealing treatment leads to significant decomposition of second particles by the decreasing Dy element in the different types of particles that are present in this alloy.
- The good stability of the Mg-0.41Dy alloy after annealing up to 400 °C is attributed to the occurrence of dynamic recrystallization during HPT processing, the presence of particles and the effect of the Dy elements on grain boundary mobility.

Acknowledgements

HA gratefully acknowledges the help of Dr. Talal Al-Samman, Institute für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH), Aachen, Germany, in supplying the Mg-RE alloys. AH wishes to heartily thank the staff of the Biomaterials Research Group in Polytecnia ETSEIB, Universidad Polit cnica de Catalu a (UPC), for their support in the DSC analysis. Two of the authors (YH and TGL) were supported by the European Research Council under ERC Grant Agreement No. 267464-SPDMETALS.

References

- R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4827–4836 <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4589-y>.
- P. Minárik, J. Vesel , R. Kr l, J. Bohlen, J. Kub sek, M. Jane ek, J. Str sk , Exceptional mechanical properties of ultra-fine grain Mg-4Y-3RE alloy processed by ECAP, *Mater. Sci. Eng. A* 708 (2017) 193–198 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.106>.
- J.  izek, P. Hru ka, T. Vlasák, M. Vl ek, M. Jane ek, P. Minárik, T. Krajn k, M.  lap kov , M. Dopita, R. Ku el, T. Kmje , J.G. Kim, H.-S. Kim, Microstructure development of ultra fine grained Mg-22 wt%Gd alloy prepared by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 704 (2017) 181–191 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.100>.
- W.T. Sun, C. Xu, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, S. Kamado, N. Gao, M.J. Starink, Evolution of microstructure and mechanical properties of an as-cast Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 700 (2017) 312–320 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.115>.
- W.T. Sun, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, C. Xu, N. Gao, M.J. Starink, Microstructure and mechanical properties of a nanostructured Mg-8.2Gd-3.8Y-1.0Zn-0.4Zr super-saturated solid solution prepared by high pressure torsion, *Mater. Des.* 135 (2017) 366–376 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.048>.
- R. Alizadeh, R. Mahmudi, P.H.R. Pereira, Y. Huang, T.G. Langdon, Microstructural evolution and superplasticity in an Mg–Gd–Y–Zr alloy after processing by different SPD techniques, *Mater. Sci. Eng. A* 682 (2017) 577–585 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.11.080>.
- K. Bryla, J. Morgiel, M. Faryna, K. Edalati, Z. Horita, Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy, *Mater. Lett.* 212 (2018) 323–326 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.113>.
- A. Hanna, H. Azzeddine, R. Lachhab, T. Baudin, A.L. Helbert, F. Brisset, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, Evaluating the textural and mechanical properties of an Mg-Dy alloy processed by high-pressure torsion, *J. Alloys Compd.* 778 (2019) 61–71 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.109>.
- R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Processing of magnesium and its alloys by high-pressure torsion: An overview, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1801039, <https://doi.org/10.1002/adem.201801039> (1–5).
- A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and application, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 893–979 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>.
- Y. Harai, M. Kai, K. Kaneko, Z. Horita, T.G. Langdon, Microstructural and mechanical characteristics of AZ61magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Trans.* 49 (2008) 76–83 <https://doi.org/10.2320/matertrans.200718>.
- Y. Miyahara, Z. Horita, T.G. Langdon, Exceptional superplasticity in an AZ61 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP, *Mater. Sci. Eng. A* 420 (2006) 240–244 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.043>.
- Y. Huang, R.B. Figueiredo, T. Baudin, F. Brisset, T.G. Langdon, Evolution of strength and homogeneity in a magnesium AZ31 alloy processed by high-pressure torsion at different temperatures, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 1018–1026 <https://doi.org/10.1002/adem.201200016>.
- J.  izek, I. Proch zka, B. Smola, I. Stul kov , R. Ku el, Z. Mat j, V. Cherkaska, R.K. Islamgaliev, O. Kulyasova, Microstructure and thermal stability of ultra fine grained mg-based alloys prepared by high pressure torsion, *Mater. Sc. Forum* 503–504 (2006) 149–154, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.177>.
- Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, L. Hennet, D. Thiaud re, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, The sequence and kinetics of pre-precipitation in Mg-Nd alloys after HPT processing: a synchrotron and DSC study, *J. Alloys Compd.* 719 (2017) 236–241 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.166>.
- J. Str sk , M. Jane ek, J. Gubicza, T. Krajn k, E.Y. Yoon, H.S. Kim, Evolution of microstructure and hardness in AZ31 alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 625 (2015) 98–106, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.005>.
- R. Alizadeh, R. Mahmudi, A.H.W. Ngan, Y. Huang, T.G. Langdon, Superplasticity of a nano-grained Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 651 (2016) 786–794 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.094>.
- J. Gu, X. Yang, S. Ni, M. Song, Structural and hardness evolution of pure magnesium subjected to high pressure torsion, *Rare Metal Mat. Eng.* 47 (2018) 1347–1351 [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30133-4](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30133-4).
- X.G. Qiao, Y.W. Zhao, W.M. Gan, Y.C. Ming, Y. Zheng, K. Wu, N. Gao, M.J. Starink, Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature, *Mater. Sci. Eng. A* 619 (2014) 95–106 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.068>.
- O.B. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, A.R. Kil'mametov, R.Z. Valiev, Superplastic behavior of magnesium-based Mg–10 wt % Gd alloy after severe plastic deformation by torsion, *Phys. Metals Metallog.* 101 (2006) 585–590 <https://doi.org/10.1134/S0031918X0606010X>.
- S.A. Torbati-Sarraf, T.G. Langdon, Properties of a ZK60 magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *J. Alloy. Compd.* 613 (2014) 357–363 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.056>.
- M. Kai, Z. Horita, T.G. Langdon, Developing grain refinement and super-plasticity in a magnesium alloy processed by high pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 488 (2008) 117–124 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.046>.
- A.S.J. Al-Zubaydi, A.P. Zhilyaev, S.C. Wang, P.A.S. Reed, Superplastic behavior of AZ91magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 637 (2015) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.04.004>.
- H. Matsunoshita, K. Edalati, M. Furui, Z. Horita, Ultrafine-grained magnesium–lithium alloy processed by high-pressure torsion: low-temperature superplasticity and potential for hydroforming, *Mater. Sci. Eng. A* 640 (2015) 443–448 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.103>.
- J. Cizek, I. Proch zka, B. Smola, I. Stul kov , R. Ku el, Z. Matej, V. Cherkaska, R.K. Islamgaliev, O. Kulyasova, Microstructure and thermal stability of ultrafine grained Mg-based alloys prepared by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 121–126 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.177>.
- L. Tang, Y. Zhao, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Y.T. Zhu, Microstructure and thermal stability of nanocrystalline Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high pressure torsion, *J. Alloys Compd.* 721 (2017) 577–585 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.164>.
- R. Hielscher, H. Schaeben, A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 1024–1037 <https://doi.org/10.1107/S0021889808030112>.
- A. Morawiec, Misorientation-angle distribution of randomly oriented symmetric objects, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 289–293 <https://doi.org/10.1107/S0021889894011088>.
- J.A. del Valle, M.T. Perez-Prado, O.A. Ruano, The distribution of disorientation angles in a rolled AZ31 Mg alloy, *Rev. Metal. Madr.* 38 (2002) 353–357, <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2002.v38.i5.419>.
- J.J. Jonas, S. Mu, T. Al-Samman, G. Gottstein, L. Jiang, E. Martin, The role of strain accommodation during the variant selection of primary twins in magnesium, *Acta Mater.* 59 (2011) 2046–2056 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.005>.
- Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, Investigation of recrystallization kinetics by DSC analysis of mg-Ce alloy after severe plastic deformation, 26th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 2017.
- C.W. Su, L. Lu, M.O. Lai, Recrystallization and grain growth of deformed magnesium alloy, *Philos. Mag.* 88 (2008) 181–200 <https://doi.org/10.1080/14786430701805566>.
- P.G. Boswell, On the calculation of activation-energies using a modified Kissinger method, *J. Therm. Anal.* 18 (1980) 353–358 <https://doi.org/10.1007/BF02055820>.

- [34] X. Sauvage, S. Mukhtarov, Microstructure evolution of a multiphase super alloy processed by severe plastic deformation, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 63 (2014) 012173 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/63/1/012173>.
- [35] S.A. Alsbaie, Y. Huang, T.G. Langdon, Hardness evolution of AZ80 magnesium alloy processed by HPT at different temperatures, *J. Mater. Res. Technol.* 6 (2017) 378–384 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.004>.
- [36] H. Wang, K. Zhou, G. Xie, X. Liang, W. Liang, Y. Zhao, Microstructure and mechanical properties of an Mg–10Al alloy fabricated by Sb-alloying and ECAP processing, *Mater. Sci. Eng. A* 560 (2013) 787–791 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.036>.
- [37] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu, Structural evolutions of metallic materials processed by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. R* 133 (2018) 1–59 <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.001>.
- [38] L.L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*, Taylor & Francis, New York, 2003, p. 99.
- [39] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon, Oxford, U.K, (1982).
- [40] Q. Li, X. Jiao, Recrystallization mechanism and activation energies of severely-deformed magnesium during annealing process, *Materialia* 000 (2019) 100188 <https://doi.org/10.1016/j.mtl.2018.100188>.
- [41] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M.J. Zehetbauer, The presence and nature of vacancy type defects in nanometals obtained by severe plastic deformation, *Mater. Sci. Eng. A* 493 (2008) 116–122 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.093>.
- [42] Q. Miao, L. Hu, X. Wang, E. Wang, Grain growth kinetics of a fine-grained AZ31 magnesium alloy produced by hot rolling, *J. Alloy. Compd.* 493 (2010) 87–90, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.049>.
- [43] T. Al-Samman, X. Li, Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 3809–3822 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.080>.
- [44] H. Azzeddine, D. Bradai, On the texture and grain growth in hot deformed and annealed WE54 alloy, *Int. J. Mater. Res.* (11) (2012) 1351–1360 <https://doi.org/10.3139/146.110768>.
- [45] R. Alizadeh, R. Mahmudi, A.H.W. Ngan, T.G. Langdon, Microstructural stability and grain growth kinetics in an extruded fine-grained Mg–Gd–Y–Zr alloy, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 4940–4951 <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9041-x>.
- [46] L.R.C. Malheiros, R.B. Figueiredo, T.G. Langdon, Grain size and microhardness evolution during annealing of a magnesium alloy processed by high-pressure torsion, *Journal of Materials Research and Technology* 4 (2015) 14–17 <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.10.008>.
- [47] J. Su, M. Sanjari, A.S.H. Kabir, J.J. Jonas, S. Yue, Static recrystallization behavior of magnesium AZ31 alloy subjected to high speed rolling, *Mater. Sci. Eng. A* 662 (2016) 412–425 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.047>.
- [48] I. Basu, T. Al-Samman, Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium, *Acta Mater.* 67 (2014) 116–133 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.015>.
- [49] I. Basu, T. Al-Samman, G. Gottstein, Shear band-related recrystallization and grain growth in two rolled magnesium-rare earth alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 579 (2013) 50–56 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.076>.
- [50] N. Stanford, M.R. Barnett, The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility, *Mater. Sci. Eng. A* 496 (2008) 399–408 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.05.045>.
- [51] D. Ahmadvani, Y. Huang, M. Jaskari, A. Järvenpää, M.H. Sohi, C. Zanella, L.P. Karjalainen, T.G. Langdon, Effect of high-pressure torsion on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast pure Mg, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 16585–16597 <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2779-1>.
- [52] Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, T.G. Langdon, Texture and microhardness of Mg-rare earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 724 (2018) 477–485 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.114>.
- [53] S. Abdessameud, D. Bradai, Microstructure and texture evolution in hot rolled and annealed magnesium alloy TRC AZ31, *Can. Metall. Q.* 48 (2009) 433–442 <https://doi.org/10.1179/cm.2009.48.4.433>.
- [54] S. Abdessameud, H. Azzeddine, B. Alili, D. Bradai, On the grain growth in AZ31 alloy after uniaxial compression, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 2215–2222, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60631-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60631-0).
- [55] T. Al-Samman, G. Gottstein, Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008) 411–420 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.02.004>.
- [56] Y. Huang, R.B. Figueiredo, T. Baudin, A.-L. Helbert, F. Brisset, T.G. Langdon, Microstructure and texture evolution in a magnesium alloy during processing by high-pressure torsion, *Mater. Res.* 16 (2013) 577–585 <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000025>.
- [57] T. Al-Samman, B. Ahmad, G. Gottstein, Uniaxial and plane strain compression behavior of magnesium alloy AZ31: a comparative study, *Mater. Sci. Forum* 550 (2007) 229–234 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.550.229>.
- [58] A. Imandoust, C.D. Barrett, T. Al-Samman, K.A. Inal, H. El Kadiri, A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 1–29 <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0371-0>.
- [59] C.D. Barrett, A. Imandoust, A.L. Oppedal, K. Inal, M.A. Tschopp, H. El Kadiri, Effect of grain boundaries on texture formation during dynamic recrystallization of magnesium alloys, *Acta Mater.* 128 (2017) 270–283 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.063>.
- [60] R.D. Doherty, Nucleation and growth kinetics of different recrystallization texture components, *Scr. Metall.* 19 (1985) 927–930, [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(85\)90284-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(85)90284-4).
- [61] C.D. Barrett, A. Imandoust, H. El Kadiri, The effect of rare earth element segregation on grain boundary energy and mobility in magnesium and ensuing texture weakening, *Scr. Mater.* 146 (2018) 46–50 <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.004>.
- [62] M.G. Jiang, C. Xu, H. Yan, S.H. Lu, T. Nakata, C.S. Lao, R.S. Chen, S. Kamado, E.H. Han, Correlation between dynamic recrystallization and formation of rare earth texture in a Mg–Zn–Gd magnesium alloy during extrusion, *Sci. Rep.* 8 (2018) 16800, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35170-4>.
- [63] Z.R. Zeng, Y.M. Zhu, S.W. Xu, M.Z. Bian, C.H.J. Davies, N. Birbilis, J.F. Nie, Texture evolution during static recrystallization of cold-rolled magnesium alloys, *Acta Mater.* 105 (2016) 479–494, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.045>.
- [64] B.L. Wu, Y.H. Zhao, X.H. Du, Y.D. Zhang, F. Wagner, C. Esling, Ductility enhancement of extruded magnesium via yttrium addition, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 4334–4340 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.054>.
- [65] Y.B. Chun, C.H.J. Davies, Texture effect on microyielding of wrought magnesium alloy AZ31, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 3489–3495 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.046>.
- [66] F. Abouhilou, A. Hanna, H. Azzeddine, D. Bradai, Microstructure and texture evolution of AZ31 Mg alloy after uniaxial compression and annealing, *Journal of Magnesium and Alloys* 7 (2019) 124–133, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.11.003>.
- [67] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama, K. Higashi, The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 2055–2065 [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00005-3).

REGULAR ARTICLE

Effect of hot rolling on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy

Abdelkader Hanna^{1,2}, Achour Dakhouché³, Kamel Tirsatine⁴, Ali Sari⁵, Yazid Khereddine⁶, Djamel Bradai⁴, and Hiba Azzeddine^{2,4,*}

¹ Physics and Chemistry of Materials Laboratory, Department of Physics, University Mohamed Boudiaf, 28000 M'sila, Algeria

² Department of Physics, University Mohamed Boudiaf, 28000 M'sila, Algeria

³ Inorganic Materials Laboratory, Department of chemistry, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, 28000 M'sila, Algeria

⁴ Faculty of Physics, USTHB, BP32 El-Alia, Dar El-Beida, Algiers, Algeria

⁵ Nuclear Research Center of Birine, Ain-Oussera, Djelfa, Algeria

⁶ Centre de Développement des Technologies Avancées, CDTA, Cité du 20 août 1956, Baba-Hassen, 16303 Algiers, Algeria

Received: 12 March 2018 / Accepted: 4 May 2018

Abstract. The aim of the present study is to investigate the effect of deformation conditions on the corrosion behavior of AZ31 (Mg-3Al-1Zn, % wt.) in 0.9% NaCl (wt.%) solution. The AZ31 alloy was hot rolled at 360 °C to 20 and 50% of thickness reduction. Electrochemical measurements were used to study the corrosion behavior of AZ31 alloy. Analysis of corrosion products after immersion test was performed using optical microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The mechanical properties of corroded samples were investigated using tensile test at room temperature. Results indicated that the corrosion rate was strongly affected by the hot rolling level. A lower corrosion potential and reduced polarization resistance was observed after hot rolling compared to the as received AZ31 alloy. The corrosion product was evidenced mainly as Mg(OH)₂ compound exhibiting a filiform-like morphology. Apparently, the corrosion improved the room temperature ductility of AZ31 alloy.

Keywords: corrosion resistance / magnesium alloy / rolling / deformation / mechanical properties

1 Introduction

Magnesium alloys containing Aluminum and Zinc, known as the AZ series magnesium alloys, have been and are widely used in automotive and aerospace industries due to their low density and high specific strength [1,2]. Aluminum, as alloying element improves the sheet formability by modification of the final texture [3], enhances the strength through solid solution effect and develops the corrosion resistance of Magnesium matrix [4]. Usually, Zinc as addition alloying element is used as a grain refiner [5]. Nowadays, AZ series alloys are receiving increasing attention in biomedical engineering as potential biodegradable implant materials for orthopedic applications [6–8]. Wen et al. [9] investigated the corrosion behavior of pure Mg, AZ31, AZ61 and AZ91 alloys in a modified simulated body fluid (m-SBF) using electrochemical testing. They reported that the microstructure and the Al content in the Mg matrix significantly affected the corrosion properties.

Moreover, the corrosion resistance of the samples was improved with increasing Al content. On the other hand, high content of Aluminum in Mg based alloy are not advisable due to toxicity issues [10]. Therefore, AZ31 (Mg-3Al-1Zn, % wt.) alloy, a common structural material with low Aluminum content could be a good candidate for biomaterial applications [11]. However, Mg-based alloys generally suffer from poor corrosion resistance and their degradation occurs faster than expected [12]. Atrens and his co-authors [13–17] have provided an extensive review of recent works on the Mg corrosion field and the multiple aspects that determine the corrosion of Mg alloys. According to these authors, the poor corrosion resistance of Mg alloys could be attributed to:

- the internal galvanic corrosion by second phases or impurities elements such Fe, Ni, Cu and Co and;
- the instability of the hydroxide film formed on the Mg matrix surface.

In order to improve the corrosion resistance, several strategies have been proposed such as element alloying [18] and anodic coatings surface treatments [19,20]. However,

* e-mail: azehibou@yahoo.fr

some additives could cause serious concerns for the potential toxic effects [8,18,21]. Furthermore, it was found that thermo-mechanical processing such as extrusion [22], rolling [23–25] or recent severe plastic deformation (SPD) techniques [10,26,27] could be used to improve the mechanical properties and control the corrosion behavior of Mg based alloy, simultaneously. Published data suggest that reducing the grain size to micro or nano-scale may affect the surface roughness parameters, which, in turn, affect the degradation of Mg based alloys [10,26]. Ren et al. [28] reported that the corrosion rate of as-forged high-purity Mg increased after heat treatment at 500 °C for 10 h, due to grain growth and coarsening. Indeed, the improved corrosion resistance was explained by the uniform distribution, the decrease of the volume fraction of second phase and the relieving of the internal stress [29]. The crystallographic orientations of the grains were thought as another parameter that strongly influences the corrosion anisotropy [30,31]. For example, the surface of hot rolled AZ31 sample, with dominant (0001) basal planes, was found more corrosion resistant than the cross-section surface, which mainly consisted of {10 $\bar{1}$ 0} and {11 $\bar{2}$ 0} prismatic crystallographic planes [30]. It is well known that deformation conditions like processing type, temperature and strain rate could significantly affect the mechanical properties of the metals and alloys. Nevertheless, the relationship between deformation conditions and corrosion behavior in Mg based alloys is not well established yet. Thereby, the aim of the present work is to investigate the effect of hot rolling at 360 °C on the microstructural evolution and corrosion behavior of a commercial AZ31 alloy.

2 Experimental procedure

2.1 Materials and plastic deformation conditions

The AZ31 sheets with 2.2 mm of thickness were kindly supplied by MagIC – Magnesium Innovations Center, Germany, with the chemical composition shown in Table 1. The rolling experiments were conducted at a nominal rolling temperature of 360 °C. The total reductions in thickness were 20 and 50 with 10% reduction per pass.

2.2 Optical microscopic observation

Microstructural examination was performed in the rolling plane at mid-thickness of the rolled sheets by optical microscopy. Surface preparation consisted of grinding with progressively finer SiC paper followed by mechanical polishing using diamond solution with particle sizes ranging between 3 and 1 μ m. The grain structure revealing was achieved by subsequent etching in a solution of acetic picral.

2.3 Vickers microhardness measurement

Vickers microhardness (Hv) measurements were taken with a load of 2 N maintained for a dwell time of 10 s using a SHIMADZU type HMV-2 tester. At least five indentations were used to obtain the average hardness values.

Table 1. Chemical composition of AZ31 alloy.

Al	Zn	Mn	Ca	Cu	Fe	Mg
3.45	0.98	0.28	0.002	0.002	0.004	Balance

2.4 Tensile test

Tensile tests were carried out using Zwick Roell tester at room temperature to failure with strain rate of 10^{-4} s $^{-1}$. Flat specimens with gauge dimensions of 6 mm $\times$ 12 mm were machined from the rolling plane of the samples.

2.5 X-ray diffraction measurement

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using X'PERT PRO MPD diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, using Cu-K α radiation and fitted with the X'Celerator detector. The data were collected over a range of 20–120° in 2θ with a step size of 0.026° and scan speed of 0.18°/sec, using the scanning X'Celerator detector.

2.6 Raman spectroscopy

The Raman spectra of corroded samples were obtained using Horiba LabRAM HR Evolution Spectrometer. The laser power was 17 mW, using the 633 nm line of a He-Ne laser. The spectra were recorded over the range of 100 to 4000 cm $^{-1}$.

2.7 Electrochemical measurements

Electrochemical tests were conducted using an AUTO-LAB PGSTAT302N electrochemical work station and a standard three-electrode cell, where the sample is the working electrode, a platinum plate as the counter electrode, and a calomel electrode (SCE)(0.24vs.SHE) as the reference electrode. The samples were embedded in an epoxy resin to isolate a 1 cm 2 area from the non-studied surfaces, and were then immersed in a 0.9% NaCl (wt. %) solution at ambient temperature. The open-circuit potential (OCP) was measured for at least 60 minutes for all samples. The polarization curves were recorded in the range of –2.6 to 0 V vs. SCE with scan rate 2 mV.s $^{-1}$. The impedance measurements were performed after the open circuit potential with a sinusoidal potential signal with amplitude of 10 mV in the frequency range from 10 $^{-2}$ Hz to 10 5 Hz. Experimental curves were fitted using the Zview software.

3 Results and discussion

Figure 1 illustrates the microstructure of the as received AZ31 alloy and after hot rolling to 20 and 50% thickness reduction. The mean grain size of AZ31 alloy is presented in Table 2. The microstructure of the as received AZ31 alloy is typical of equiaxed granular with an average size about 18 μ m. The rolling microstructure revealed equiaxed grains with the presence of significant amounts of lenticular twins after 20% of thickness of reduction (see arrows in

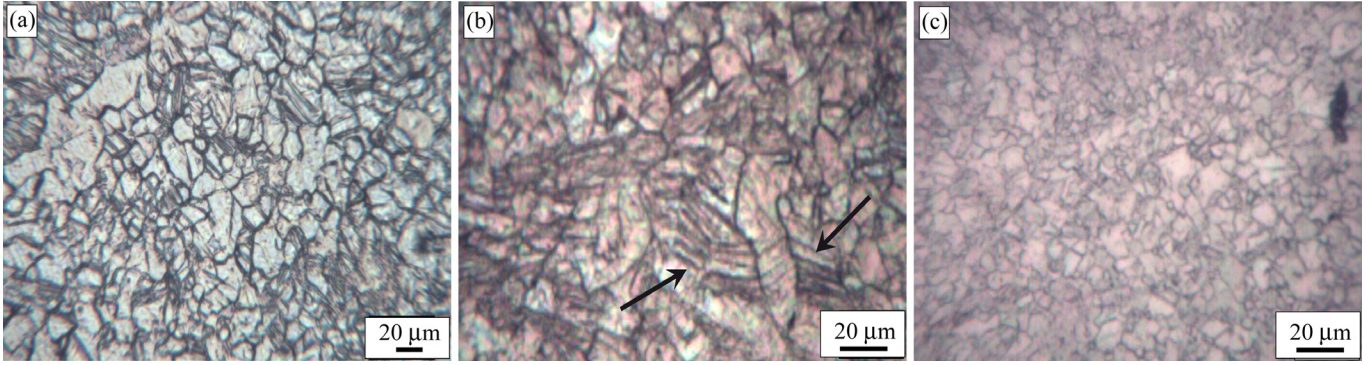


Fig. 1. Optical micrograph of AZ31 alloy: a) as received, b) hot rolled of 20% of thickness reduction and c) hot rolled to 50% of thickness reduction.

Table 2. Mean grain size (d) and microhardness (Hv) values of the as received and hot rolled AZ31 alloy.

	As received	20%	50%
d (μm)	18.0	10.8	8.2
Hv	69.3	80.2	75.6

Figure 1b). The microstructure of AZ31 after hot rolling to 50% thickness reduction exhibits a bimodal microstructure in which small grains appeared after dynamic recrystallization process. Quite similar microstructure was reported by Abdessameud et al. [32] in dynamically recrystallized AZ31 alloy after hot rolling at 450 °C to 20% thickness reduction. As shown in Table 2, the grain size decreased from 18 to 8 μm after 50% of thickness of reduction. Table 2 lists the evolution of Vickers microhardness of as received AZ31 and after hot rolling to 20 and 50% of thickness reduction. The microhardness increases from 69 Hv in the as received state to 80 Hv after 20% of thickness reduction. The improvement of the hardness could be attributed to the strain hardening effect and grain refinement. However, the microhardness seems to decrease (75 Hv) after hot rolling to 50% of thickness reduction. This decrease could be attributed to the complex competitive mechanisms of generation and annihilation of dislocation by recovery phenomenon and dynamic recrystallization as corroborated by microstructure evolution as shown in Figure 1c.

Figure 2a presents the open circuit potential (OCP) plots of the as received and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction AZ31 alloy in 0.9% NaCl solution. It can be noticed that the three samples exhibit the same OCP evolution which increases rapidly and reaches a steady state at -1.55 V after about 360 sec of immersion. The steady state condition indicates that dynamic balance has been established between the anodic and cathodic reactions (development of the corrosion activity and the deposit of the corrosion products on the surface of the alloy) [33]. Some researchers reported that of OCP plot exhibits fluctuation during the measurement in Mg based alloys immersed in NaCl solution [22,34–37]. It was suggested such fluctuations resulted from the fact that no equilibrium has been achieved at the electrode/solution interface [34] and that no dense and effective anticorrosion film was created on the surface [38,39].

The polarizations curves of as received and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction AZ31 alloy in 0.9% NaCl solution are shown in Figure 2b. Resulting electrochemical parameters from the fitting and the correlated corrosion rates are listed in Table 3. The corrosion potential, (E_{corr}) and the corrosion current density (I_{corr}) values were determined by extrapolating the linear Tafel segments of the anode and cathode polarization curves. As shown in Figure 2b, the polarization curves for three samples exhibit very similar trends where the anodic and cathodic branches are not symmetrical. This similarity translates the identical hydrogen evolution in the cathodic polarization curve and the formation of Mg^{2+} due to the dissolution of Mg in the anodic polarization curve [40,41].

It can be observed from Table 3 that the polarization resistance (R_p) decreases with increasing reduction of thickness and the corrosion current density (I_{corr}) increases with increasing deformation strain. According to the Stern-Geary equation, a better corrosion resistance is obtained when I_{corr} is lower, following the equation [42]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}}, \quad (1)$$

where β_a and β_c are the anodic and cathodic slopes, respectively.

As can be noticed in Table 3, the corrosion potential E_{corr} of AZ31 alloy is shifted towards negative value with increasing deformation level. So, the as received AZ31 is nobler than hot rolled samples. Similarly, the corrosion rate of hot rolled AZ31 alloy increases more from 0.19 mm/year for the as received AZ31 alloy to 2.34 mm/year after 50% of thickness reduction. However, it has been stated that corrosion rate values estimated from Tafel extrapolation are not often in good agreement with those measured by weight loss or hydrogen evolution [17,43]. In fact, the value of the corrosion rate from the polarization curves may be orders of magnitude too small [17,43]. However, it is worth noting that these values fall within tabulated data range for AZ series (see Table 2 in [14]). Atrons et al. [16] have pointed out the importance of impurity elements such as Fe, Ni, Cu, Co that are harmful to pure Mg and Mg alloys. These authors stated that high corrosion rates may occur for Mg containing any of these elements at a concentration above their tolerance limit. Among these elements, Fe

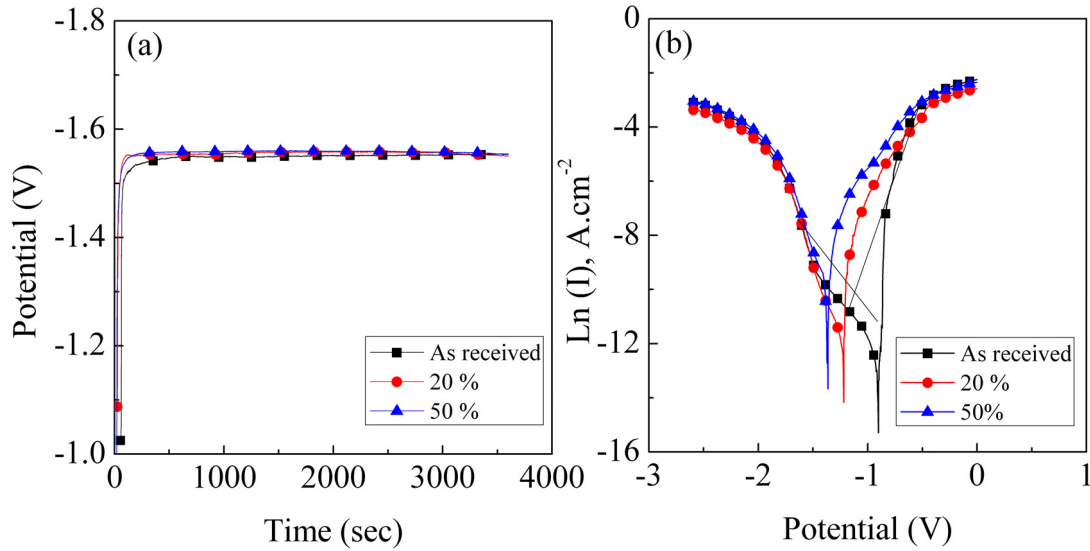


Fig. 2. a) Open circuit potential (OCP), b) Potentiodynamic polarisation curves of as received AZ31 alloy and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction in 0.9% NaCl solution.

Table 3. Electrochemical parameters obtained from the potentiodynamic polarization test.

	E_{corr} (Volt)	I_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Corr. rate (mm/year)
As received	-0.88	4.20	2603.4	0.19
20%	-1.21	5.46	1055.4	0.28
50%	-1.36	49.30	398.1	2.34

content is determinant. Its tolerance limit is ~ 180 ppm Fe) [16]. From Table 1, it is obvious that the Fe content is far above the tolerance limit and hence may lead to galvanic acceleration of the corrosion of the α -Mg matrix by the Fe-rich BCC phase. Moreover, the corrosion rate of immersed alloys depends strongly on the duration of immersion test. For example, Wen et al. [9] have established a hierarchy of the corrosion rates of four alloy samples in m-SBF as follows $\text{AZ91D} < \text{AZ61} < \text{AZ31} < \text{pure Mg}$ after immersion for 1 day. This order changed to $\text{AZ91D} < \text{pure Mg} < \text{AZ61} < \text{AZ31}$ after immersion for 24 days [9].

The present results indicate that the as-received AZ31 alloy has better corrosion resistance than deformed ones. Similar result has been reported [44–47] which demonstrated that deformation and grain refinement do not improve the corrosion resistance of Mg based alloy. However, Silva et al. [47] have shown that deformation processing could change the corrosion behavior. Especially, High pressure torsion (HPT) processing led to general corrosion compared to localized corrosion in the as cast and hot rolled pure Mg [47]. Saikrishna et al. [46] reported that the decrease in the corrosion resistance of the deformed Mg based alloy could be attributed to the texture effect and large variations in grain size which resulted in non-uniform galvanic intensities. This suggestion fit well with the microstructures found in the present work. Uniformity of grain size distribution can obviously be noticed in the microstructure of as received AZ31 alloy as shown in

Figure 1a. While a bimodal grain size distribution with a high fraction of twins can be noticed in hot rolled alloy samples (Figs. 1b-c). Ralston et al. [48] reported that the effect of grain refinement on the corrosion resistant depends on the corrosion current values. When the corrosion current was higher than 10^{-5} A.cm^2 , the grain refinement can lead to a substantial corrosion rate of the material. While, if the corrosion current was lower than 10^{-5} A.cm^2 , the grain boundaries could help to develop a passive layer in the materials surface. This suggests that grain refinement may improve the corrosion resistance [48].

Figure 3 shows the Nyquist plots following 1h OCP immersion in 0.9% NaCl solution of as received AZ31 alloy and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction. All three samples display one large capacitive loop at high frequency extending to an inductive loop characterized by data in the second quadrant in the region of low frequencies. Such analogy means that the as received and as rolled AZ31 alloys have similar corrosion mechanisms but different rates. Usually, the area of high frequency is used to detect the surface defects, whereas the medium and low frequency detect the processes within the corrosion product at the metal/corrosion product interface, respectively [49]. Furthermore, the presence of inductance loop is characteristic of Mg based alloy and is widely observed in Nyquist plots in various immersion solutions [9,11,18,36,37,40,50,51]. The inductance loop suggests the occurrence of pitting corrosion, dissolution of the protective film and sample surface destruction [50]. On

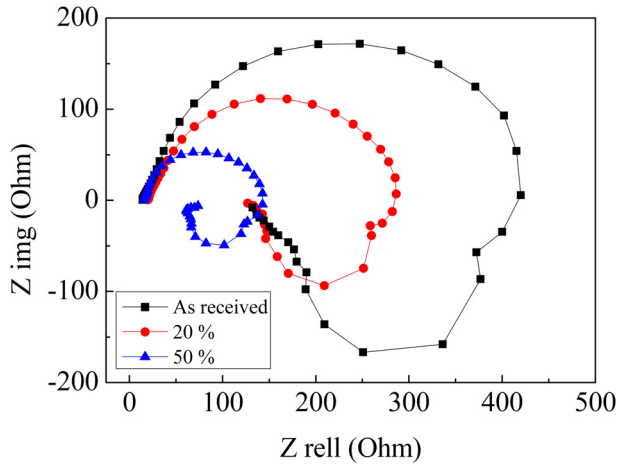


Fig. 3. Nyquist plots in NaCl solution of as received AZ31 alloy and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction.

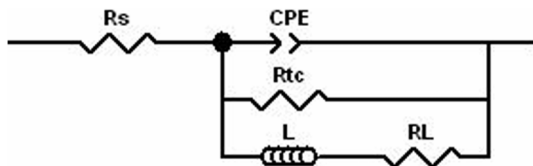


Fig. 4. Equivalent circuit for as received AZ31 alloy and hot rolled to 20 and 50% of thickness reduction in 0.9% NaCl solution.

the other hand, it was ascribed to the existence of metastable Mg^+ during the dissolution of Mg alloy [11] or to the relaxation of surface adsorbed species like $Mg(OH)^+$ and $Mg(OH)_2$ [48].

It is obvious from Figure 3 that the impedance values decrease with increasing deformation strain. Moreover, the diameter of capacitive loop, which represents the polarization resistance of the sample, in as received AZ31 alloy was larger than that of as rolled sample, implying that the as received AZ31 alloy has higher corrosion resistance. This finding confirms the result obtained from polarization curves.

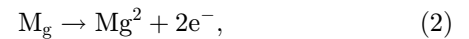
In order to analyze the corrosion mechanisms of the present AZ31 alloys, the corresponding equivalent circuit and the fitting data of the EIS curves are presented in Figure 4 and Table 4, respectively.

In the equivalent circuit, R_s is a solution resistance of bulk electrolyte between reference and working electrodes. Actually, the R_s values depend on the conductivity of testing medium and the geometry of employed cell and do not contribute in the electrode process [35]. CPE is a constant phase element that represents the capacitance in the high frequency area of the corrosion products formed on the alloy surface. The CPE is defined by two values, Y and n . If $n = 1$, CPE will be identical to a capacitor and if $n = 0$, CPE represents a resistance. It is to be noted that the CPE is generally employed instead of the capacitance in case of the non-homogeneity of the sample surface [52]. R_{tc} is the charge transfer resistance of the corrosion process. L and R_L are inductance and inductance resistance of the inductance loop in low frequency, respectively.

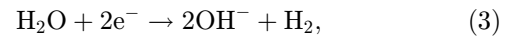
Data from Table 4 shows that the R_2 value of as received AZ31 alloy ($453.8 \Omega \cdot cm^{-2}$) is higher than those of the as rolled AZ31 alloy for 20% ($280.9 \Omega \cdot cm^{-2}$) and 50% of thickness reduction ($133.8 \Omega \cdot cm^{-2}$). This result confirms that the oxidation film formed at the surface of as received AZ31 alloy has better capacity to protect the alloy against corrosion. The diameter of the inductive loop depends on the size and intensity of the localized corrosion in the sample surface [53]. It was observed that the small corrosion pits resulted in a strong induction loop, and more the corrosion was severely localized, more the induction loop became less pronounced [53].

Figure 5 illustrates the XRD patterns of as received AZ31 alloy and hot rolled to 50% thickness reduction after 3 h immersion in 0.9% NaCl solution, respectively. It can be observed that the as received AZ31 alloy presents only the Mg matrix peaks (Fig. 5a). Small peaks appeared around $2\theta = 18.6, 37.7$ and 68.7° in both samples after 3 h of immersion in 0.9% NaCl solution and were assigned to the magnesium hydroxide $Mg(OH)_2$ compound (Figs. 5b and c). Saikrishna et al. [46] found that the amount of $Mg(OH)_2$ on AZ31 samples processed by friction stir processing (FSP) was more profuse comparatively to the unprocessed AZ31 sample. It is well known that the corrosion reaction of Mg based alloys lead to the formation $Mg(OH)_2$ accompanied by hydrogen evolution, following the equations [13]:

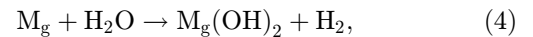
Anodic reaction:



Cathodic reaction:



The total reaction:



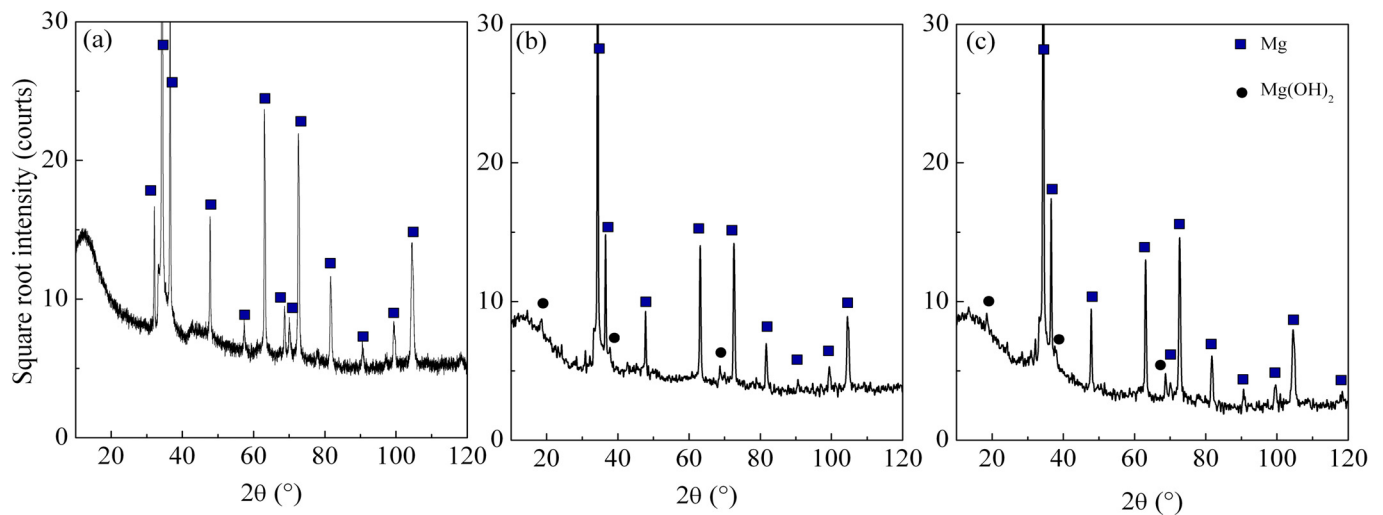
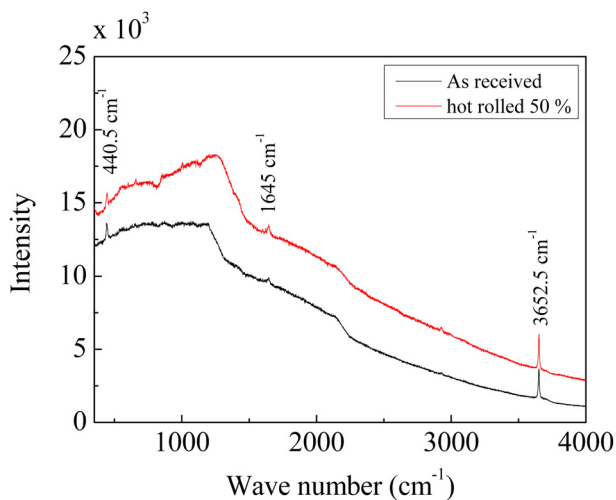
However, it has been reported that the corrosion product film on the Mg surface is multilayered and consisted of a thin inner MgO layer covered with $Mg(OH)_2$ [54–57]. Upon hydration, the MgO oxide forms soluble species and could gradually transform to $Mg(OH)_2$ [55,57]. Moreover, the thickness of MgO oxide layer was found to decrease with increasing Al content in Mg–Al alloys [58].

For more details on the corrosion product, a Raman spectrum was acquired from the as received and hot rolled to 50% thickness reduction AZ31 samples corroded in potentiodynamic measurement in 0.9% NaCl solution as shown in Figure 6. Two disguised peaks can be noticed in both samples around 440.5 and 3650.26 cm^{-1} . A third one with a weak intensity can be observed around 1643.9 cm^{-1} . According to the literature [59] the peaks around 440.5 and 3650.26 cm^{-1} could be attributed to the $Mg(OH)_2$. Frankly, the peak observed at 1643.9 cm^{-1} could not be assigned to any possible corrosion products in Mg based alloy such as $Mg(OH)_2$, MgO or $MgCl_2$ [60].

In order to evidence the corrosion morphology, optical micrographics have been taken from the surface of as received and hot rolled AZ31 alloy after 3 h of immersion in

Table 4. Electrochemical parameters obtained from the fits of the experimental EIS data.

	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	CPE ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)		R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
		Y_n				
As received	14.5	$8.0 \cdot 10^{-5}$	0.813	453.8	179.4	186.6
20%	20.1	$7.110 \cdot 10^{-5}$	0.825	280.9	197.2	192.6
50%	15.4	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.866	133.8	69.25	70.57

**Fig. 5.** XRD patterns of: a) as received AZ31 alloy and after 3 h of immersion in 0.9% NaCl solution, b) as received AZ31 alloy and c) hot rolled to 50% thickness reduction.**Fig. 6.** Raman spectra of as received and hot rolled to 50% thickness reduction AZ31 samples after electrochemical measurement.

0.9% NaCl, they are illustrated in Figure 7. As already observed by Atrens et al. [17], the corroded areas are typically dark, attributed to increased surface roughness that no longer provides a shiny reflective metallic appearance. The macrographs of all samples show that the corrosion started from the edges of the samples and was inhomogeneous. The corrosion of all AZ31 samples reveals a typical “filiform-like” morphology that propagates all over

the alloy surface with increasing deformation strain. Furthermore, it can be noticed that the pitting corrosion increases with increasing deformation strain (thickness reduction). Similar filiform-like corrosion morphology has been reported in many Mg based alloys [36,53,61]. Such filiform-like corrosion morphology is associated with the reported scenario whereby local anode and cathode sites dynamically evolve [36,62,63]. Moreover, it was reported that initiation and propagation of the filiform corrosion are related to crystallography texture of the sample, and their propagation is influenced by changes in orientation at grain and twin boundaries [53,64]. The correlation of the propagation and morphology of the corrosion products with microstructure and texture of the alloy samples is an ongoing research activity of the present authors. Figure 8 shows the true stress-strain curves of as received and hot rolled AZ31 alloy and after 3 h of immersion in 0.9% NaCl solution. The mechanical properties extracted from the plots of all samples are listed in Table 5.

As can be noticed before the immersion test the tensile, yield strength (TYS) and ultimate tensile strength (UTS) of AZ31 alloy increase with increasing thickness of reduction. In contrast, the elongation to failure decreases from 14.4% to 10.6% after 50% of thickness reduction. Such values are in good agreement with those already reported in pure Mg and Mg based alloys [65].

The immersion test for 3 h in 0.9% NaCl results in a big a drop in TYS and UTS for the three AZ31 samples. However, Reddy et al. [66] reported that the TYS of friction stir welding

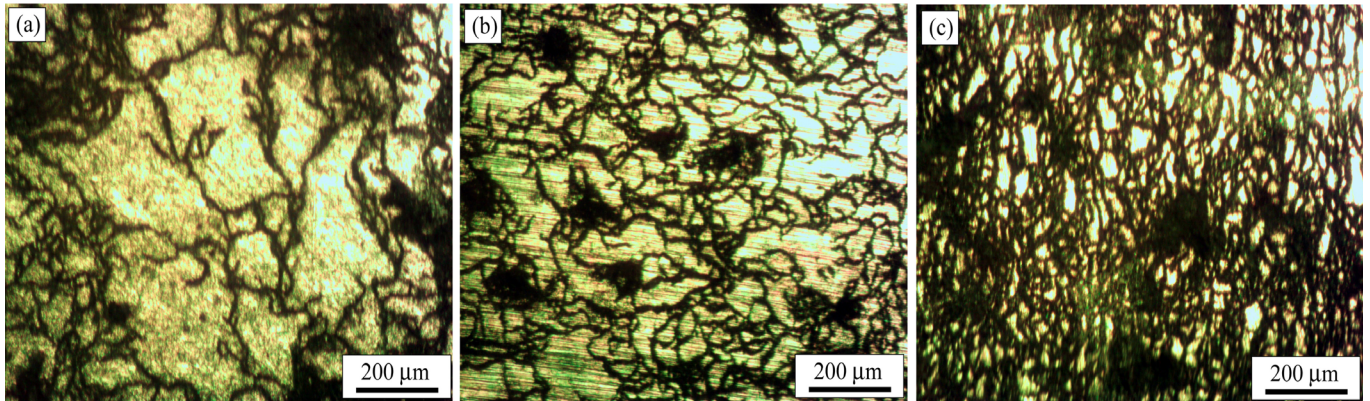


Fig. 7. Optical micrographs of a) as received and hot rolled for b) 20%, c) 50% thickness reduction AZ31 alloy after 3 h of immersion in 0.9% NaCl solution.

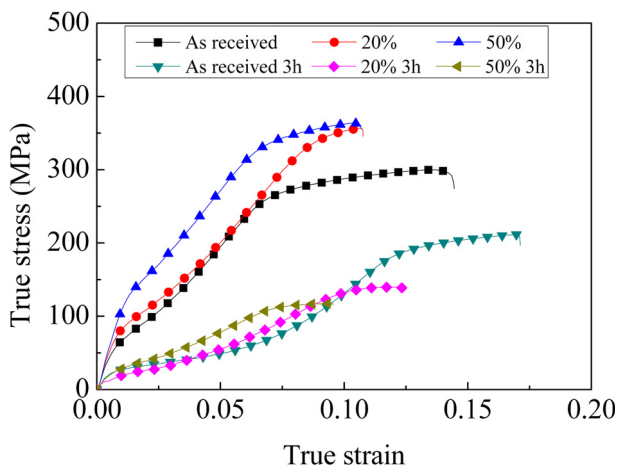


Fig. 8. True stress-true strain curves of AZ31 alloy before and after 3 h of immersion in 0.9% NaCl solution.

Table 5. Mechanical properties of AZ31 alloys obtained from tensile test: tensile yield strength (TYS), ultimate tensile strength (UTS) and elongation to failure (El).

Sample	TYS (MPa)	UTS (MPa)	El (%)
As received	94.2	299.6	14.4
Hot rolled 20%	112.7	355.4	10.7
Hot rolled 50%	161.1	363.2	10.6
As received corroded 3 h	32.9	211.5	17.1
Hot rolled 20% corroded 3 h	26.3	139.6	12.3
Hot rolled 50% corroded 3 h	39.1	116.3	9.5

(FSW) AZ31 alloy after corrosion in 3.5% NaCl for 24 h was slightly higher than the FSW deformed AZ31 alloy. Table 5 consigns quite interesting results where the elongation to failure increases in corroded samples compared to the non-corroded one. Except, for rolled to 50% thickness reduction samples were very close (10.6 before immersion test vs. 9.5% after immersion test). Apparently, the corrosion of AZ31 alloy improves the room temperature ductility compared to the non corroded samples.

The present findings are in line with many works that have demonstrated the pertinence of performing tensile test on Mg-based alloys as biomaterials, in order to correlate the mechanical properties with the corrosion features mainly degradation rate [66–68].

4 Conclusion

From the results of the present investigation, following conclusions have been drawn:

- grain refinement down to 8 μm of the AZ31 alloy led to lower resistance corrosion in 0.9% NaCl solution;
- the corrosion rate of AZ31 alloy increases with the increase of thickness reduction by hot rolling;
- the distribution of grain size and uniform microstructure are key factors of corrosion improvement resistance of the alloys;
- XRD and Raman spectra confirm the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film with filiform-like structure on surface of the immersed sample in 0.9% NaCl solution;
- tensile test before immersion revealed that the TYS and UTS of AZ31 alloy increase with increasing thickness of reduction. However, the immersion test in 0.9% NaCl for 3 h conducts to a big drop in the mechanical properties for three AZ31 samples. However, the elongation to failure was higher in corroded samples than non-one. Obviously, corrosion improves the room temperature ductility of AZ31 alloy after immersion tests in 0.9% NaCl solution.

The authors are deeply grateful to Dr-Ing. Norbert Hort and Dr. Dietmar Letzig from MagIC – Magnesium Innovations Center, Germany, for kindly providing the AZ31 alloy. Thank you to Prof. N. Bouaouadja from Sétif 1 University, Algeria, for the help and assistance during tensile tests.

References

1. J.T. Carter, R. Verma, P.E. Krajewski. Mechanical behavior of AZ31 sheet materials at room and elevated temperature magnesium technology 2008, in: JT Mihriban O. Pekgulyuz et al. (Eds.), Warrendale, PA: TMS 2008, pp. 69–74.
2. P.E. Krajewski, S. Kim, J.T. Carter, R. Verma, Magnesium sheet: automotive applications and future opportunities, Trends Met. Mater. Eng. **20**, 60–68 (2007)

3. X. Huang, K. Suzuki, Y. Chino, M. Mabuchi, Influence of aluminum content on the texture and sheet formability of AM series magnesium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **633**, 144–153 (2015)
4. J. Hirsch, T. Al-Samman, Superior light metals by texture engineering: optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications, *Acta. Mater.* **61**, 818–843 (2013)
5. M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Prog. Mater. Sci.* **89**, 92–193 (2017)
6. F. Witte, V. Kaese, H. Switzer H, A.M. Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhag, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials* **20**, 3557–3563 (2005)
7. F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Degradable biomaterials based on magnesium corrosion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12**, 63–72 (2008)
8. X.B. Chen, D.R. Nisbet, R.W. Li, P.N. Smith, T.B. Abbott, M.A. Easton, D.H. Zhang, N. Birbilis, Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating, *Acta. Biomater.* **10**, 1463–1474 (2014)
9. Z. Wen, C. Wu, C. Dai, F. Yang, Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid, *J. Alloys Compd.* **488**, 392–399 (2009)
10. B.R. Sunil, A.A. Kumar, T.S.S. Kumar, U. Chakkingal, Role of biomineralization on the degradation of fine grained AZ31 magnesium alloy processed by groove pressing, *Mater. Sci. Eng. C* **33**, 1607–1615 (2013)
11. Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, E.H. Han, Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 1039–1045 (2009)
12. N.T. Kirkland, N. Birbilis, *Magnesium biomaterials design, testing, and best practice*, Springer International Publishing, New York, 2014.
13. G.L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mater.* **1**, 11–33 (1999)
14. M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, A. Atrens, Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys, *Corrosion Sci.* **51**, 602–619 (2009)
15. A. Atrens, M. Liu, N.I. ZainalAbidin, Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1609–1636 (2011)
16. A. Atrens, G.L. Song, F. Cao, Z. Shi, P.K. Bowen, Advances in Mg corrosion and research suggestions, *J. Magnes. Alloy.* **1**, 177–200 (2013)
17. A. Atrens, G.L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M.S. Dargusch, Review of recent developments in the field of magnesium corrosion, *Adv. Eng. Mater.* **17**, 400–453 (2015)
18. M.B. Kannan, R.K.S. Raman, In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid, *Biomaterials* **29**, 2306–2314 (2008)
19. D. Zhang, Y. Gou, Y. Liu, X. Guo, A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.* **236**, 52–57 (2013)
20. S. Jafari, R.K. Singh Raman, In-vitro biodegradation and corrosion-assisted cracking of a coated magnesium alloy in modified-simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* **78**, 278–287 (2017)
21. Y. Nakamura, Y. Tsumura, Y. Tonogai, T. Shibata, Y. Ito, Differences in behavior among the chlorides of seven rare earth elements administered intravenously to rats, *Fund. Appl. Toxicol. Sci.* **37**, 106–116 (1997)
22. H. Xu, X. Zhan, G.K. Zhang, Y. Shi, J. Ren, Effect of extrusion on corrosion behavior and corrosion mechanism of Mg–Y alloy, *J. Rare Earths* **34**, 315–327 (2016)
23. H. Wang, Y. Estrin, H. Fu, G.L. Song, Z. Zúberová, The effect of pre-processing and grain structure on the bio-Corrosion and Fatigue Resistance of Magnesium Alloy AZ31, *Adv. Eng. Mater.* **9**, 967–972 (2007)
24. X.N. Gu, X.H. Xie, N. Li, Y.F. Zheng, L. Qin, In vitro and in vivo studies on an Mg–Sr binary alloy system developed as a new kind of biodegradable metal, *Acta. Biomater.* **8**, 2360–2374 (2012)
25. Wei-li Cheng, Shi-chao Ma, Yang Bai, Ze-qin Cui, Hong-xia Wang, Corrosion behavior of Mg–6Bi–2Sn alloy in the simulated body fluid solution: the influence of microstructural characteristics, *J. Alloy. Compd.* **731**, 945–954 (2018)
26. B.R. Sunil, T.S.S. Kumar, U. Chakkingal, V. Nandakumar, M. Doble, V. Devi Prasad, M. Raghunath, In vitro and in vivo studies of biodegradable fine grained AZ31 magnesium alloy produced by equal channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. C* **59**, 356–367 (2016)
27. J.H. Gao, S.K. Guan, Z.W. Ren, Y.F. Sun, S.J. Zhu, B. Wang, Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg–Zn–Ca alloy in simulated body fluid, *Mater. Lett.* **65**, 691–693 (2011)
28. Y.B. Ren, J.J. Huang, K. Yang, B.C. Zhang, Z.M. Yao, H. Wang, Study of bio-corrosion of pure magnesium, *Acta. Metall. Sin.* **41**, 1228–1232 (2005) (in Chinese)
29. Xue-Nan Gu, Shuang-Shuang Li, Xiao-Ming Li, Yu-Bo Fan, Magnesium based degradable biomaterials: a review, *Front. Mater. Sci.* **8**, 200–218 (2014)
30. G.L. Song, The effect of texture on the corrosion behavior of AZ31 Mg alloy, *JOM* **64**, 671–679 (2012)
31. G.L. Song, R. Mishra, Z.Q. Xu, Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy, *Electrochem. Commun.* **12**, 1009–1012 (2010)
32. S. Abdessameud, D. Bradai, Microstructure and texture evolution in hot rolled and annealed magnesium alloy TRC AZ31, *Can. Metall. Q.* **48**, 433–442 (2009)
33. N. Zidane, Y. Ait Albrimi, A. Ait Addi, R. Ait Akbour, J. Douch, A. Nahlé, M. Hamdani, Effect of gadolinium content on the corrosion behavior of magnesium alloys in 1 wt.% NaCl solution, *Portugaliae Electrochimica Acta.* **33**, 289–304 (2015)
34. Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu, Influence of test solutions on in vitro studies of biomedical magnesium alloys, *J. Electrochem. Soc.* **157**, C238–C243 (2010)
35. Y.J. Zhang, C.W. Yan, F.H. Wang, W.F. Li, Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution, *Corros. Sci.* **47**, 2816–2831 (2005)
36. C.Q. Li, D.K. Xu, X.B. Chen, B.J. Wang, R.Z. Wu, E.H. Han, N. Birbilis, Composition and microstructure dependent corrosion behaviour of Mg–Li alloys, *Electrochim. Acta.* **260**, 55–64 (2018)
37. J. Yang, J. Peng, E.A. Nyberg, F.S. Pan, Effect of Ca addition on the corrosion behavior of Mg–Al–Mn alloy, *Appl. Surf. Sci.* **369**, 92–100 (2016)
38. R.Q. Hou, C.Q. Ye, C.D. Chen, S.G. Dong, M.Q. Lv, S. Zhang, J.S. Pan, G.L. Song, C.J. Lin, Localized corrosion of binary Mg–Ca alloy in 0.9 wt% sodium chloride solution, *Acta. Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **29**, 46–57 (2016)

39. R.C. Zeng, X.T. Li, S.Q. Li, F. Zhang, E.H. Han, In vitro degradation of pure Mg in response to glucose, *Sci. Rep.* **5**, 13026 (2015)
40. Y. Zhang, J. Li, J. Li, Effects of calcium addition on phase characteristics and corrosion behaviors of Mg-2Zn-0.2Mn-xCa in simulated body fluid, *J. Alloy. Compd.* **728**, 37–46 (2017)
41. W.C. Jian, W.G. Xing, H.F. Peng, M.P. Li, J.D. Wen, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt%) alloy, *Electrochim. Acta* **52**, 3160–3167 (2007)
42. D.J. Lin, F.Y. Hung, M.L. Yeh, H.P. Lee, T.S. Lui, Development of a novel micro-textured surface using duplex surface modification for biomedical Mg alloy applications, *Mater. Lett.* **206**, 9–12 (2017)
43. Z. Shi, M. Liu, A. Atrens, Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation, *Corros. Sci.* **52**, 579–588 (2010)
44. B.S.J. Bin, Y.T. Tan, K.S. Fong, M.J. Tan, Effect of severe plastic deformation and post-annealing on the mechanical properties and bio-corrosion rate of AZ31 magnesium alloy, *Procedia Eng.* **207**, 1475–1480 (2017)
45. D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, J. Fan, Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution, *Corros. Sci.* **52**, 481–490 (2010)
46. N. Saikrishna, G.P.K. Reddy, B. Munirathinam, B.R. Sunil, Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy, *J. Magnes. Alloy.* **4**, 68–76 (2016)
47. C.L.P. Silva, A.C. Oliveira, C.G.F. Costa, R.B. Figueiredo, M.F. Leite, M.M. Pereira, V.F.C. Lins, T.G. Langdon, Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium, *J. Mater. Sci.* **52**, 5992–6003 (2017)
48. K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, *Scr. Mater.* **63**, 1201–1204 (2010)
49. N. Dinodi, A.N. Shetty, Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of magnesium alloy ZE41 in a combined medium of chloride and sulphate, *J. Magnes. Alloy.* **1**, 201–209 (2013)
50. H. Feng, S.H. Liu, Y. Du, T. Lei, R.C. Zeng, T.C. Yuan, Effect of the second phases on the corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys, *J. Alloys. Comp.* **695**, 2330–2338 (2017)
51. A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, *Electrochim. Acta.* **121**, 394–406 (2014)
52. S.H. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M. Saremi, Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid, *Surf. Coat. Tech.* **263**, 54–60 (2015)
53. A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C.L. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, Corrosion behavior of Mg-Gd-Zn based alloys in aqueous NaCl solution, *J. Magnes. Alloy.* **2**, 245–256 (2014)
54. J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium, *Corros. Sci.* **39**, 1397–1414 (1997)
55. H.B. Yao, Y. Li, A.T.S. Wee, An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg, *Appl. Surf. Sci.* **158**, 112–119 (2000)
56. M. Santamaria, F.D. Quarto, S. Zanna, P. Marcus, Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS), *Electrochim. Acta.* **53**, 1314–1324 (2007)
57. M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens, P. Marcus, A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂, *Corros. Sci.* **51**, 1115–1127 (2009)
58. G.L. Makar, J. Kruger, Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 414–421 (1990)
59. S.R. Soniya, V.M. Nair, Synthesis and characterization of nanostructured Mg(OH)₂ and MgO, *Int. J. Sci. Res.* **5**, 197–203 (2016)
60. C.R. Weber, G. Knörnschild, L.F.P. Dick, The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy, *J. Braz. Chem. Soc.* **14**, 584–593 (2013)
61. L. Yang, Y. Huang, Q. Peng, F. Feyerabend, K.U. Kainer, R. Willumeit, N. Hort, Mechanical and corrosion properties of binary Mg–Dy alloys for medical applications, *Mater. Sci. Eng. C* **176**, 1827–1834 (2011)
62. Z.P. Cano, M. Danaie, J.R. Kish, J.R. McDermid, G.A. Botton, G. Williams, Physical characterization of cathodically-activated corrosion filaments on magnesium alloy AZ31B, *Corrosion* **71**, 146–159 (2015)
63. Z.P. Cano, J.R. McDermid, J.R. Kish, Cathodic activity of corrosion filaments formed on Mg alloy AM30, *J. Electrochem. Soc.* **162**, 732–740 (2015)
64. P. Schmutz, V. Guillaumin, R.S. Lillard, J.A. Lillard, Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium, *J. Electrochem. Soc.* **150**, B99–B110 (2003)
65. T. Al-Samman, X. Li, Sheet texture modification in magnesium-based alloys by selective rare earth alloying, *Mater. Sci. Eng. A* **528**, 3809–3822 (2011)
66. G.P.K. Reddy, B.R. Sunil, B. Balakrishna, Joining of AZ31 Mg alloy sheets by friction stir welding and investigating corrosion initiated failure, *Materials Today: Proceedings* **4**, 6712–6717 (2017)
67. N. Li, Y. Zheng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *J. Mater. Sci. Technol.* **29**, 489–502 (2013)
68. E.L. Zhang, D.S. Yin, L.P. Xu, L. Yang, K. Yang, Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application, *Mater. Sci. Eng. C* **29**, 987–993 (2009)



Impact of rare-earth elements on the corrosion performance of binary magnesium alloys

Hiba Azzeddine ^{a,*}, Abdelkader Hanna ^a, Achour Dakhouché ^b, Lyacine Rabahi ^{c,d}, Nico Scharnagl ^e, Milan Dopita ^f, François Brisset ^g, Anne-Laure Helbert ^g, Thierry Baudin ^g

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, Algeria

^b Inorganic Materials Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, Algeria

^c Laboratoire de Physique Théorique, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Alger, Algeria

^d Research Center in Industrial Technologies, CRTI, P.O. Box 64, Cheraga, Algiers, 16014, Algeria

^e Helmholtz-Zentrum Geesthacht Institute of Materials Research, Magnesium Innovation Centre - MagIC, Max-Planck Str.1, 21502, Geesthacht, Germany

^f Department of Condensed Matter Physics, Charles University, Prague, Czech Republic

^g ICMO, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8182, 91405, Orsay Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 October 2019

Received in revised form

3 February 2020

Accepted 27 February 2020

Available online 1 March 2020

Keywords:

Corrosion resistance

Chloride ion

Magnesium alloy

Rare earth element

ABSTRACT

The corrosion behaviour of Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La (wt.%) alloys in 3.5 wt% NaCl solution was investigated using electrochemical tests. The as-cast microstructures of the Mg-RE alloys were characterized by the presence of second phases (Mg_xCe, Mg₄₁Dy₅, Mg₁₂Gd, Mg₁₂Nd, Mg₄₁Nd₅, Mg₂₄Nd and Mg₁₂La) with different volume fraction and distribution. Results show that the corrosion mechanism was altered from uniform to localized corrosion mechanism depending on the specific RE alloying elements. The corrosion resistance of the Mg-RE alloys is increasing in the following order: Mg-1.43La, Mg-1.44Nd, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-0.41Dy. Accordingly, the corrosion morphology in the best resistant Mg-0.41Dy alloy and the worst Mg-1.43La alloy were observed and compared after 2 h and 24 h of immersion using SEM-EDS, XPS and XRD analysis. The formation of the Dy₂O₃ oxide prevents the Mg-0.41Dy alloy from pitting corrosion and lead to an excellent corrosion surface even after 24 h of immersion. Meanwhile, the presence of a high fraction of the Mg₁₂La phase along the grains boundaries in the Mg-1.43La alloy causes severe pitting corrosion by acting as anodic phase.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

During the last decades, the use of Magnesium (Mg) based alloys as structure materials in automotive and aerospace industries have been increased due to their low density, high specific strength, high damping capacity, corrosion resistance and easy recyclability [1–3]. However, Mg-based alloys generally suffer from relatively poor corrosion resistance in the high chloride environment of physiological systems due to their low standard electrochemical potential (−2.37 V), as compared to the SHE (Standard Hydrogen Electrode) [4] which therefore restricts their use in a variety of applications [5–7]. The poor corrosion resistance of Mg-based alloys was attributed to the internal galvanic corrosion by inhomogeneous

distribution of second phases or the presence of impurities elements such Fe, Ni, Cu and Co and the instability of the hydroxide film (MgOH)₂ that formed on the Mg surface [5,6].

Many strategies have been proposed to improve the corrosion resistance of Mg-based alloys. Surface treatment by anodic coating is the most employed technique for improving the corrosion behaviour of Mg-based alloys [8–11]. Among the existing surface treatment methods, the plasma electrolytic oxidation (PEO) coating technique shows a remarkable increase in the corrosion resistance of Mg alloys by forming a relatively thick and crystalline oxide layer on the surface [8,12–14].

Fabricate ultrafine-grained materials using severe plastic deformation (SPD) such as equal channel angular pressing (ECAP), high pressure torsion (HPT) and groove pressing (GP) have proven their effectiveness to improve the homogeneity of the microstructure of Mg alloys as well as their corrosion resistance by dissolution of impurities and accelerating passivity of Mg-based

* Corresponding author.

E-mail address: hiba.azzeddine@univ-msila.dz (H. Azzeddine).

alloys [15–19]. However, the existing literature on the impact of the microstructure and the deformation processing on the corrosion behaviour is often contradictory [18]. The effect of the second phase distribution on corrosion behaviour, induced by mechanical processing, was found depending on the role of the second phase as anode or cathode [18]. For example, the presence of the net-like $\text{Mg}_{41}\text{Sm}_5$ phase in the as-cast Mg–Sm–Zn–Zr alloy was found to act as a cathodic phase and thereby cause the galvanic corrosion [20]. While the decrease in the size of the same phase and its homogeneous distribution caused by the extrusion processing leads to more uniform corrosion [20].

Alloying elements are another effective strategy to enhance the mechanical properties and improve the corrosion resistance of Mg-based alloys. Recently, it was reported that rare earth (RE) elements have significant effects on the high temperature strength and creep resistance of Mg-based and can improve considerably their corrosion resistance [21–23]. Moreover, Mg–RE alloys are receiving increasing attention in biomedical applications as potential biodegradable implant materials due to their biodegradability and suitable mechanical properties [24]. However, some recent reports indicated that some RE elements such as La and Ce elements should be used carefully because of the toxicity issues compared to the other RE elements [25].

Several suppositions have been given to explain the benefic effect of RE element on the corrosion behaviour of Mg-based alloys. Among of them: (i) RE elements have the ability to reduce the effect of impurity by forming intermetallic compounds and purify the melt [26], (ii) RE elements can reduce the amount of second phases and grain size, resulting in a much homogeneous microstructure which will decrease the probability of occurring the micro-galvanic corrosion [27], (iii) RE elements can reduce the hydration of the corrosion product film of Mg-based alloys and then improve the protective performance of the corrosion product [28], and (iv) RE elements can decrease the Mg dissolution of the deformed alloys by decreasing the volume fraction of twins and dislocations density [29].

The results of electrochemical tests showed that the E21 and WE43 alloys exhibit higher corrosion resistance than the conventional AZ31(Mg–3Al–1Zn, wt.%) alloy [8]. However, it was reported that the corrosion rate of binary Mg–RE (RE = Ce, La, Nd, Y and Gd) was greater than that of pure Mg and it was attributed to the presence of second phase [27]. A binary high-pressure die-cast Mg–Ce alloy was reported to exhibit a lower corrosion rate than binary Mg–Nd and Mg–La alloys in 0.1 M NaCl (~0.6 wt% NaCl) solution [30]. Such difference in the corrosion rate was attributed to the effect of the specific RE element contained in the second phase [30].

Up to now, the effect of different RE addition elements on the properties of second phases and their impact on the corrosion behaviour of Mg-based alloys are not fully understood and is more complicated than expected. Therefore, the objective of the present work is to elucidate the effect of a small content of RE elements such as Ce, Dy, Gd, Nd and La on the corrosion mechanism of binary Mg–RE alloy in 3.5% NaCl solution.

2. Experimental procedure

2.1. Materials

The as-cast Mg–0.3Ce, Mg–0.41Dy, Mg–0.63Gd, Mg–1.44Nd and Mg–1.43La (wt.%) alloys were kindly supplied by the Institute für Metallkunde und Metallphysik, Aachen, Germany. Accordingly, the alloys were produced by induction melting and casting under a protective gas atmosphere of Ar/CO₂ using a preheated copper mould. The as-cast alloys have undergone heat treatment at 420 °C

for 20 h and then quenched in water.

2.2. Electrochemical tests

The immersion test was conducted in 3.5% (% wt.) NaCl which was prepared at room temperature (25 °C) by dissolving the NaCl in distilled water.

Electrochemical tests were conducted using an AUTOLAB PGSTAT302 N electrochemical work station and a standard three-electrode cell, wherein the sample is the working electrode, a platinum plate as the counter electrode, and a calomel electrode (SCE)(0.24 vs. SHE) is the reference electrode. The samples were embedded in an epoxy resin to isolate a 0.5 cm² area from the non-studied surfaces and were then immersed in 3.5% NaCl solution at room temperature. The open-circuit potential (OCP) was measured for at least 2 h for all samples. The polarization curves were recorded in the range of –2.6 to 0 V vs. SCE with a scan rate of 2 mV s^{–1}. The impedance measurements were performed after the open circuit potential with a sinusoidal potential signal with an amplitude of 10 mV in the frequency range from 10^{–2} Hz–10⁵ Hz. Experimental curves were fitted using ZView software. Three replicated tests were performed for each alloy to ensure reproducibility.

2.3. Immersion test

Cylindric samples with the 10 mm of diameter and 3 mm of thickness were exposed to 3.5% NaCl solution for 2 h and 24 h at room temperature. The ratio of sample surface area (cm²) to the volume of 3.5% NaCl solution (mL) was set to 1:100. The pH value of the solution was measured using a calibrated pH meter.

2.4. Microstructure characterization

The initial microstructures were investigated by scanning electron microscopy (SEM, FEG-SEM ZEISS Gemini) equipped with energy dispersive spectrometry (EDS) system in backscattering (BSE) mode operated at 15 kV. While, the morphology of the corrosion product was examined by SEM (TESCAN Vega 3 SB) using a range of 8–10 kV as acceleration voltages.

The surface preparation consisted of grinding with progressively finer SiC paper followed by mechanical polishing using a diamond solution with particle sizes ranging between 3 and 1 µm, followed by electropolishing with 5:3 solution of ethanol (C₂H₅OH) and phosphoric acid (H₃PO₄) for 30 min at 3V. The grain structure was revealed by subsequent etching at room temperature in an acetic-nital solution (5% HNO₃, 15% acetic acid, 20% distilled water and 60% ethanol) for 3 s.

The cross-sections of the corroded samples after 24 h of immersion were also performed with SEM (FEG SEM SIGMA HD) by vertically mounting the samples in epoxy resin and fixation of the corroded surface by Silver. Element mapping was carried out with EDS (SAMx IDFix) operated at 15 kV to determine the distribution of elements in the corrosion product.

2.5. X-ray photoelectron spectroscopy measurement

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were performed using a KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Manchester, United Kingdom) equipped with a monochromatic Al K_α anode working at 15 kV (225W). For the survey spectra pass energy of 160 eV was used. The investigated area was a region of 700 by 300 µm for Mg–0.41Dy alloy while for the Mg–1.43La alloy a spot of 110 µm diameter was used. Ar etching was performed for 120 s with an etching rate of 10 nm/min related to Ta₂O₅

(acceleration voltage 3.8 kV with an extraction current of 160 μ A). For all of the samples, charge neutralization was necessary. The evaluation and validation of the data were carried out with the software CASA-XPS version 2.3.19. Calibration of the spectra was done by adjusting the C1s signal to 284.8 eV.

2.6. X-ray diffraction analysis

The X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on Rigaku SmartLab diffractometer equipped with 9 kW copper rotating anode X-ray source (CuK α radiation $\lambda = 0.15418$ nm), parabolic multilayer mirror in the primary beam, a set of axial divergence eliminating soller slits in both incident and diffracted beam (acceptance 5°), a parallel beam soller slit collimator (acceptance 0.5°) and HighPix-3000 2D hybrid pixel single photon counting detector in the diffracted beam. Constant incidence angle of the primary beam $\omega = 0.6^\circ$ was used for the measurement.

3. Results

3.1. Initial microstructures

Fig. 1 shows the SEM micrographs in the backscattering mode with low and high resolution of the as-cast Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys, respectively. Table 1 summarized the EDS analysis (in wt.%) in several positions (points 1–12) in the microstructures of the as-cast Mg-RE alloys. The as-cast microstructure of Mg-0.3Ce alloy exhibits a bimodal grain size distribution with an average grain size of 70 μ m. The higher magnitude of the SEM micrograph (Fig. 1b) demonstrated that the Mg-0.3Ce contains very small circular particles located within the grain and along the grain boundaries. Table 1 shows that these particles (point 2) contain around 9% of Ce and their volume fraction was estimated around 8.5% by measuring the area fraction of the particles in the SEM micrographs.

The Mg-0.41Dy and Mg-0.63Gd alloys exhibit almost similar an elongated granular microstructure with an approximately large grain size of 400 μ m and the presence of second phases. Both alloys contain twins as shown by arrows. The presence of twins is mostly caused by the mechanical preparation of the samples. The second phases were identified as the Mg₄₁Dy₅ (point 4) with a small volume fraction of 0.4% and the Mg₁₂Gd (point 6) with a volume fraction of 3%, respectively. The size of the Mg₄₁Dy₅ phase seems to be smaller than Mg₁₂Gd phase and homogeneously distributed in the microstructure of Mg-0.41Dy alloy. In contrast, the microstructure of Mg-1.44Nd alloy shows the presence of three different types of second phases. First, circular dark particles identified as Mg₁₂Nd (point 8) and the second one are small white particles identified as Mg₄₁Nd₅ (point 9). The third types of particles have elongated rod shape and contain around ~20% of Nd element (point 10) which could be identified as Mg₂₄Nd. The later second phase was not reported in the literature and may be formed during the as-cast processing. The volume fraction of these phases was calculated to be around 6%. The Mg-1.43La alloy exhibits a totally different microstructure compared to the other Mg-RE alloys where it is characterised by a dendritic morphology. As shown in Fig. 1i, the second phase identified as Mg₁₂La phase (point 12) is located at grain boundaries and triple junctions. Previously, based on the XRD measurement this second phase was identified as Mg₁₇La₂ phase [31]. However, the EDS analysis (point 12) shows clearly that this second phase belongs to the Mg₁₂La phase. Obviously, the Mg-1.43La alloy shows the highest fraction of the second phase with a value of 40%.

3.2. Electrochemical tests

Fig. 2 shows the potentiodynamic polarization curves after 2 h of immersion in a 3.5% NaCl solution for the Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys, respectively. As can be seen, all alloys exhibit similar trends where the anodic and cathodic branches are not symmetrical. Usually, the anodic branches in the polarization curve represent the anodic dissolution of Mg metal, while the cathodic branches represent the cathodic hydrogen evolution reaction [32]. The anodic part of the polarization curve coincides for all alloys. In the cathodic region, the Mg-1.43La alloy seems to have the highest current density followed by Mg-1.44Nd alloy, while, the Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-0.41Dy alloys seem to have a similar current density. These results agree well with the fact that the corrosion process in Mg-based alloys is cathodically controlled [33]. The corrosion potential, (E_{corr}) and the corrosion current density (I_{corr}) values obtained from the curve fitting are listed in Table 2.

Moreover, the polarization resistance (R_p) of different Mg-RE alloys represented in Table 2 was calculated from I_{corr} according to the Stern-Geary equation [34]:

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|) I_{corr}} \quad (1)$$

where β_a and β_c are the anodic and cathodic slopes, respectively.

As can be revealed from Table 2, the corrosion potential E_{corr} of Mg-RE alloys is shifted towards negative value in the order of Mg-0.41Dy < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-1.44Nd < Mg-1.43La. The corrosion current density, I_{corr} of Mg-RE alloys increase in the same order than the E_{corr} .

The Nyquist plots obtained from the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys in a 3.5% NaCl solution are shown in Fig. 3. For more visibility, the Nyquist plot of Mg-1.43La alloy is inserted at the upper right with a small scale. The Nyquist plots exhibit three different shapes as a function of the RE alloying elements indicating a different corrosion mechanism in each Mg-RE alloys. First, the Nyquist plot of Mg-0.41Dy alloy shows two capacitive loops: one capacitive loop at the high-frequency region and the second loop located at the medium frequency region. Second, the Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd alloys have a similar shape with two capacitive loops at the high and medium frequency region, respectively and an inductive loop in the low-frequency region. Third, the Nyquist plot of Mg-1.43La alloy exhibits one capacitive loop at the high-frequency region and two inductive loops in the low and medium frequency regions. However, it seems that the Mg-1.43La alloy may exhibit a very small loop almost indistinguishable at the high-frequency region. Such small capacitive loop has been already reported for several Mg-based alloys [35,36]. The disappearance of the capacitive loop may be attributed to the high corrosion rate of the Mg-1.43La alloy with small corrosion products on the surface of the sample.

Accordingly, the capacitive loop observed at the high-frequency region resulted from both a charge transfer reaction between the metal interface and the solution and also the formation of a double layer [37]. The capacitive loop observed at the medium-frequency was attributed to the growth of the corrosion product layer and its resistance. It has been suggested that the medium-frequency capacitive loop represents the combination of pseudo resistance and capacitance of the film formation and dissolution process [38]. The inductive loop suggests the occurrence of pitting corrosion, dissolution of the protective film, the occurrence of relaxation processes of adsorbed species such as Mg(OH)⁺ads and the existence of metastable Mg⁺ ion during the dissolution of Mg-based

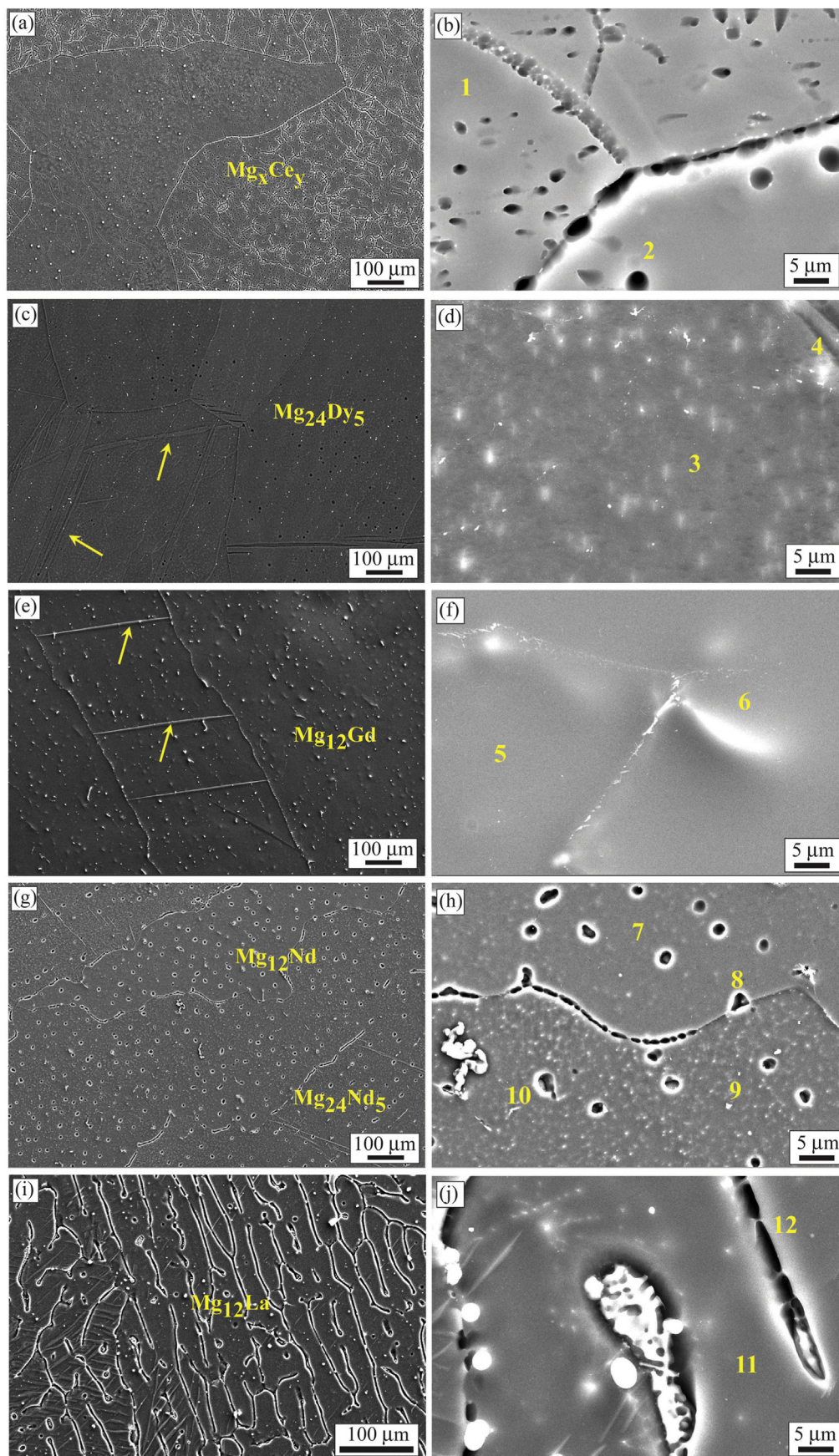
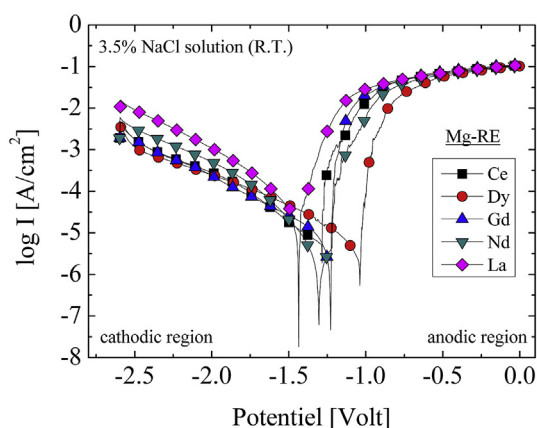


Fig. 1. SEM images of the initial microstructure with low and high resolution of: (a, b) Mg-0.3Ce, (c, d) Mg-0.41Dy, (e, f) Mg-0.63Gd, (g, h) Mg-1.44Nd and (i, j) Mg-1.43La alloys.

Table 1

EDS analysis in weight percentage in several positions in the microstructures of as-cast Mg-RE alloys (from Fig. 1).

Position Number	Mg	Ce	Dy	Gd	Nd	La	Phase composition
Mg-0.3Ce							
1	99.8	0.2	—	—	—	—	α -Mg
2	90.79	9.21	—	—	—	—	$Mg_{x}Ce_y$
Mg-0.41Dy							
3	99.45	—	0.55	—	—	—	α -Mg
4	43.48	—	56.52	—	—	—	$Mg_{24}Dy_5$
Mg-0.63Gd							
5	99.19	—	—	0.81	—	—	α -Mg
6	66.7	—	—	33.3	—	—	$Mg_{12}Gd$
Mg-1.44Nd							
7	98.53	—	—	—	1.47	—	α -Mg
8	63.74	—	—	—	36.26	—	$Mg_{12}Nd$
9	56.36	—	—	—	43.64	—	$Mg_{41}Nd_5$
10	80.48	—	—	—	19.59	—	$Mg_{24}Nd$
Mg-1.43La							
11	98.19	—	—	—	—	1.81	α -Mg
12	71.75	—	—	—	—	28.25	$Mg_{12}La$

**Fig. 2.** Potentiodynamic polarization curves in 3.5% NaCl solution for the Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys.**Table 2**

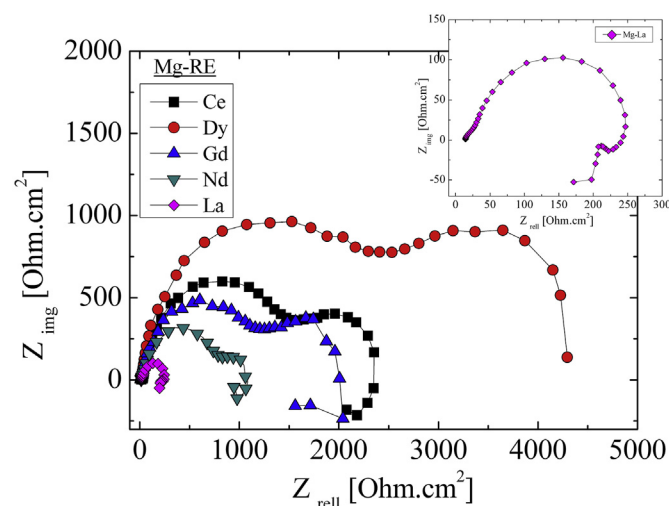
Fitting parameters of the potentiodynamic polarization curves of Mg-RE alloy in 3.5% NaCl solution.

Alloy	E_{corr} (V)	I_{corr} (A.cm ⁻²)	β_a (V)	β_c (V)	R_p (Ω .cm ²)
Mg-0.41Dy	-1.25	0.0096	0.15	-0.69	5.58
Mg-0.3Ce	-1.54	0.0138	0.22	-0.60	5.12
Mg-0.63Gd	-1.52	0.0120	0.18	-0.58	5.02
Mg-1.44Nd	-1.68	0.0215	0.37	-0.57	4.55
Mg-1.43La	-1.80	0.0420	0.48	-0.66	2.89

alloy [39]. In fact, the presence of the inductive loop is frankly observed in the Nyquist plots of various Mg-based alloys [40].

As can be seen from Fig. 3, the dimension of both capacitive loops in Mg-0.41Dy alloy was higher in comparison to the other Mg-RE alloys indicating a better corrosion resistance of Mg-0.41Dy alloy. It can also be seen that the dimension of medium capacitive loops shrinks with RE elements as Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys reflecting the heterogeneity of the corrosion products and their less protective effect.

The corresponding equivalent electrical circuit and the fitted data of the Nyquist curves are presented in Fig. 4 and Table 3, respectively. Using a simulated equivalent circuit can usually help to explain the general corrosion process. R_s , R_{ct} , R_f and R_l are the solution resistance, charge transfer resistance, film resistance and inductance resistance, respectively. CPE_{dl} and CPE_f are constant

**Fig. 3.** Nyquist plots for the Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys after 2 h in 3.5% NaCl solution.

phase elements representing the capacitance in the high and medium frequencies region, respectively. The CPE is defined by two values, Y and n and usually employed instead of the capacitance in case of the non-homogeneity of the sample surface [41]. If $n = 1$, CPE will be identical to a capacitor.

All the Mg-RE alloys have almost the same value of R_s demonstrating that RE alloying elements have similar behaviour in the contact with the 3.5% NaCl solution. Nevertheless, the R_s value is more sensitive to the concentration of Cl^- ions [42].

The double-layer capacitance Y_{dl} value is generally found in the range of 50–100 $\mu F \text{ cm}^{-2}$ [43]. It is interesting to note that the Y_{dl} values of the present Mg-RE alloys are lower compared to the literature and vary slightly as a function of RE alloying elements. Usually, double-layer capacitance increases with the decrease of the surface of the protective film [44]. Moreover, the value of n_{dl} is close to being similar, indicating that the capacitive loop is well-defined, except in case of the Mg-1.43La alloy where $n_{dl} = 0.79$.

The resistance value R_{ct} indicates the dissolution rate of Mg metal. The smaller corrosion rate is obtained the higher R_{ct} is. Accordingly, the R_{ct} increases as $Mg-1.43La < Mg-1.44Nd < Mg-0.63Gd < Mg-0.3Ce < Mg-0.41Dy$, which indicates that the corrosion rate is lower in Mg-0.41Dy alloy and higher in Mg-1.43La alloy.

The Y_f values of the corrosion product capacity were found much

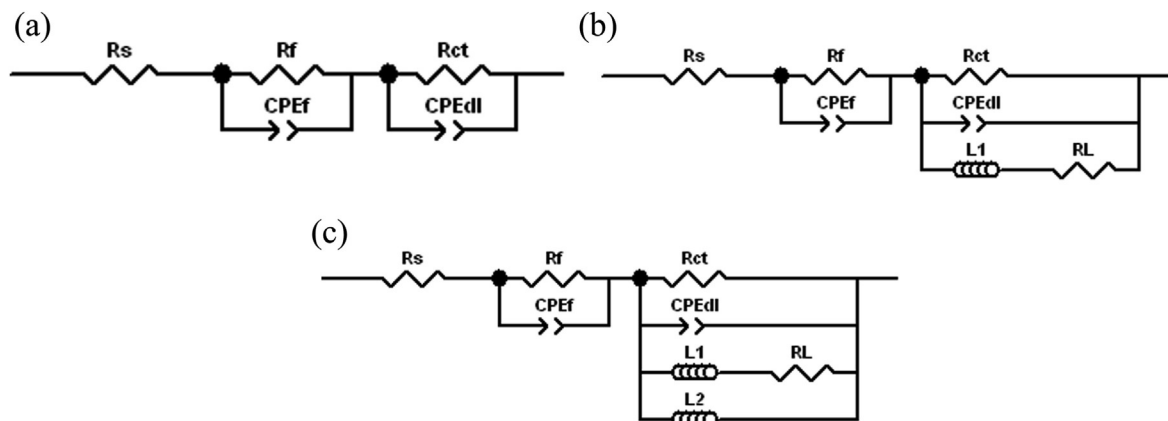


Fig. 4. Equivalent electric circuit of Mg-RE alloys immersed in 3.5% NaCl solution: a) Mg-0.41Dy, b) Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd and c) Mg-1.43La alloys.

higher than those of Y_{dl} (double layer capacity), except for Mg-1.43La alloy which was in the same order of magnitude ($Y_{dl} = 5.16 \times 10^{-5}$ vs. $Y_f = 2.38 \times 10^{-5}$ F cm $^{-2}$). This is in good agreement with the assumption that the surface covered by the corrosion products is large compared to the free area of the surface [43].

The inductance in the equivalent circuit of Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd alloys shows high values (in range of 5586–15876 H cm $^{-2}$) while the value in the case of the Mg-1.43La alloy decrease drastically (76.76 H cm $^{-2}$). It was reported that a high value of the inductance indicates relative uniform corrosion in the surface of the sample [27].

3.3. Corrosion morphology

Based on the electrochemical tests, the Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys show the best and worst corrosion resistance, respectively. Following, the characterization of the corrosion morphology for those alloys will be taken into account.

Fig. 5 shows the photographs of the surface of Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys after 2 h and 24 h of immersion in 3.5% NaCl solution, respectively. As can be seen, the surface of Mg-0.41Dy alloy was slightly affected by the extension of immersion time. Small grey spots appeared on the surface of the Mg-0.41Dy alloy after 24 h of immersion. Meanwhile, the surface of the Mg-1.43La exhibits severe corrosion after 24 h of immersion in 3.5% NaCl solution. At the beginning (after 2 h of immersion) the corrosion started from one edge of the sample (zone with grey colour) by the presence of small white spots on the surface of the Mg-1.43La sample and with ongoing time a dense rough surface formed by a white-grey layer grows until 24 h of immersion.

Fig. 6 shows the surfaces in the cross-section of the Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys obtained by optical microscopy after immersion for 24h in 3.5% NaCl solution, respectively. It can be seen that the corrosion layer morphology of the Mg-0.41Dy alloy is thin

3.5% NaCl solution

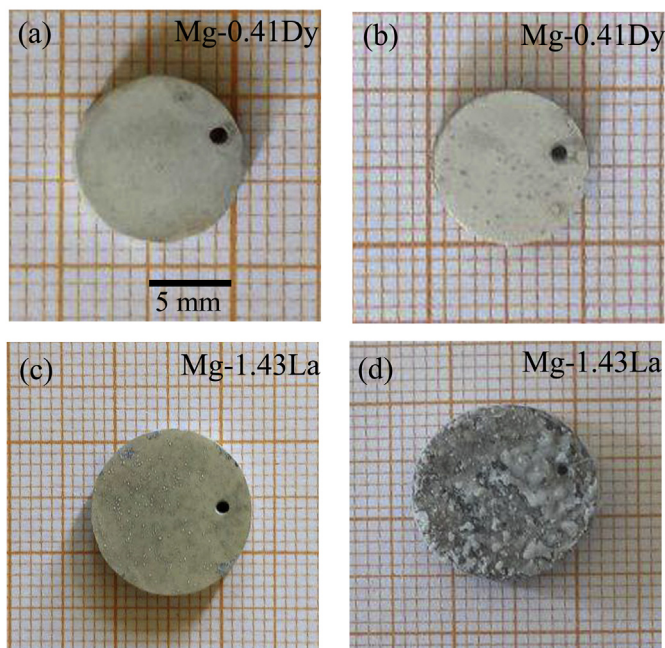


Fig. 5. Photographs of the Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys surface as a function of immersion time in 3.5% NaCl solution: (a, c) 2h and (b, d) 24 h.

and uniform. In contrast, the corroded surface of the Mg-1.43La alloy is very thick and exhibits several localized corrosion sites as shown by arrows.

The SEM micrographs by backscattering mode presented in Figs. 7 and 8 with low and high resolution show the microscopic corrosion morphologies of the Mg-0.41Dy and Mg-1.44La alloys

Table 3

Electrochemical parameters obtained from the fits of the experimental EIS data of Mg-RE alloys in 3.5% NaCl solution.

Alloys	R_s (Ω .cm 2)	R_{ct} (Ω .cm 2)	CPE_{dl} (F.cm $^{-2}$) Y_n	R_f (Ω .cm 2)	CPE_f (F.cm $^{-2}$) Y_n	L_1 (H.cm $^{-2}$)	R_L (Ω .cm 2)	L_2 (H.cm $^{-2}$)
Mg-0.41Dy	15.06	2400	2.60×10^{-5}	0.85	3568	0.00085	0.85	—
Mg-0.3Ce	12.79	1203	2.64×10^{-5}	0.91	2749	0.00118	0.47	15876
Mg-0.63Gd	13.24	986	2.84×10^{-5}	0.88	1993	0.0013	0.53	10228
Mg-1.44Nd	12.39	611	3.47×10^{-5}	0.89	769.9	0.0016	0.42	5586
Mg-1.43La	13.67	13.28	5.16×10^{-5}	0.79	429.1	2.38×10^{-5}	0.84	131

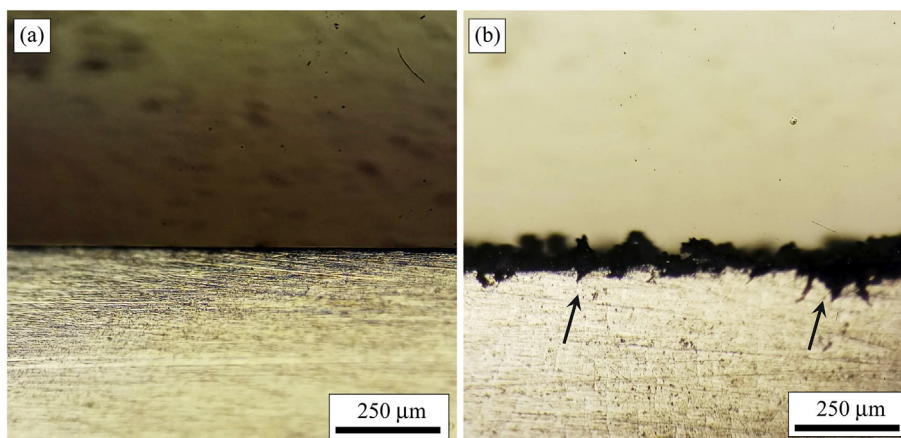


Fig. 6. Cross-section images obtained by optical microscopy of the alloys after immersion for 24 h in 3.5% NaCl solution: (a) Mg-0.41Dy alloy and (b) Mg-1.43La alloy.

after 2 h and 24 h immersion in 3.5% NaCl solution, respectively.

Fig. 7a shows that the morphology of the surface of the Mg-0.41Dy alloy after 2h of immersion was uniform and smooth and some cracks can be noticed on the surface of the alloy after 24h of immersion (Fig. 7c). The presence of cracks is caused by the dehydration of the corrosion product. Increasing the resolution of the SEM images of the corroded surfaces as shown in Fig. 7b and d indicate that the alloy exhibits typical corrosion morphology of needle-like particles. No significant difference in the morphology of the surface of Mg-0.41Dy alloy after 24 h of immersion, except that the needle got thinner. It has been suggested that the small and dense needle-like particles are more protective [45].

The corrosion morphology of the Mg-1.43La alloy after immersion for 2h is relatively similar to those of the Mg-0.41Dy alloy. In can see from Fig. 8a that the $Mg_{12}La$ phase is visible along the grain boundaries (shown by arrows) mostly due to the attack effect from the 3.5%NaCl solution. This observation may indicate that the Mg-

1.43La alloy is corroded by an intergranular corrosion type. Besides, the volume fraction of the $Mg_{12}La$ phase seems to decrease after immersion for 2 h. In the higher resolution, the $Mg_{12}La$ phase seems to be covered by the same needle-like particles as the Mg matrix (dashed line in Fig. 8b). The needle-like particles are larger and less compact than to those on the Mg matrix. The surface of the Mg-1.43La alloy after immersion for 24 h is covered by a thick and irregular film of corrosion products which is completely different from the Mg-0.41Dy alloy.

Figs. 7 and 8 show also the presence of few mushrooms like shaped precipitations formed on the surface of both alloys expect for Mg-1.43La after 24 h of immersion. The absence of these agglomerations in the immersed Mg-1.43La alloy up 24 h is attributed the severely corroded surface. It can be seen that these agglomerations are bigger in the Mg-1.43La alloy.

A close up is presented in Fig. 9 showing the micrograph of these mushrooms like shaped precipitations on the surface of the Mg-

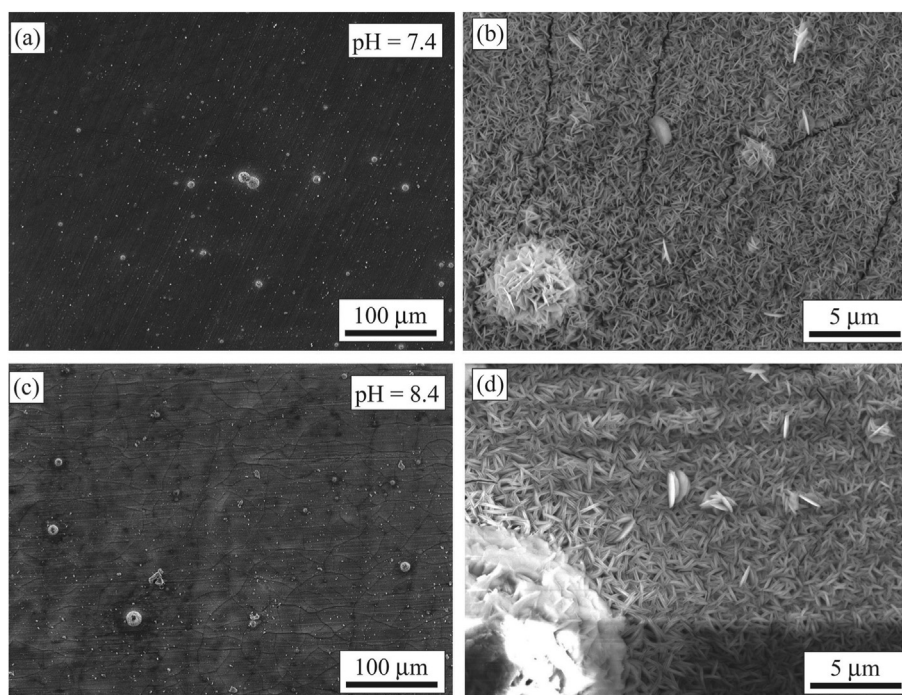


Fig. 7. SEM micrographs showing corrosion morphologies of Mg-0.41Dy alloy after immersion in 3.5% NaCl solution for: (a, b) 2 h and (c, d) 24 h.

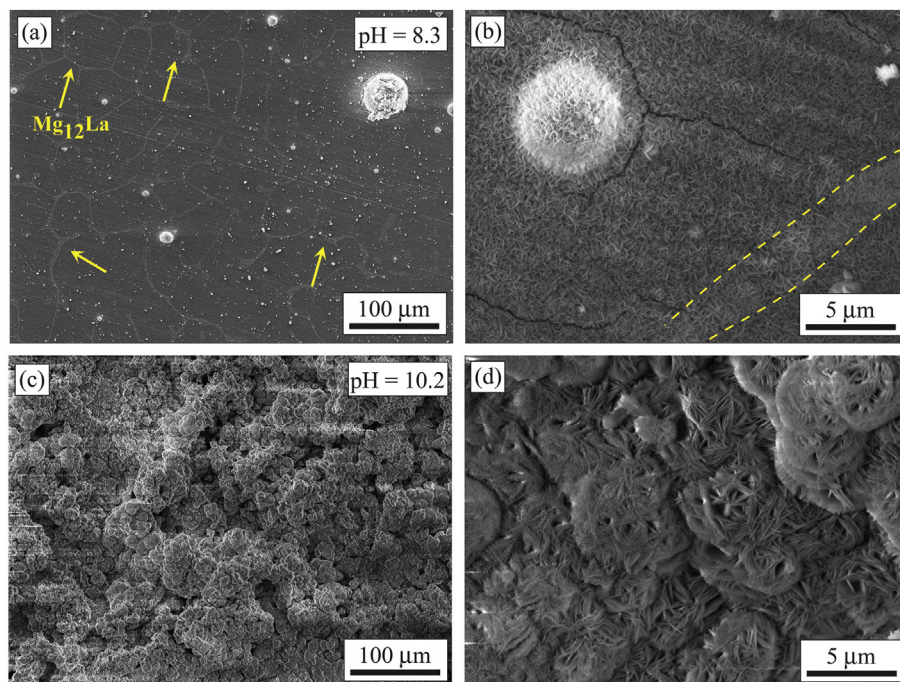


Fig. 8. SEM micrographs showing corrosion morphologies of Mg-1.43La alloy after immersion in a 3.5% NaCl solution for: (a, b) 2 h and (c, d) 24 h.

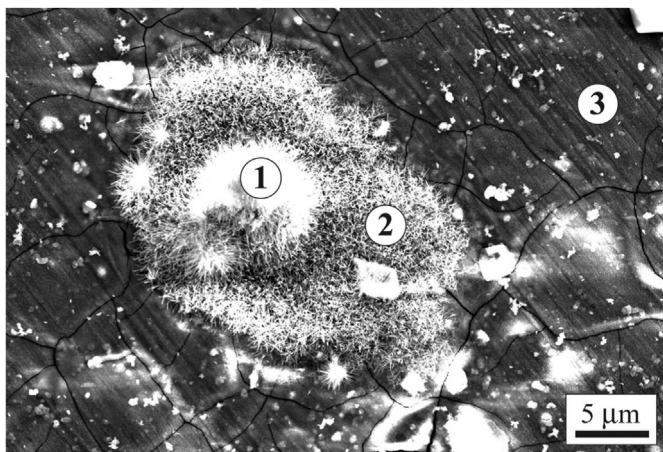


Fig. 9. SEM micrograph showing the mushrooms like shaped precipitation on the surface of the Mg-0.41Dy alloy after immersion for 24 h in 3.5% NaCl solution.

Table 4

EDS analysis in weight percentage (wt. %) in several positions in the microstructure of immersed Mg-0.41Dy alloy for 24 h in 3.5% NaCl solution (from Fig. 9).

Position Number	O (wt. %)	Mg (wt. %)	Cl (wt. %)
1	48.13	35.10	16.77
2	45.21	40.59	14.20
3	47.01	50.03	2.95

To get more detailed information of the corrosion product composition, XPS and XRD analysis were performed for the Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys after 2 h and 24 h of immersion in 3.5% NaCl solution (Figs. 10 and 11). The XPS survey spectra for all samples revealed the presence of Mg, O, C and Cl at the very surface. So, the outer corrosion layer consists mainly from the MgCO_3 and MgO/Mg(OH)_2 with some enrichment of Cl that is caused either by the 3.5% NaCl solution (remaining Cl) or by the MgCl_2 as a reaction product. The concentrations of the different elements seem to be stable with increasing immersion time for both alloys as shown in Table 5. In contrast, neither Dy nor La can be found on the outer layer of the corroded surfaces. First, this can be attributed to the low concentration of the alloying element in the Mg matrix (0.41% Dy and 1.43% La). Furthermore, it might be that corrosion product consisting of Dy or La will not be present in the very first 3–5 nm, which is the investigation limit of the XPS method while XRD penetrates more the bulk material.

Fig. 11 shows the XRD patterns of as-cast material as well as after immersion for 2 h and 24 h in 3.5% NaCl of Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys, respectively. The XRD patterns of both as-cast alloys confirm the presence of the $\text{Mg}_{24}\text{Dy}_5$ and Mg_{12}La phases as already demonstrated by the SEM-EDS analysis in Fig. 1. Immersion in 3.5% NaCl for 2 h leads to the development of new peaks identified as the corrosion product Mg(OH)_2 in both alloys. Contrary to the Mg-1.43La alloy, the second phase was not detected in the Mg-0.41Dy alloy. Such difference could be attributed to the total covering of the surface by the corrosion product in Mg-0.41Dy alloy. An interesting feature can be seen after immersion of 24 h. Besides the

0.41Dy alloy after immersion for 24 h. The corresponding EDS analysis of point 1, 2 and 3 areas are presented in Table 4. Obviously, these particles (point 1) and around them (point 2) contain a high fraction of Cl. The surface of the point 3 revealed the presence of the magnesium hydroxide Mg(OH)_2 compound which is a typical corrosion product largely reported for Mg-based alloys in aqueous solutions [46].

The evolution of pH value as a function of immersion time of both alloys shown in the upper right side of Fig. 7 (a, c) and Fig. 8 (a, c) indicate clearly that the corrosion processing in the Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys is totally different. It is to be noted that the initial pH value of the 3.5% NaCl solution was measured to be 6.55. The pH value of the Mg-0.41Dy alloy increases slightly after immersion for 2 h and then reach a value of 8.4 after 24 h of immersion. In contrast, the pH value for the Mg-1.43La alloy increases rapidly to 10.3 after immersion for 24 h.

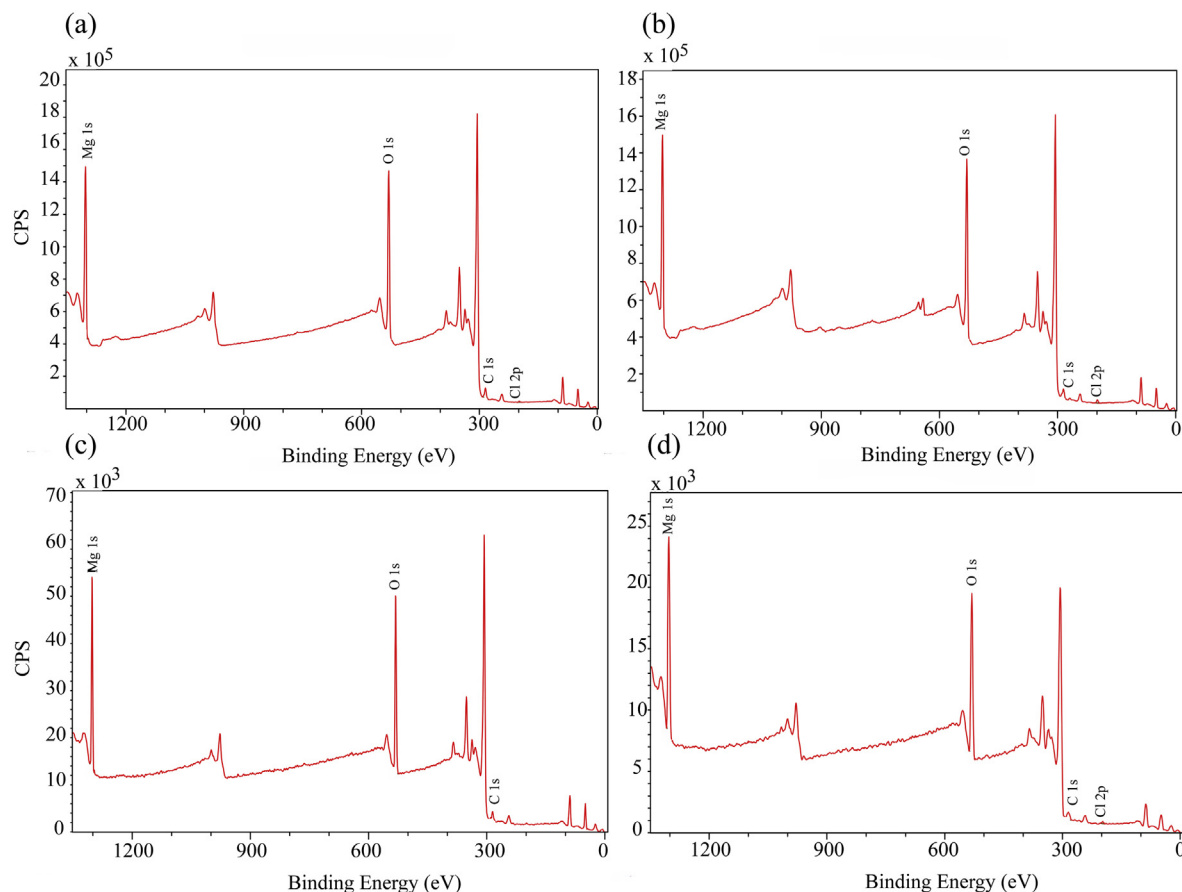


Fig. 10. XPS survey spectra after 120 s Ar etching for Mg-0.41Dy (a, b) and Mg-1.43La (c, d) alloy after immersion in 3.5% NaCl solution for 2 and 24 h, respectively.

presence of the corrosion product $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a new oxide Dy_2O_3 is formed on the Mg-0.41Dy surface. In the meantime, the XRD pattern of Mg-1.43La shows the disappearance of the Mg matrix peaks and the appearance of small peaks belonging to the MgCl_2 phase.

4. Discussion

The kinetics of the corrosion process in various Mg-based alloys in aqueous solution are generally expressed by the following equations [46]:

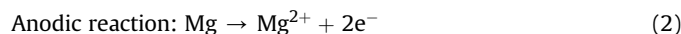


Table 5

Elemental composition (in atomic percentage) of the corrosion product in Mg-0.41 and Mg-1.43La alloys after immersion for 2 h and 24 h in 3.5% NaCl solution, respectively.

Sample	Mg (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Cl (at.%)
Mg-0.41Dy				
2h of immersion	22.16	65.35	12.11	0.38
24h of immersion	21.46	65.08	11.00	1.14
Mg-1.43La				
2h of immersion	20.36	65.80	13.57	—
24h of immersion	23.62	65.74	9.78	0.86

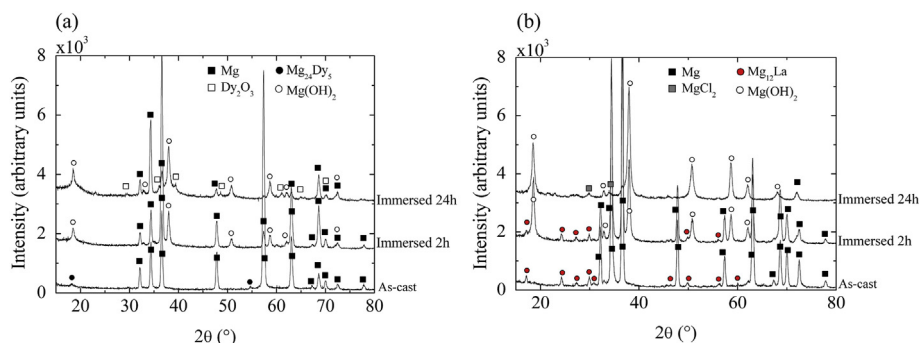
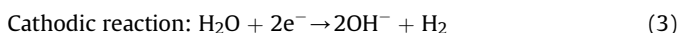


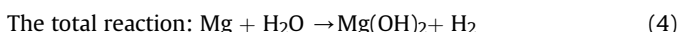
Fig. 11. XRD patterns of as-cast and immersed samples of: a) Mg-0.41Dy and b) Mg-1.43La alloys.

Table 6
Specific physicochemical properties of the RE elements used in the present work [53].

RE element	Atomic number	Atomic mass (g/mol)	Electron configuration	Electronegativity	Density (g/cm ³)
La	57	138.9	[Xe]5d ¹ 6s ²	1.17	6.14
Ce	58	140.12	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.21	7
Nd	60	144.24	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1.19	7
Gd	64	157.25	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1.2	7.9
Dy	66	162.93	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	1.21	8.55

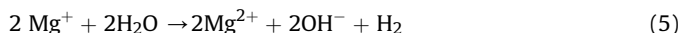


The corrosion reaction leads to the formation of Mg(OH)₂ accompanied by hydrogen evolution:



It was expected that Mg alloys containing RE elements will have similar corrosion behaviour; however, the electrochemical measurements plotted in Figs. 2 and 3 show clearly that the present Mg-0.3Ce, Mg-0.41Dy, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys exhibit relative different rate response of the cathodic kinetics and different corrosion mechanism as well. The corrosion rate of binary Mg–Y and Mg–Nd alloys in a similar 0.1 M NaCl solution (pH ~6.1) was also found totally different [30,47]. The present results indicate that the Mg-0.41Dy alloy has the better corrosion resistance (5.58 Ohm.cm²) and the Mg-1.43La alloy the lower one (2.89 Ohm.cm²). It is interesting to note that for the Mg-0.41Dy alloy a more noble (i.e. E_{corr} shift toward 0 value) was found compared with several Mg-based alloys such as Mg–Al–Mn [48], AZ31 [9,49], AZ91 [11] and pure Mg [50] immersed in 3.5% NaCl solution.

The electrochemical investigations demonstrated that the present Mg–RE alloys exhibit three different corrosion mechanisms. 1) The presence of only two capacitive loops in the Mg-0.41Dy alloy corresponds to uniform corrosion mechanism, i.e. the alloy surface was completely covered by the corrosion product film. This is confirmed by the very good corrosion surface of the Mg-0.41Dy alloy even after immersion for 24 h in 3.5% NaCl solution (Figs. 5 and 6), except maybe the presence of few mushrooms like shaped precipitations (Fig. 8). However, these agglomerations do not cause pitting corrosion since no induction loop was seen in the Nyquist plot of the alloy. 2) The second corrosion mechanism is characterized by the addition of the inductive loop in the Nyquist plot in the case of Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd alloys. It indicates a heterogeneous corrosion mechanism [27]. The similarity in the shapes of the Nyquist plots for Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd alloys suggest that the Ce, Gd and Nd elements have no effect on the mechanism of the formation but affect considerably the properties of corrosion products. As shown in Table 3, the corrosion resistance of the protective product R_f was estimated at 2749 Ω cm² in the Mg-0.3Ce alloy and decrease to 1993 and 769.9 Ω cm² in Mg-0.63Gd and Mg-1.44Nd alloys, respectively. In addition, the decrease of the inductance value with respect to Ce (15876 H cm⁻²), Gd (10228 H cm⁻²) and Nd (5586 H cm⁻²) indicated that Nd suffer more from the pitting corrosion than Ce and Gd. 3) The third corrosion mechanism is shown in the Mg-1.43La alloys where the alloy exhibits two inductive loops indicating severe corrosion attacks (as shown by the morphology in Figs. 5, 6 and 8) or micro-galvanic corrosion. The presence of two inductive loops was already reported for Mg-based alloys [29,51]. The presence of the second inductive loop is caused by the extra Mg dissolution due to the reaction of Mg⁺ with H₂O in the non-protective area of the surface following the non-Faraday process [29,51]:



The release of hydroxide ions (OH⁻) leads to the highest increase in pH value of the Mg-1.43La alloy compared to the Mg-0.41Dy as reported for Figs. 7 and 8.

The result of EIS is in good agreement with the polarization curve analyses. It can be seen that the Mg-0.41Dy alloy exhibits the higher R_f value (3568 Ω cm²) and Mg-1.43La alloy the lower value (429.1 Ω cm²). The R_f values of different Mg–RE alloys shown in Table 3 that the corrosion product formed at the surface of Mg-0.41Dy alloy has a better capacity to protect the alloy against metal dissolution. It was found that among the RE (Y, Nd Gd and Dy) metals, the Dy metal exhibits the best corrosion resistance in 0.1 mol/L NaCl solution [52].

The difference in the corrosion mechanism in the present Mg–RE alloys is strongly related to two major factors. The first factor is the effect of the specific RE elements added in the Mg matrix. The second one is the specific microstructure of the alloys, i.e. the presence of second phase, grain size.

4.1. Effect of specific RE alloying element

The rare earth elements are usually divided into two subgroups: the cerium subgroup which includes La, Ce, Nd, Pm, Sm and Eu and the yttrium subgroup which contain the remaining RE elements such as Gd and Dy [53]. This subdivision is based on the differences and similarities in the properties of the different RE elements. The change in the physicochemical properties between the different RE elements is observed with a successive increase of the RE metal atomic number and it is more related to the electron configuration of each specific element [53]. Table 6 summarized some specific features of the RE elements used in the present study. It was reported that the RE elements could show similar chemical properties when the energy levels of the 4f and 5d in the atoms are close [53]. Based on that, Table 6 shows that the Ce, Dy, Gd, Nd elements exhibit different properties. For example, among the used RE elements, La is considered the only transition metal as demonstrated by the configuration of the outer electronic shells (5d¹6s²) and the Dy element is the most stable as shown by the complete filled 4f shell. The electronegativity values of the RE elements were close to the electronegativity of Mg (1.2) [53]. However, La presents the highest electronegativity difference which suggests that the formed compounds between Mg and La are more stable than the other RE elements.

The density of RE elements is an important physical characteristic for the formed Mg–RE alloys. Table 6 shows that the density of the present RE elements increases with the increasing atomic number. Interestingly the corrosion resistance was found to increase with increasing atomic number of RE elements, except for Ce element showing higher corrosion resistance than Gd and Nd elements. This anomaly could be attributed to the difference in the microstructures between the alloys as shown in Fig. 1, which leads us to discuss the second factor.

4.2. Effect of the microstructure on the corrosion behaviour

Contrary to the other binary alloys, the Mg-0.3Ce alloy has the smallest grain size ($\sim 70 \mu\text{m}$). It was reported that the grain boundaries can act as barriers for corrosion in Mg-based alloys [54]. Theoretically, a microstructure with small grain size involves a high number of grain boundaries which result in more improvement of the corrosion resistance in case of the Mg-0.3Ce alloy. On the other hand, the diversity of the second phase (Mg_{12}Nd , $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ and Mg_{24}Nd) is the reason of the poor corrosion of the Mg-1.44Nd alloy compare to the Mg-0.3Ce and Mg-0.63Gd (the group with the same corrosion mechanism) by providing more cathodic phases and causing more dissolution of the Mg matrix.

Dy and Gd are more distributed into the Mg matrix since their solubility in the Mg matrix, 25.23% and 23.49%, respectively are much higher than that of Ce (0.23%), Nd (3.6%) or La (0.74%) [55]. Therefore it is expected that the potential difference between the Mg matrix and the second phase will be small which will reduce the microgalvanic corrosion.

It is important to note, that the present Mg-RE alloys were used in the as-cast condition where the resulted microstructures were rather irregular (Fig. 1). The $\text{Mg}_{41}\text{Dy}_2$ phase is considered meta-stable since the Mg–Dy phase diagram [56] shows that the Mg-0.41Dy alloys is (0.41% of Dy) is a solid solution. It is expected that the metastable phase will have less effect against corrosion than the stable one such as Mg_{12}La phase in case of the Mg-1.43La alloy. Besides, the results of the micro-capillary electrochemical cell method on Mg_{12}Ce , Mg_3Nd and Mg_{12}La second phases show that

the Mg_{12}La phase is the less inert compared to the other second phases [30].

The amounts of second phases in the microstructure have a great influence on corrosion behaviour. Fig. 1 demonstrated that Mg-1.43La alloy exhibits a high fraction of second phase (40%) and the Mg-0.41Dy alloy the lower one (0.4%). It was reported that the corrosion resistance decreases with the increasing amount of Y in binary Mg–Y alloy due to the increase of volume fraction of the intermetallic Mg_{24}Y_5 phase [47]. Also, the XRD patterns (Fig. 10) and SEM micrograph (Fig. 7a) show the presence of the Mg_{12}La phase in Mg-1.43La alloy even after 2h of immersion. Obviously, the immersion for 2 h causes the dissolution of the Mg_{12}La phase as shown by the decrease of their volume fraction which suggests that this phase is preferentially corroded than the Mg matrix by acting as the anodic phase.

It is well established that the second phases are nobler than the Mg matrix and act as a cathodic phase in the corrosion process of traditional Mg-based alloys such as AZ91 (Mg–9Al–1Zn, wt%) alloy which explains the acceleration of the dissolution of the Mg matrix and the corrosion rate of Mg-based alloys [36]. However, because RE elements are more active than Mg, it was demonstrated recently that the second phases in Mg-RE based alloys preferentially dissolved at the initial corrosion stage by acting as micro-anodes, which is completely different from the role of second phases in traditional Mg-based alloys [57–59].

For more comparison, the morphology of the corrosion product in the cross-sections of Mg-0.41Dy and Mg-1.43La alloys after 24h of immersion in 3.5% NaCl solution are presented by the SEM

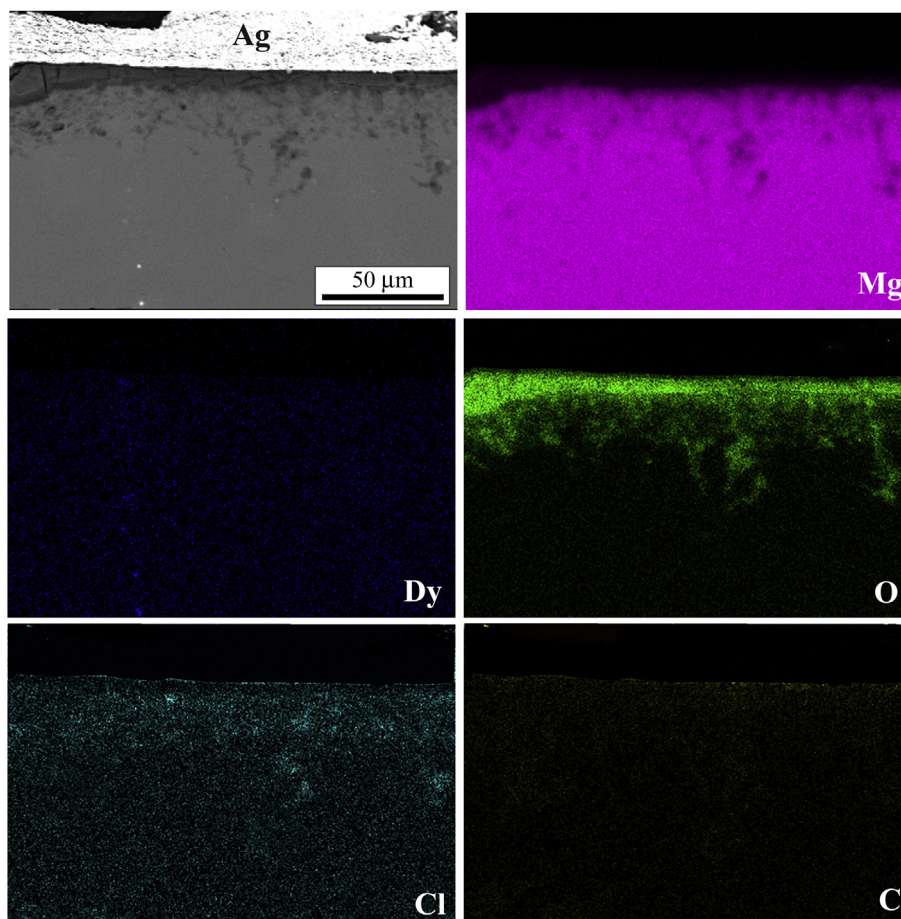


Fig. 12. SEM images and chemical element mapping of the cross-sections of Mg-0.41Dy alloy after 24h of immersion in 3.5% NaCl solution.

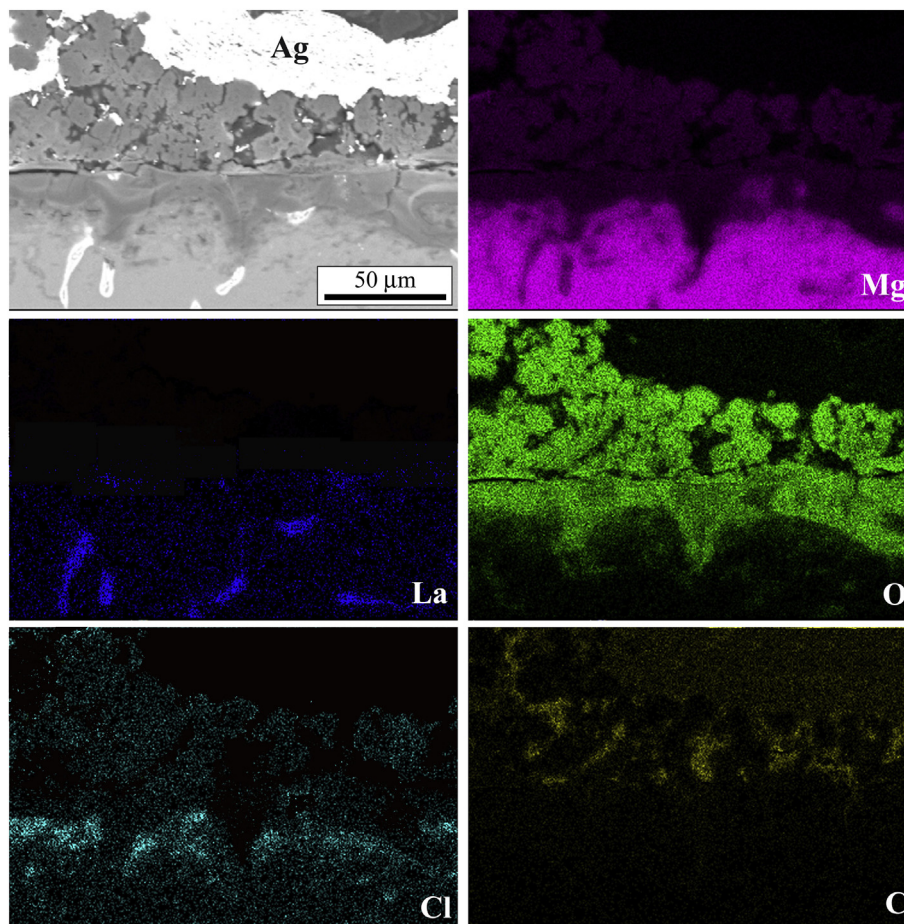


Fig. 13. SEM images and chemical element mapping of the cross-sections of Mg-1.43La alloy after 24h of immersion in 3.5% NaCl solution.

images and chemical element mapping in Figs. 12 and 13, respectively. The Mg-0.41Dy exhibits very good corrosion protection with a uniform and flat surface. No pitting and located corrosion were detected in the cross-section of the sample. Meanwhile, some crack could be noticed on the corrosion product. The depth of corrosion product in Mg-0.41Dy alloy was measured to be around 7 μm . The elemental maps on the cross-section of the Mg-0.41Dy alloy shown in Fig. 8 demonstrated that the chemical composition of the corrosion layer consists mostly of both hydroxides $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and/or magnesium oxides MgO .

In contrast, it can be observed in Fig. 13 that two distinguish corrosion layers are formed on the surface of the Mg-1.43La alloy which is consistent with the higher corrosion rate found by electrochemical tests. The outer corrosion layer ($\sim 38 \mu\text{m}$ of thickness) is non-uniform and porous with high amounts of O, Mg, and C elements. Meanwhile, the chemical element mapping demonstrated that besides the presence of Mg and O elements the compact inner corrosion layer (with 20 μm of thickness) contain also Cl elements. It can be noticed that the inner corrosion layer exhibits small cracks compared the outer corrosion layer and localized corrosion around Mg_{12}La phase. It can be observed that the front of the corrosion attack is consuming the lamellar Mg_{12}La phase. The occurrence of localized corrosion and the presence of Cl in the corrosion product facilitate the penetration of the solution into the underneath of the Mg metal and then cause the propagation of the pitting corrosion.

The actual result is in very good agreement with the recent proposed pitting corrosion mechanism in Mg-RE alloys [58]. It was reported that corrosion pitting involved three stages. Firstly, the

anodic phase dissolved followed by the corrosion of the Mg matrix and then the pitting corrosion appeared along with the depth of the dissolved phases [58].

Furthermore, the corrosion products formed on the surfaces of the Mg-0.41Dy and Mg-1.43 alloy are quite different. The XRD patterns demonstrated that the surface of Mg-0.41Dy is covered by the Dy_2O_3 oxide; contrary to the Mg-1.43 alloy (Fig. 11). The enthalpy of formation of oxide Dy_2O_3 , $\Delta H_f = -1869 \text{ kJ/mol}$, suggest that this oxide is chemically more stable than the La_2O_3 oxide with the value of $\Delta H_f = -1791 \text{ kJ/mol}$ [60]. Instead of that, the surface of Mg-1.43La shows the presence of MgCl_2 phase. The presence of Cl ions in the solution accelerates the dissolution of the protective film by penetrating in the micro-pores and transforming the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ into more soluble MgCl_2 [61] which cause accumulation of massive corrosion as demonstrated by the Photography of the Mg-1.43La alloy (Fig. 5c) and the occurrence of second inductance loop in the Nyquist plot (Fig. 3).

Taking into account that the penetration depth of X-ray in SEM is around 20–40 μm with a huge accelerated volume (depending on the acceleration voltage) while the XPS investigations (shown in Fig. 11) which will only give information of the very first 3–5 nm of the surface, information from both methods might be different. This leads to the conclusion that the Dy_2O_3 phase should be formed in the inner layer of the corrosion product since the outer layer (3–5 nm) for both alloys was composed mainly of MgCO_3 and $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$. It is to be noted that etching of the sample surface in XPS by Ar ions for 120 s removed only about 12–16 nm from the surface of the alloy. However, the XPS measurement of both alloys without

etching (not shown here) present similar concentration of Mg, O and Cl, expect an increase of C concentration before etching due to the surface contamination by the CO₂ adsorption from the environment.

Hence, the present results would offer some useful information for a better understanding of the corrosion behaviour of Mg-RE alloys concerning the RE alloying addition to develop a new generation of Mg-based alloys with excellent corrosion resistance and therefore extend their use in a variety of applications.

5. Conclusions

- The corrosion behaviour of Mg-0.41Dy, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd, Mg-1.44Nd and Mg-1.43La alloys in 3.5% NaCl solution was evaluated by electrochemical tests and morphological observations.
- The corrosion resistance of Mg-RE alloys increases with RE alloying elements in the following order: Mg-1.43La, Mg-1.44Nd, Mg-0.3Ce, Mg-0.63Gd and Mg-0.41Dy.
- A complete protective layer covers the Mg-0.41Dy alloy surface which indicates uniform corrosion mechanism. A partially protective film covers the surface of Mg-0.3Ce; Mg-1.44Nd and Mg-0.63Gd alloys caused a non-uniform corrosion mechanism. The Mg-1.43La alloy exhibits micro-galvanic corrosion mechanism caused by the pitting corrosion.
- The formation of the Dy₂O₃ oxide prevents the Mg-0.41Dy alloy from pitting corrosion and lead to an excellent corrosion surface even after 24 h of immersion. Meanwhile, the high volume fraction of the Mg₁₂La phase and the size of its dendritic-shaped are responsible for the severe corrosion of Mg-1.43La alloy.
- The Mg₁₂La second phase acts as micro-anode during the corrosion of the Mg-1.43La alloy.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also forms part of an ongoing study.

Funding sources

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Declaration of competing interest

None.

CRediT authorship contribution statement

Hiba Azzeddine: Conceptualization, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Abdelkader Hanna:** Investigation. **Achour Dakhouch:** Investigation. **Lycine Rabahi:** Investigation. **Nico Scharnagl:** Investigation, Methodology, Visualization. **Milan Dopita:** Investigation. **François Brisset:** Methodology. **Anne-Laure Helbert:** Writing - original draft. **Thierry Baudin:** Writing - original draft.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Talal Al-Samman; Institute für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH), Aachen, Germany, for supplying the Mg-RE alloys. This work was supported by the PRFU national project under Grant Agreement No.

B00L02UN280120180005. M.D. acknowledges the financial support from the project NanoCent - Nanomaterials Centre for Advanced Applications, Project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000485, financed by ERDF.

References

- [1] J. Hirsch, T. Al-Samman, Superior light metals by texture engineering: optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications, *Acta Mater.* 61 (2013) 818–843, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.044>.
- [2] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson, Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Prog. Mater. Sci.* 89 (2017) 92–193, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [3] A. Atrens, S. Johnston, Z. Shi, M.S. Dargusch, Viewpoint - understanding Mg corrosion in the body for biodegradable medical implants, *Scripta Mater.* 154 (2018) 92–100, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.05.021>.
- [4] R. Udhayan, D.P. Bhatt, On the corrosion behaviour of magnesium and its alloys using electrochemical techniques, *J. Power Sources* 63 (1996) 103–107, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02456-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02456-1).
- [5] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M.S. Dargusch, Review of recent developments in the field of magnesium corrosion, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 400–453, <https://doi.org/10.1002/adem.201400434>.
- [6] G. Song, A. Atrens, Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 837–858, <https://doi.org/10.1002/adem.200310405>.
- [7] T.B. Abbott, Magnesium: industrial and research developments over the last 15 years, *Corrosion* 71 (2015) 120–127, <https://doi.org/10.5006/1474>.
- [8] K.C. Tekin, U. Malayoglu, S. Shrestha, Electrochemical behavior of plasma electrolytic oxide coatings on rare earth element containing Mg alloys, *Surf. Coating. Technol.* 236 (2013) 540–549, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.051>.
- [9] D. Zhang, Y. Gou, Y. Liu, X. Guo, A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31 magnesium alloy, *Surf. Coating. Technol.* 236 (2013) 52–57, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.059>.
- [10] S. Jafari, R.K. Singh, Raman, In-vitro biodegradation and corrosion-assisted cracking of a coated magnesium alloy in modified-simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl.* 78 (2017) 278–287, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.079>.
- [11] B. Han, D. Gu, Q. He, X. Zhang, G. Peng, C. Yang, Fabrication of a novel Mg-RE (Nd,Ce) intermetallic compound coating by molten salt diffusion and its effect on corrosion resistance of magnesium alloys, *J. Rare Earths* 34 (2016) 731–735, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60084-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60084-4).
- [12] R.F. Zhang, S.F. Zhang, Formation of micro-arc oxidation coatings on AZ91HP magnesium alloys, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 2820–2825, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.009>.
- [13] J. Liang, P.B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3842–3850, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.004>.
- [14] C. Blawert, S.P. Sah, N. Scharnagl, M.B. Kannan, 8 - plasma electrolytic oxidation/micro-arc oxidation of magnesium and its alloys, in: T.S.N.S. Narayanan, I.-S. Park, M.-H. Lee (Eds.), *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 193–234.
- [15] J.H. Gao, S.K. Guan, Z.W. Ren, Y.F. Sun, S.J. Zhu, B. Wang, Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg–Zn–Ca alloy in simulated body fluid, *Mater. Lett.* 65 (2011) 691–693, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.015>.
- [16] B.R. Sunil, A.A. Kumar, T.S. Sampath Kumar, U. Chakkingal, Role of biomineralization on the degradation of fine grained AZ31 magnesium alloy processed by groove pressing, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 1607–1615, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.095>.
- [17] H. Torbati-Sarrafi, S.A. Torbati-Sarrafi, A. Poursaei, T.G. Langdon, Electrochemical behavior of a magnesium ZK60 alloy processed by high-pressure torsion, *Corrosion Sci.* 154 (2019) 90–100, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.006>.
- [18] D. Ahmadkhanliha, M. Fedel, M. Heydarzadeh Sohi, F. Deflorian, Corrosion behavior of severely plastic deformed magnesium based alloys: a review, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 53 (2017) 439–448, <https://doi.org/10.3103/S1068375517050039>.
- [19] H. Wang, Y. Estrin, H. Fu, G. Song, Z. Zúberová, The effect of pre-processing and grain structure on the bio-corrosion and fatigue resistance of magnesium alloy AZ31, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 967–972, <https://doi.org/10.1002/adem.200700200>.
- [20] Y.-J. Feng, L. Wei, X.-B. Chen, M.-C. Li, Y.-F. Cheng, Q. Li, Unexpected cathodic role of Mg₄₁Sm₅ phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg–Sm–Zn–Zr alloy in NaCl solution, *Corrosion Sci.* (2019) 108133, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108133>.
- [21] J. Meng, W. Sun, Z. Tian, X. Qiu, D. Zhang, 2 - corrosion performance of magnesium (Mg) alloys containing rare-earth (RE) elements, in: G.-L. Song (Ed.), *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, Woodhead Publishing, 2013,

- pp. 38–60.
- [22] Y. Huang, W. Gan, K.U. Kainer, N. Hort, Role of multi-microalloying by rare earth elements in ductilization of magnesium alloys, *J. Magnesium Alloys* 2 (2014) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2014.01.005>.
 - [23] A. Bobby, A. Srinivasan, U.T.S. Pillai, B.C. Pai, Mechanical characterization and corrosion behavior of newly designed Sn and Y added AZ91 alloy, *Mater. Des.* 88 (2015) 871–879, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.010>.
 - [24] D. Liu, D. Yang, X. Li, S. Hu, Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: a review, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 1538–1549, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.08.003>.
 - [25] E. Willbold, X. Gu, D. Albert, K. Kalla, K. Bobe, M. Brauneis, C. Janning, J. Nellesen, W. Czayka, W. Tillmann, Y. Zheng, F. Witte, Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium, *Acta Biomater.* 11 (2015) 554–562, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.041>.
 - [26] 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 Sci.* 51 (2009) 1334–1343, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.018>.
 - [27] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, A. Atrens, Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-RE alloys: RE=Ce, La, Nd, Y, Gd, *Corrosion Sci.* 76 (2013) 98–118, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.032>.
 - [28] J. Chang, X. Guo, S. He, P. Fu, L. Peng, W. Ding, Investigation of the corrosion for Mg-xGd-3Y-0.4Zr (x=6,8,10,12wt%) alloys in a peak-aged condition, *Corrosion Sci.* 50 (2008) 166–177, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.003>.
 - [29] 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 (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 2934–2942, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.035>.
 - [30] N. Birbilis, M.A. Easton, A.D. Sudholz, S.M. Zhu, M.A. Gibson, On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys, *Corrosion Sci.* 51 (2009) 683–689, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.012>.
 - [31] D. Elfiad, Y.I. Bourezg, H. Azzeddine, D. Bradai, Investigation of texture, microstructure, and mechanical properties of a magnesium-lanthanum alloy after thermo-mechanical processing, *Int. J. Mater. Res.* 107 (2016) 315–323, <https://doi.org/10.13139/146.111347>.
 - [32] J.-W. Chang, X.-W. Guo, P.-H. Fu, L.-M. Peng, W.-J. Ding, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt.%) alloy, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3160–3167, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.069>.
 - [33] M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, F. Bellucci, Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging, *Electrochim. Acta* 166 (2015) 372–384, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.050>.
 - [34] D.-J. Lin, F.-Y. Hung, M.-L. Yeh, H.-P. Lee, T.-S. Lui, Development of a novel micro-textured surface using duplex surface modification for biomedical Mg alloy applications, *Mater. Lett.* 206 (2017) 9–12, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.047>.
 - [35] F.H. Cao, V.H. Len, Z. Zhang, J.Q. Zhang, Corrosion behavior of magnesium and its alloy in NaCl solution, *Russ. J. Electrochem.* 43 (2007) 837–843, <https://doi.org/10.1134/S1023193507070142>.
 - [36] Y.-I. Cheng, T.-w. Qin, H.-m. Wang, Z. Zhang, Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 19 (2009) 517–524, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60305-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60305-2).
 - [37] G. Baril, N. Pèbère, The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Sci.* 43 (2001) 471–484, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00095-0).
 - [38] G.-L. Song, Z. Xu, Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, *Corrosion Sci.* 63 (2012) 100–112, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.019>.
 - [39] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, E.-H. Han, Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 1039–1045, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.026>.
 - [40] A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study, *Electrochim. Acta* 121 (2014) 394–406, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.124>.
 - [41] S. Mohajernia, S. Hejazi, A. Eslami, M. Saremi, Modified nanostructured hydroxyapatite coating to control the degradation of magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid, *Surf. Coating. Technol.* 263 (2015) 54–60, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.059>.
 - [42] L. Gao, C. Zhang, M. Zhang, X. Huang, N. Sheng, The corrosion of a novel Mg-11Li-3Al-0.5RE alloy in alkaline NaCl solution, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 285–289, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.080>.
 - [43] S. Leleu, B. Rives, N. Causse, N. Pèbère, Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na₂SO₄ solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy, *J. Magnesium Alloys* 7 (2019) 47–57, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.12.002>.
 - [44] F. Liu, Y.-w. Song, D.-y. Shan, E.-h. Han, Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated acid rain solution, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 20 (2010) s638–s642, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60553-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60553-5).
 - [45] Y. Song, E.-H. Han, K. Dong, D. Shan, C.D. Yim, B.S. You, Study of the corrosion product films formed on the surface of Mg-xZn alloys in NaCl solution, *Corrosion Sci.* 88 (2014) 215–225, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.034>.
 - [46] G.L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mater.* 1 (1999) 11–33, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(199909\)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N).
 - [47] A.D. Sudholz, K. Gusieva, X.B. Chen, B.C. Muddle, M.A. Gibson, N. Birbilis, Electrochemical behaviour and corrosion of Mg-Y alloys, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 2277–2282, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.010>.
 - [48] J. Yang, J. Peng, E.A. Nyberg, F.-s. Pan, Effect of Ca addition on the corrosion behavior of Mg-Al-Mn alloy, *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 92–100, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.283>.
 - [49] W.T. Huo, W. Zhang, J.W. Lu, Y.S. Zhang, Simultaneously enhanced strength and corrosion resistance of Mg-3Al-1Zn alloy sheets with nano-grained surface layer produced by sliding friction treatment, *J. Alloys Compd.* 720 (2017) 324–331, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.258>.
 - [50] I.B. Singh, M. Singh, S. Das, A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution, *J. Magnesium Alloys* 3 (2015) 142–148, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2015.02.004>.
 - [51] J. Li, Q. Jiang, H. Sun, Y. Li, Effect of heat treatment on corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in 3.5wt.% sodium chloride solution, *Corrosion Sci.* 111 (2016) 288–301, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.019>.
 - [52] X. Zhao, L.-I. Shi, J. Xu, A comparison of corrosion behavior in saline environment: rare earth metals (Y, Nd, Gd, Dy) for alloying of biodegradable magnesium alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 781–787, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.05.017>.
 - [53] L.L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties*, Taylor & Francis, 2003.
 - [54] N.N. Aung, W. Zhou, Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy, *Corrosion Sci.* 52 (2010) 589–594, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018>.
 - [55] K. Gusieva, C.H.J. Davies, J.R. Scully, N. Birbilis, Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying, *Int. Mater. Rev.* 60 (2015) 169–194, <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000046>.
 - [56] L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals*, Taylor and Francis, 2003.
 - [57] J. Liu, Y. Song, J. Chen, P. Chen, D. Shan, E.-H. Han, The special role of anodic second phases in the micro-galvanic corrosion of EW75 Mg alloy, *Electrochim. Acta* 189 (2016) 190–195, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.075>.
 - [58] Y. Song, D. Shan, E.-H. Han, Pitting corrosion of a rare earth Mg alloy GW93, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 954–960, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.01.014>.
 - [59] C. Cai, R. Song, L. Wang, J. Li, Effect of anodic T phase on surface micro-galvanic corrosion of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd alloys, *Appl. Surf. Sci.* 462 (2018) 243–254, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.107>.
 - [60] R.J.M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V.S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 43 (2014), 013101, <https://doi.org/10.1063/1.4825256>.
 - [61] H. Altun, S. Sen, Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy, *Mater. Des.* 25 (2004) 637–643, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.02.002>.



On the corrosion behaviour of as-cast and heat-treated Mg-RE alloys in 0.9% NaCl solution

Abdelkader HANNA¹, Lyacine RABAH^{2,3}, Mohamed Amine SOUALILI³, Achour DAKHOUCHE⁴, Djamel BRADAI⁵, and Hiba AZZEDDINE^{1,*}

¹ Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria

² Laboratoire de Physique Théorique, Faculté de Physique, USTHB, BP 32, El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Alger, Algeria

³ Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga, Algiers, 16014, Algeria

⁴ Inorganic Materials Laboratory, Department of chemistry, Faculty of Sciences, University of Mohamed Boudiaf, M'sila, 28000, Algeria

⁵ Faculty of Physics, University of Sciences and Technology HouariBoumedienne, BP 32 El Alia Bab Ezzouar, Algiers, Algeria

*Corresponding author e-mail: hiba.azzeddine@univ-msila.dz

Received date:

25 September 2019

Revised date:

22 December 2019

Accepted date:

9 January 2020

Keywords:

Corrosion resistance

Heat treatment

Magnesium alloy

NaCl solution

Rare earth

Abstract

The microstructure and corrosion behaviour of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce (wt.%) alloys in 0.9% NaCl (wt.%) solution were investigated using electrochemical tests, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy, combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The as-cast microstructure of both alloys revealed the presence of second phases. Heat treatment at 535°C for 6 h led to a more uniform distribution of the second phases in Mg-1.44Nd alloy and their dissolution along the grains boundaries in the Mg-1.43Ce alloy. As a result, the corrosion resistance was improved in the heat-treated alloys. Accordingly, the corrosion resistance values for the heat-treated alloys were much higher than those of the as-cast alloys, indicating that the heat-treated alloys were less susceptible to the corrosion. Also, the heat-treated Mg-1.43Ce alloy seems to have very good corrosion resistance ($26890 \Omega \text{ cm}^2$) compared to the Mg-1.44Nd alloy ($6156 \Omega \text{ cm}^2$) by preventing pitting corrosion along the grains boundaries. The corrosion product was made up mainly of magnesium hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and magnesium oxide MgO and more uniform corrosion morphology were found in the heat-treated alloys.

1. Introduction

The low density ($\rho \sim 1.74 \text{ g cm}^{-3}$) and high specific strength ($123\text{-}144 \text{ MPa g cm}^{-3}$) of magnesium-based alloys make them excellent candidates for lightweight structural applications such as the automotive and aerospace industries [1,2]. Moreover, Mg-based alloys are receiving increasing attention as potential biodegradable implant materials in biomedical applications, thanks to their biodegradability [3]. However, these alloys generally suffer from poor corrosion resistance in aqueous environments, and their degradation occurs faster than expected in different environments which limited their use in a variety of applications [4-6]. The presence of impurities and the inhomogeneous distribution of second phases are the main causes of galvanic corrosion and thereby of poor corrosion resistance [3]. Therefore, challenging analyses must be conducted to optimise the distribution of second phases to obtain uniform corrosion in Mg-based alloys. Thermo-mechanical processing and/or alloying elements have proven their effectiveness in modifying the microstructure by decreasing grain size as well as changing the distribution of second phases [7-15]. For example, high-pressure torsion (HPT)

processing leads to uniform corrosion compared to localised corrosion, as occurs in as-cast pure Mg [9]. However, some contradictory findings have been reported for pure Mg and AZ91 alloys after grain refinement by severe plastic deformation (SPD), where the as-cast samples exhibits a higher corrosion resistance than the deformed ones in 3.5 wt% NaCl solution [16,17]. Theoretically, decreasing the grain size involves increasing the number of grain boundaries and it is known that grain boundaries are more corrosion active than the bulk, which could explain the lower corrosion resistance in the deformed samples. Recently, it has been suggested that the crystallographic orientation of grains may be responsible for the changes in corrosion behaviour in deformed Mg-based alloys [18-20].

It has been reported that rare earth (RE) elements have a beneficial effect on the corrosion resistance of Mg-based alloys, mainly owing to the formation of intermetallic compounds with impurities during the melting process [21] or the passivation cathode effect of the second phases [22]. Moreover, the presence of the RE element in the corrosion product film considerably improves the corrosion resistance of the Mg-based alloys [23].

The corrosion resistance of forged Mg-6.7Zn-1.3Y-0.6Zr alloy (wt%) was improved by the solution treatment at 300°C for 1 h and 400°C for 2 h, mainly owing to the dissolution of MgZn₂ precipitates [24]. Contradictory reports indicate that the presence of the second phase considerably increases the corrosion rate of Mg-based alloys [25,26]. The temperature and the duration of annealing treatment conditions lead to different microstructural changes, such as to the composition, size, shape, distribution and volume fraction of the second phases, thereby having a larger influence on the corrosion behaviour of Mg-based alloys [25-28].

The effect of heat treatments on the corrosion resistance of Mg-based alloys is still not fully understood. Accordingly, the aim of the present study is to investigate the effect of heat treatment at 535 °C for 6 h on the microstructure and corrosion behaviour of two as-cast binary Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce (wt%) alloys in a 0.9% NaCl (wt%) solution, using electrochemical tests, XRD, SEM and EDS.

2. Experimental Procedure

The as-cast Mg-1.44Nd (wt%) and Mg-1.43Ce (wt%) alloys were kindly supplied by colleagues from the Institut für Metallkunde und Metallphysik (IMM), Aachen, Germany. The alloys were prepared by induction melting and casting in a protective atmosphere of Ar/CO₂ gas, followed by heat treatment for 20 h at 420°C. After that, both alloys underwent a partial solution annealing in a controlled atmosphere at 535°C for 6 h. The selected temperature (535°C) and duration (6 h) were chosen in order to avoid excessive sublimation of the Mg and to insure a correct Nd and Ce solute diffusion in Mg matrix.

Scanning electron microscopy (SEM, FEG-SEM ZEISS Gemini) was used to visualise the microstructures in as-cast and heat-treated alloys and after the immersion test. Energy-dispersive spectrometry (EDS) system in backscattering (BSE) mode operated at 15 kV was performed to determine the composition of the second particles and the corrosion product.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using an X'PERT PRO MPD diffractometer operating at 40 kV and 40 mA, using Cu-K α radiation. The data were collected over a range of $2\theta = 20-90^\circ$ with a step size of 0.026° and a scan speed of $0.18^\circ/\text{sec}$.

The electrochemical tests were carried out using AUTOLAB PGSTAT302N, with a three-electrode system, platinum plate as a counter electrode, a calomel electrode (SCE) (0.24 vs. SHE) as the reference electrode and the sample as a working electrode. The samples were embedded in an epoxy resin to isolate a 0.5 cm² area and then immersed at room temperature in a 0.9% NaCl (wt%) solution. The open-circuit potential (OCP) was measured for at least 2 h for all samples. The polarisation curves were measured in the range of -2.6 to 0 V vs. SCE with a scan rate of $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Impedance measurements were performed after a steady state of 2 h using a sinusoidal potential signal with an amplitude of 10mV, in the frequency range from 10^5Hz to 10^{-2}Hz . The curves were fitted using Zview software.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the microstructures of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys, respectively. It was reported earlier that both alloys exhibit an elongated granular microstructure with a large grain size of approximately 400 μm [29]. As can be seen from Figure 1, the microstructures of as-cast and heat-treated for both alloys show the presence of different second phases. Table 1 summarises the EDS analysis (in wt%) at several positions (points 1–8) in the microstructures of the alloys. The volume fractions of the second phase are also shown in Figure 1. The solubility of Ce (0.27% at 590°C) and Nd (3.6% at 552°C) in the Mg matrix is relatively low [30]. Therefore, the formation of these particles is unavoidable during the melting and cooling of these alloys.

The heat treatment at 535°C for 6 h failed to dissolve the second phases and obtain a homogeneous microstructure. However, some differences could be noticed between the as-cast and heat-treated conditions for both alloys. The microstructure of as-cast Mg-1.44Nd alloy presents three different second phases: Mg₄₁Nd₅ (point 1), Mg₁₂Nd (point 2) and particles (point 3), with a small amount of Nd element ~17.6%. The apparent diameter of these particles is in the range of 3–8 μm .

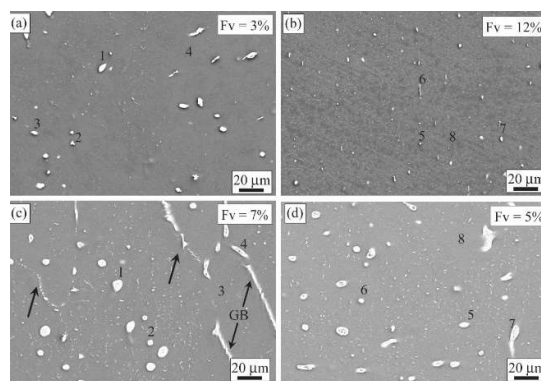


Figure 1. SEM micrographs showing the microstructure of (a) as-cast Mg-1.44Nd, (b) heat-treated Mg-1.44Nd, (c) as-cast Mg-1.43Ce, and (d) heat-treated Mg-1.43Ce alloy.

These second phases are still present even after the heat treatment, as shown in Figure 1(b) and Table 1 (points 5-7), but are very small in size (in the range of 2–4 μm).

Table 1. EDS analysis in weight percentage at several positions in the microstructures (shown in Figure 1) of the as-cast and the heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys, respectively.

Mg-1.44Nd Element (wt%)	1	2	3	4	5	6	7	8
Mg	59.36	39.11	82.38	98.95	51.34	93	78.54	96.82
Nd	40.64	60.89	17.62	1.05	48.66	7	21.46	3.18
Mg-1.43Ce Element (wt%)	1	2	3	4	5	6	7	8
Mg	70.63	84.599	99.54	85.62	70.68	81.34	70.86	99.61
Ce	29.37	15.41	0.46	14.38	29.32	18.66	29.14	0.39

The heat treatment of Mg-1.44Nd alloy seemed to cause the formation of new second phases, with white spots distributed almost uniformly in the microstructure. In fact, the volume fraction of second phases increases from 3 to 12% after heat treatment. Unfortunately, the identification of their chemical composition was not possible by EDS analysis because of their very small size. The concentration of Nd element in the matrix (point 4, 1.05%) increases after the heat treatment (point 8, 3.18%), which could be attributed to the development of these tiny particles.

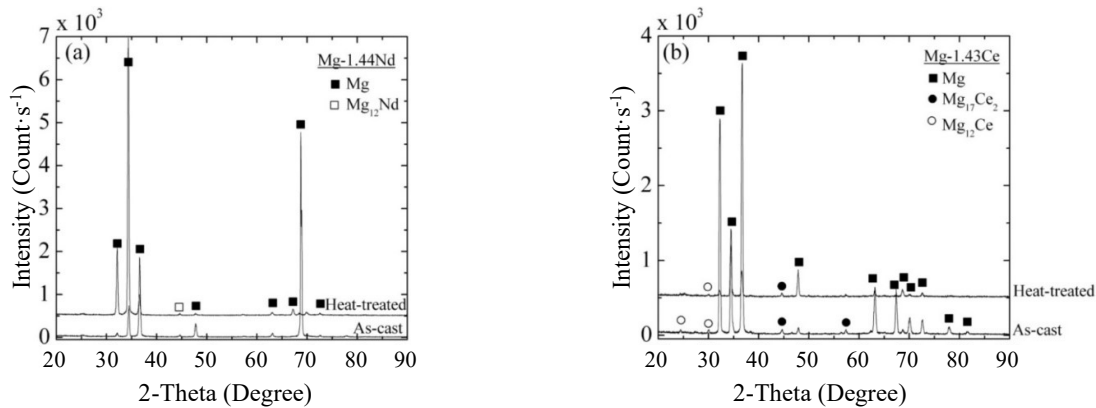
The heat treatment at 535°C for 6 h affects the microstructures of as-cast Mg-1.43Ce alloy differently. Besides the presence of several circular particles identified as $Mg_{12}Ce$ (point 1) and particles with 15% of Ce (point 2), in sizes ranging from 5 to 10 μm , and very small particles distributed within the grains, the second phases are also found in the grains boundaries, as shown by the arrow in Figure 1(c). It is interesting to note that the heat treatment of as-cast Mg-1.43Ce causes an apparent dissolution of the second phase along the grains boundaries. Nevertheless, the particles present within the grains seem to be stable and not affected by the heat treatment, as indicated by their slight decrease from 7 to 5%. On the other hand, the second $Mg_{41}Nd_5$ phase was not identified by XRD patterns, perhaps because of their small amount in the microstructure. The presence of stable particles in the Mg-1.43Ce alloy is attributed to the low solubility of Ce in the Mg matrix (0.27%) [30]. In contrast, the Nd element seems to be more distributed into the Mg

matrix since its solubility in the Mg matrix (3.6%) is much higher than that of Ce [30].

The XRD patterns of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys are shown in Figure 2. All peaks in as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd alloy belong to the Mg matrix, except the one located at $2\theta = 45^\circ$, identified as $Mg_{12}Nd$ second phase. The XRD patterns of as-cast and heat-treated Mg-1.43Ce alloy revealed the presence of $Mg_{12}Ce$ and $Mg_{17}Ce_2$ phases. It should be noted that the second $Mg_{17}Ce_2$ phase particles were not identified by EDS analysis may be due to their small size and/or volume fraction.

The XRD patterns show clearly that heat treatment has a great influence on the crystallographic orientation of the grains in both alloys. For example, the intensity of (112) peak at $2\theta = 68.87^\circ$ decreases drastically after heat treatment of the Mg-1.44Nd alloy and the (002) peak at $2\theta = 34.32^\circ$ is the highest, indicating the formation of basal texture after heating. Similar observations can be made for peaks (110) at $2\theta = 32.28^\circ$ and (101) at $2\theta = 34.45^\circ$ in the case of the Mg-1.43Ce alloy (Figure 2(b)).

Figures 3(a) and 3(b) present the potentiodynamic polarisation curves of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution, respectively. The fitted corrosion potential E_{corr} , the corrosion current density i_{corr} , β_a anodic, β_c cathodic Tafel slopes and the polarisation resistance R_p listed in Table 2 were determined by extrapolating the linear Tafel segments of the anodic and cathodic branches.

**Figure 2.** XRD patterns of as-cast and heat-treated: (a) Mg-1.44Nd and (b) Mg-1.43Ce alloys.

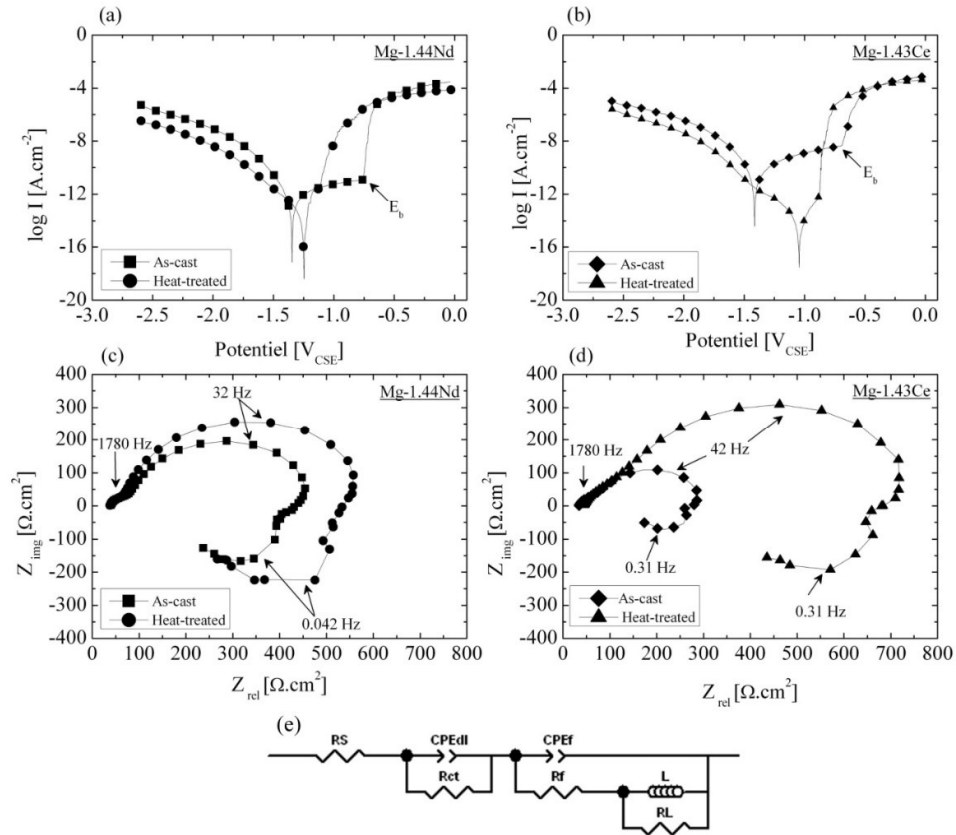
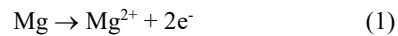


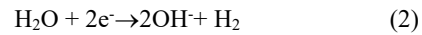
Figure 3. (a) and (b) Potentiodynamic polarization curves, (c) and (d) Nyquist plots and (e) equivalent circuit of the as-cast and the heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution.

Accordingly, the anodic branches in the polarisation curve represent the dissolution of Mg metal, while the cathodic branches represent the hydrogen evolution reaction and can be expressed by the following equations [31, 32]:

Anodic reaction:



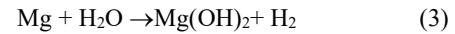
Cathodic reaction:



Thus, the corrosion reaction of Mg-based alloys in

aqueous solution leads to the formation of $Mg(OH)_2$ accompanied by hydrogen evolution:

The total reaction:



Both Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys show similar trends. The hydrogen evolution rate (cathodic part of the polarisation curve) of the heat-treated alloys is lower than that of the as-cast alloys, indicating that heat treatment can decrease the hydrogen evolution on the cathodic process.

Table 2. Fitting parameters of the potentiodynamic polarization curves of the as-cast and the heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution, respectively.

Mg-1.44Nd	E _{corr} (VSCE)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	β _a (VSCE)	β _c (VSCE)	R _p (Ω cm ²)
As-cast	-1.345	6.78	0.683	-0.112	5790
Heat-treated	-1.267	2.91	0.063	-0.179	6156
Mg-1.43Ce					
As-cast	-1.398	41.5	0.341	-0.127	970
Heat-treated	-1.039	0.86	0.099	-0.117	26890

Nevertheless, the anodic region varies depending on the conditions of the alloys. The as-cast Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys showed a similar passivation breakdown potential (E_b) at -0.75 V_{SCE}, indicating a tendency for localised corrosion such as pitting. The value of E_b for the present Mg-RE alloys is more positive compared to the other Mg-based alloys [33], which means that these alloys are less susceptible to localised corrosion. Indeed, it was demonstrated that RE elements such as Dy, Gd, Nd, and Y have a weak ability for passivation in NaCl solution [34].

Table 2 shows that heat treatment shifts the E_{corr} for both alloys towards the noble direction (more positive) and decreases the I_{corr} -values, indicating an enhanced corrosion resistance. Interestingly, the present Mg-RE alloys were found to be nobler compared with several Mg-based alloys such as pure Mg [35], AZ31 [8] and Mg-2Zn (wt%) alloy [33] in 0.9% NaCl solution.

The polarisation resistance (R_p), which is inversely proportional to the corrosion rate, can be calculated using the Stern-Geary equation [36]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}} \quad (4)$$

The R_p values for the heat-treated alloys were much higher than those of the as-cast alloy, indicating that the heat-treated alloys were less susceptible to corrosion. The present results indicate that heat treatment improves the corrosion resistance of both alloys. Also, the heat-treated Mg-1.43Ce alloy ($26890 \Omega \text{ cm}^2$) seems to have very good corrosion resistance compared to the Mg-1.44Nd alloy ($6156 \Omega \text{ cm}^2$).

It has already been reported that binary high-pressure die-cast Mg-Ce alloy samples exhibited a lower corrosion rate than binary Mg-Nd and Mg-La alloys in 0.1 M NaCl (~ 0.6 wt% NaCl) solution [37]. In fact, the corrosion behaviour of Mg-RE alloys was found to be strongly affected by the specific RE element contained in the second phase [37]. Moreover, the results of the micro-capillary electrochemical cell method on Mg₁₂Ce, Mg₃Nd and Mg₁₂La second

phases show, firstly, that these second phases are significantly more stable than Mg and, secondly, that the Mg₁₂Ce phase is the most inert compared to the other second phases [37].

Figures 3(c) and 3(d) present the Nyquist plots obtained from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution, respectively. All samples show a small capacitive loop in the high-frequency region (~ 1780 Hz), resulting from the formation of a double layer and a charge transfer reaction between the metal interface and the solution [38]. The second capacitive loop is also shown in the medium-frequency region (in the range of 32–42 Hz), which may be attributed to the formation of corrosion product film and its resistance [38]. Finally, an inductive loop is formed in the low-frequency region (~ 0.04 Hz for Mg-1.44Nd and ~ 0.31 Hz for Mg-1.43Ce alloy), resulting from the occurrence of pitting corrosion and dissolution of the protective film [38].

In the present study, the similarity in Nyquist plots for all samples demonstrated that both alloys have similar corrosion mechanisms but with different rates, as shown by the difference in the diameters of the capacitive loops. As seen from Figure 3(d), the diameter of the capacitive loop in the medium-frequency region in the heat-treated Mg-1.43Ce alloy is considerably higher compared to the as-cast one, indicating good corrosion resistance of heat-treated Mg-1.43Ce alloy. In contrast, the diameters of capacitive loops and even the inductive loop are very similar in the case of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd alloy. Apparently, heating at 535°C for 6 h slightly affects the corrosion mechanisms and rate of the Mg-1.44Nd alloy.

To further elucidate the corrosion mechanism of the studied alloys, the electrochemical equivalent circuit model proposed by Shi et al. [38] was adapted to fit the obtained Nyquist curves as presented in Figure 3(e); the corresponding fitting data are listed in Table 3, respectively.

Table 3. Electrochemical parameters obtained from the fits of the experimental EIS data of the as-cast and the heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution.

Alloys	R _s (Ω.cm ²)	CPE _{dl} (F.cm ⁻²)		R _{ct} (Ω.cm ²)	CPE _r (F.cm ⁻²)		R _r (Ω.cm ²)	L (H.cm ⁻²)	R _L (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)
		Y	n		Y	n				
<u>Mg-1.43Nd</u>										
As-cast	38.26	3.8×10 ⁻⁵	0.76	66.13	2.13×10 ⁻⁵	0.93	36.16	2707	293.2	136.58
Heat-treated	37.23	4.7×10 ⁻⁵	0.76	49.31	2.1×10 ⁻⁵	0.96	84.14	2651	381	155.46
<u>Mg-1.44Ce</u>										
As-cast	33.7	4.1×10 ⁻⁵	0.79	61.3	3.04×10 ⁻⁵	0.97	54.15	98.85	132.8	133.47
Heat-treated	44.14	4.1×10 ⁻⁵	0.73	167.7	1.58×10 ⁻⁵	0.98	137.4	312.6	359.6	311.25

In this case, R_s is the solution resistance, and CPE_{dl} and R_{ct} are constant phase elements of the electric double layer and the charge transfer resistance, respectively. CPE_f and R_f are the constant phase elements of the corrosion product film and the film resistance. A constant phase element (CPE) is defined by Y and n values and is usually used instead of the capacitance in the case of the non-homogeneity of the sample surface. L and R_L are inductance and inductance resistance, representing the dissolution of partial protective film on the surface of the alloy.

As can be seen, the resistance of charge transfers R_{ct} of the Mg-1.44Nd alloy decreases from the as-cast to the heat treatment condition (66.1 vs. 49.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). In contrast, it greatly increases in the case of the Mg-1.43Ce alloy (61.3 vs. 167.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). It has been reported that the increase in the R_{ct} value indicates a decrease in the dissolution rate of Mg metal [24].

The R_f of heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys is higher than that of as-cast alloys, showing that the corrosion product film in the heated condition has a better ability to protect the Mg metal against corrosion. The as-cast Mg-1.43Ce alloy shows the highest value $R_f = 312.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

The polarisation corrosion R_p can be mainly calculated from the equivalent circuits, as follows [13]:

$$R_p = R_s + R_{ct} + \frac{R_f R_L}{R_f + R_L} \quad (5)$$

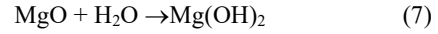
Table 3 shows that R_p increases with heat treatment and that Mg-1.43Ce exhibits the highest value (311.25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). These results are in good agreement with those from potentiodynamic polarisation curves. The XRD patterns of as-cast and heat-treated Mg-

1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys after immersion in 0.9% NaCl for 2 h are illustrated in Figure 4. XRD patterns reveal the presence of the MgCl_2 phase in the surface of both alloys. The amount of the MgCl_2 phase seems to be higher in heat-treated Mg-1.44Nd alloy, as indicated by the high intensity of the peak at $2\theta = 29.2^\circ$. MgO and Mg(OH)_2 have also been evidenced as corrosion products in Mg-based alloys immersed in aqueous solution. In fact, the corrosion product film on the Mg surface was found to consist of a thin inner MgO layer covered with Mg(OH)_2 [39].

The formation of MgO corresponds to the following equilibrium equation:



In the presence of water, the MgO oxide gradually transforms to Mg(OH)_2 , as in the following equation [40]:



Furthermore, the corrosion products morphologies with low and high magnifications and the corresponding EDS results from marked points of as-cast and heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys after immersion in 0.9% NaCl for 2 h are shown in Figure 5 and Table 4, respectively. The corrosion products for all samples are mainly composed of Mg(OH)_2 and MgO , as demonstrated in Table 4.

It can be clearly seen that as-cast Mg-1.44Nd and heat-treated Mg-1.43Ce and Mg-1.44Nd alloys are covered by a thick and irregular film of corrosion products. Some cracks can be observed on the surface of heat-treated Mg-1.44Nd alloy, as shown by the arrow in Figure 5c.

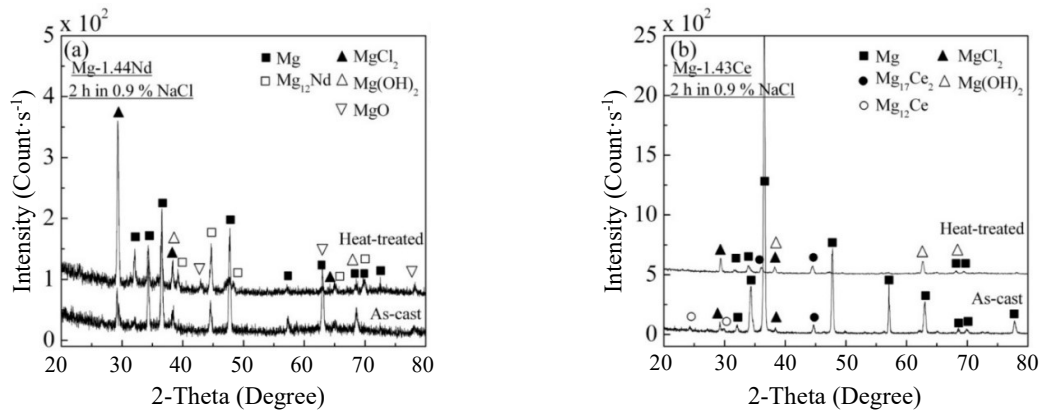


Figure 4. XRD patterns of the as-cast and the heat-treated: (a) Mg-1.44Nd and (b) Mg-1.43Ce alloys after immersion in 0.9% NaCl for 2 h.

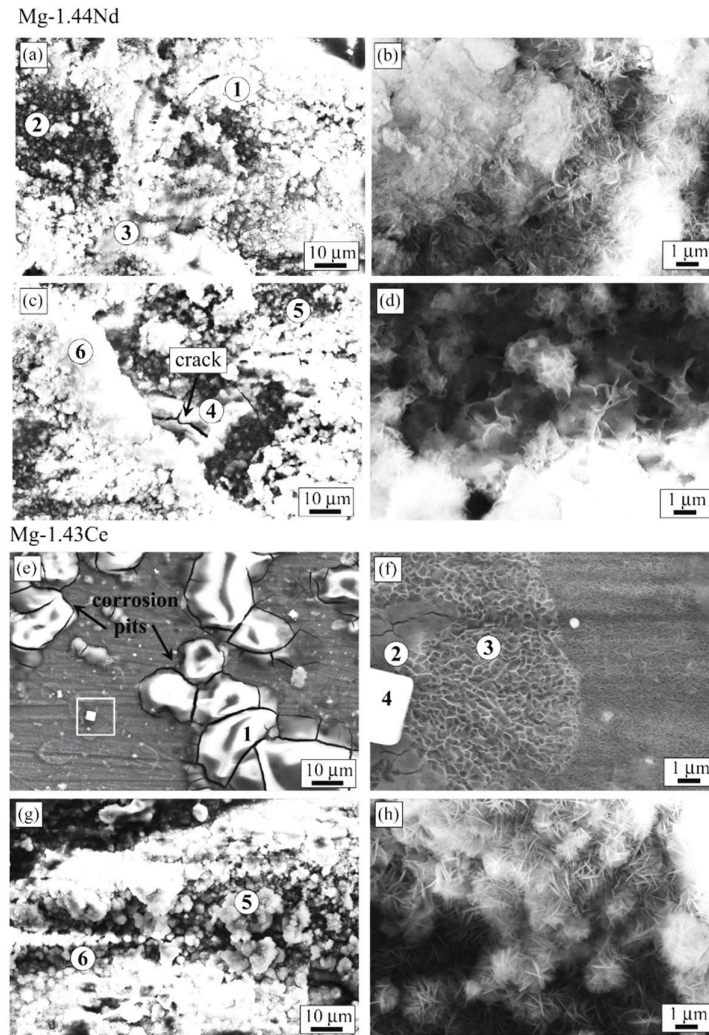


Figure 5. SEM micrographs showing corrosion products morphologies of (a) and (b) as-cast Mg-1.44Nd, (c) and (d) heat-treated Mg-1.44Nd, (e) and (f) as-cast Mg-1.43Ce and (g) and (h) heat-treated Mg-1.43Ce alloy after immersion in 0.9% NaCl for 2 h.

Table 4. EDS analysis at several positions in the surface (shown in Figure 5) of the as-cast and the heat-treated Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys after immersion in 0.9% NaCl for 2 h, respectively.

Mg-1.44Nd						
Element (wt%)	1	2	3	4	5	6
C	1.14	-	-	2.47	-	-
O	2.74	39.48	51.38	45.79	38.25	58.08
Mg	41.87	60.2	48.18	40.93	61.42	41.88
Cl	6.02	-	-	10.53	-	-
Nd	0.23	0.32	0.43	0.29	0.33	0.04
Mg-1.43Ce						
Element (wt%)	1	2	3	4	5	6
C	0.64	2.99	-	-	-	-
O	52.36	41.88	40.49	17.98	38.55	33.02
Mg	42.67	41.71	58.58	47.95	58.95	66.33
Cl	4.02	11.42	-	-	-	-
Ce	0.3	1.99	0.93	34.07	2.5	0.65

A relatively high amount of Cl (10%) is present in these cracks (point 4). At high magnification, the surface of corroded Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys shows needle-shaped aggregates, the length of which is much less in the Mg-1.43Ce alloy. Moreover, the EDS analysis of the corrosion products indicates that the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film may contain some chloride Cl ions. It is worth noting that the Cl ions were absent in the corrosion product of heat-treated Mg-1.43Ce alloy. The presence of Cl ions accelerates the dissolution of the protective film and causes the corrosion rate to increase by transforming the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ into more soluble MgCl_2 [41,42]. In fact, it was demonstrated that the influence of chloride ion concentration on the corrosion product was larger in the solution containing low chloride concentrations [42,43].

The surface of the as-cast Mg-1.43Ce alloy exhibits totally different morphology (Figure 5(e)). The surface of the sample suffers from corrosion pits, and white coloured phase that is observed at the top of the cracks and which was identified as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (point 1). The formation of corrosion pits in the as-cast Mg-1.43Ce alloy could be attributed to the presence of second phases along the grains boundaries.

Recently it was demonstrated that the role of second phases containing RE element on the pitting corrosion of Mg-RE alloys was completely different from the role of second phases in non-RE Mg-based alloys [44-46]. It is well established that the occurrence of the pitting corrosion is caused by the second phases acting as micro-cathode in traditional Mg-based alloys such as AZ91 (Mg-9Al-1Zn, wt%) alloy [13]. Because RE elements are more active than Mg, it was demonstrated that the second phases in Mg-RE based alloys preferentially dissolved at the initial corrosion stage by acting as micro-anodes [44-46]. It was found that the pitting corrosion in Mg-RE alloys involved three stages. Firstly, the anodic phase dissolved followed by the corrosion of the Mg matrix and then the pitting corrosion appeared along with the depth of the dissolved phases [45].

The high magnification of the square zone shows an interesting feature (Figure 5(f)), in which the particles are surrounded by micro-cracks (point 2) and two distinct morphologies of needle-shaped clusters. The needle-like aggregates are longer and thinner (~400 nm) in the vicinity of the Ce particle and their morphology seems to change with increasing distance from the Ce particle. Far from the Ce particle (~7 μm), these aggregates decrease in size to ~100 nm and seem to be denser. The needle-shaped aggregates were identified as the corrosion product $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (point 3 in Figure 5(f) and Table 4). Such corrosion morphology has been largely reported in Mg-based alloys and it has been suggested that the film is more protective when the needles are smaller and denser [47].

Visibly, the corrosion product film contains an RE element, as shown in Table 4, and the concentration of the Ce element is relatively higher than the Nd element, which could explain the good corrosion

resistance of Mg-1.43Ce alloy compared to Mg-1.44Nd alloy.

To summarise, based on the evolution of the microstructures of both alloys after heat treatment (Figure 1), the relative improvement in corrosion resistance of the Mg-1.44Nd alloy is attributed to the increase of the volume fraction of the second phase and their continuous distribution in the microstructure; that is, they act as a barrier against corrosion. By contrast, the great improvement in the corrosion resistance of the Mg-1.43Ce alloy is mainly due to the dissolution of the second phase in the vicinity of the grains boundaries, which prevents galvanic corrosion from occurring. The XRD results shown in Figure 2 suggest that the orientation of grains may also contribute to the improvement of the corrosion resistance of heat-treated alloys. Grains having (001) basal texture were found more corrosion resistant than (100) prismatic or other differently oriented ones in AZ31 alloy and pure Mg immersed in NaCl solution [18, 19]. The reduction of Mg dissolution in grain with basal (001) orientation was attributed to the closely packed crystallographic plane (001) with higher atomic coordination, tighter atomic bond and lower surface energy [19].

The present results help to understand more the relationship between the amount, the distribution of second phases and the corrosion response and thereby increasing the performance of Mg-based alloys as structural materials. An interesting finding was the fact that the corrosion resistance was found strongly depending on the specific RE alloying element. In the future, it will be interesting to focus on the effect of different RE alloying elements and their optimal concentrations on the corrosion behaviour of Mg-based alloys. Such knowledge helps to design new generation of Mg-based alloy with better controllable corrosion behaviour.

4. Conclusion

- The effect of heat treatment at 535°C for 6 h on the microstructure and corrosion behaviour of as-cast Mg-1.44Nd and Mg-1.43Ce alloys in a 0.9% NaCl solution was investigated.
- It was found that heat treatment leads to a more uniform distribution of the second phases in the Mg-1.44Nd alloy and their dissolution along the grains boundaries in the Mg-1.43Ce alloy.
- The uniform distribution of second phases in the microstructure may improve the corrosion resistance, as shown in Mg-1.44Nd alloy. Indeed, the dissolution of the second phases along the grain boundaries significantly improves the corrosion resistance, as evidenced in the case of Mg-1.43Ce alloy.
- For both alloys, the corrosion products comprise magnesium hydroxide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and magnesium oxide MgO.

- Corrosion morphologies depend strongly on the distribution of the second phase. The as-cast Mg-1.43Ce alloy suffers from pitting corrosion, owing to the presence of the second phase in the grain boundaries. More uniform corrosion was found in heat-treated alloys, owing to the homogeneous distribution of the second phases.

5. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Dr. Talal Al-Samman; Institute für Metallkunde und Metallphysik (IMM-RWTH), Aachen, Germany, for supplying the Mg-RE alloys. This work was supported by the PRFU national project under Grant Agreement No. B00L02UN280120180005.

References

- [1] J. Hirsch and T. Al-Samman, "Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive applications," *Acta Materialia*, vol. 61, pp. 818-843, 2013.
- [2] S. You, Y. Huang, K. U. Kainer, and N. Hort, "Recent research and developments on wrought magnesium alloys," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, pp. 239-253, 2017.
- [3] A. Atrens, S. Johnston, Z. Shi, and M. S. Dargusch, "Viewpoint-Understanding Mg corrosion in the body for biodegradable medical implants," *Scripta Materialia*, vol. 154, pp. 92-100, 2018.
- [4] A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion," *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, pp. 400-453, 2015.
- [5] T. B. Abbott, "Magnesium: Industrial and Research Developments Over the Last 15 Years," *Corrosion*, vol. 71, pp. 120-127, 2015.
- [6] Y. Unigovski, L. Riber, and E. Gutman, "Corrosion Stress Relaxation in Pure Magnesium and Die-Cast Mg Alloys," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 17, pp. 1-7, 2007.
- [7] R. L. Liu, J. R. Scully, G. Williams, and N. Birbilis, "Reducing the corrosion rate of magnesium via microalloying additions of group 14 and 15 elements," *Electrochimica Acta*, vol. 260, pp. 184-195, 2018.
- [8] N. Saikrishna, G. P. K. Reddy, B. Munirathinam, and B. R. Sunil, "Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 4, pp. 68-76, 2016.
- [9] C. L. P. Silva, A. C. X. Oliveira, C. G. F. Costa, R. B. Figueiredo, M. de Fátima Leite, M. de Magalhães Pereira, V. F. C. Lins, and T. G. Langdon, "Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium," *Journal of Materials Science*, vol. 52, pp. 5992-6003, 2017.
- [10] H. Feng, S. Liu, Y. Du, T. Lei, R. Zeng, and T. Yuan, "Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 2330-2338, 2017.
- [11] J. Li, Q. Jiang, H. Sun, and Y. Li, "Effect of heat treatment on corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in 3.5wt% sodium chloride solution," *Corrosion Science*, vol. 111, pp. 288-301, 2016.
- [12] A. Hanna, A. Dakhouche, K. Tirsatine, A. Sari, Y. Khereddine, D. Bradai, and H. Azzeddine, "Effect of hot rolling on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy," *Metallurgical Research & Technology*, vol. 116, p. 109, 2019.
- [13] T. Zhang, Y. Shao, G. Meng, Z. Cui, and F. Wang, "Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 1960-1968, 2011.
- [14] T. Zhang, G. Meng, Y. Shao, Z. Cui, and F. Wang, "Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 2934-2942, 2011.
- [15] G. M. Naik, N. S., and S. Kumar, "Corrosion of ECAPed magnesium alloys and its background: A Review," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 29, pp. 1-20, 2019.
- [16] D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, and J. Fan, "Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 481-490, 2010.
- [17] D. Song, A. B. Ma, J. H. Jiang, P. H. Lin, D. H. Yang, and J. F. Fan, "Corrosion behaviour of bulk ultra-fine grained AZ91D magnesium alloy fabricated by equal-channel angular pressing," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 362-373, 2011.
- [18] R. Xin, B. Li, L. Li, and Q. Liu, "Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt% NaCl," *Materials & Design*, vol. 32, pp. 4548-4552, 2011.
- [19] G.-L. Song and Z. Xu, "Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg," *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 100-112, 2012.
- [20] J. He, B. Jiang, J. Xu, J. Zhang, X. Yu, B. Liu, and F. Pan, "Effect of texture symmetry on mechanical performance and corrosion resistance of magnesium alloy sheet," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 723, pp. 213-224, 2017.
- [21] T. Takenaka, T. Ono, Y. Narazaki, Y. Naka, and M. Kawakami, "Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth

- elements," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 117-121, 2007.
- [22] J. Meng, W. Sun, Z. Tian, X. Qiu, and D. Zhang, "2-Corrosion performance of magnesium (Mg) alloys containing rare-earth (RE) elements," in *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, G.-L. Song, Ed., ed: Woodhead Publishing, 2013, pp. 38-60.
- [23] F. Rosalbino, E. Angelini, S. De Negri, A. Saccone, and S. Delfino, "Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE=Ce, Er)," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 1487-1492, 2006.
- [24] S. D. Wang, D. K. Xu, X. B. Chen, E. H. Han, and C. Dong, "Effect of heat treatment on the corrosion resistance and mechanical properties of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy," *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 228-236, 2015.
- [25] X.-b. Liu, D.-y. Shan, Y.-w. Song, and E.-h. Han, "Effects of heat treatment on corrosion behaviors of Mg-3Zn magnesium alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, pp. 1345-1350, 2010.
- [26] G. Song, A. L. Bowles, and D. H. StJohn, "Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 366, pp. 74-86, 2004.
- [27] G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D," *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 249-273, 1998.
- [28] S. Manivannan, S. K. Gopalakrishnan, S. P. Kumares Babu, and S. Sundarrajan, "Effect of cerium addition on corrosion behaviour of AZ61+XCe alloy under salt spray test," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 55, pp. 663-671, 2016.
- [29] Y. I. Bourezg, H. Azzeddine, T. Baudin, A.-L. Helbert, Y. Huang, D. Bradai, and T. G. Langdon, "Texture and microhardness of Mg-Rare Earth (Nd and Ce) alloys processed by high-pressure torsion," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 724, pp. 477-485, 2018.
- [30] L. L. Rokhlin, *Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties*: Taylor & Francis, 2003.
- [31] J.-W. Chang, X.-W. Guo, P.-H. Fu, L.-M. Peng, and W.-J. Ding, "Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr (wt%) alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 3160-3167, 2007.
- [32] G. L. Song and A. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 1, pp. 11-33, 1999.
- [33] H. Jia, X. Feng, and Y. Yang, "Microstructure and corrosion resistance of directionally solidified Mg-2wt% Zn alloy," *Corrosion Science*, vol. 120, pp. 75-81, 2017.
- [34] X. Zhao, L.-l. Shi, and J. Xu, "A comparison of corrosion behavior in saline environment: rare earth metals (Y, Nd, Gd, Dy) for alloying of biodegradable magnesium alloys," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, pp. 781-787, 2013.
- [35] J. Fernández, Y. El Ouardi, J. Bonastre, J. M. Molina, and F. Cases, "Modification of the magnesium corrosion rate in physiological saline 0.9 wt% NaCl via chemical and electrochemical coating of reduced graphene oxide," *Corrosion Science*, vol. 152, pp. 75-81, 2019.
- [36] D.-J. Lin, F.-Y. Hung, M.-L. Yeh, H.-P. Lee, and T.-S. Lui, "Development of a novel micro-textured surface using duplex surface modification for biomedical Mg alloy applications," *Materials Letters*, vol. 206, pp. 9-12, 2017.
- [37] N. Birbilis, M. A. Easton, A. D. Sudholz, S. M. Zhu, and M. A. Gibson, "On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 683-689, 2009.
- [38] Z. Shi, F. Cao, G.-L. Song, M. Liu, and A. Atrens, "Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5% NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-RE alloys: RE=Ce, La, Nd, Y, Gd," *Corrosion Science*, vol. 76, pp. 98-118, 2013.
- [39] M. Santamaria, F. Di Quarto, S. Zanna, and P. Marcus, "Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 1314-1324, 2007.
- [40] H. B. Yao, Y. Li, and A. T. S. Wee, "An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg," *Applied Surface Science*, vol. 158, pp. 112-119, 2000.
- [41] R. Ambat, N. N. Aung, and W. Zhou, "Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy," *Corrosion Science*, vol. 42, pp. 1433-1455, 2000.
- [42] H. Altun and S. Sen, "Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy," *Materials & Design*, vol. 25, pp. 637-643, 2004.
- [43] M.-C. Zhao, M. Liu, G.-L. Song, and A. Atrens, "Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41," *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 3168-3178, 2008.
- [44] J. Liu, Y. Song, J. Chen, P. Chen, D. Shan, and E.-H. Han, "The Special Role of Anodic Second Phases in the Micro-galvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 189, pp. 190-195, 2016.
- [45] Y. Song, D. Shan, and E.-H. Han, "Pitting corrosion of a Rare Earth Mg alloy GW93," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, pp. 954-960, 2017.

- [46] C. Cai, R. Song, L. Wang, and J. Li, "Effect of anodic T phase on surface micro-galvanic corrosion of biodegradable Mg-Zn-Zr-Nd alloys," *Applied Surface Science*, vol. 462, pp. 243-254, 2018.
- [47] Y. Song, E.-H. Han, K. Dong, D. Shan, C. D. Yim, and B. S. You, "Study of the corrosion product films formed on the surface of Mg-xZn alloys in NaCl solution," *Corrosion Science*, vol. 88, pp. 215-225, 2014.