

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Thème :

***Etude du comportement électrochimique d'un
alliage d'aluminium 7075 dans deux
solutions H_2SO_4 0.25M et NaCl 0.1M***

Réalisé par :
Mr. DERROUM Lakhdar

Proposé et dirigé par :
Pr. YOUSFI Hamid

Promotion: 2015

Ecole Nationale Polytechnique, Hacén Badi, B.P.182, El-Harrach, 16200 Alger
Tel: 021.52.53.01-03, Fax: 021.52.29.73 www.enp.edu.dz.

ملخص

يعد الألمنيوم و خلائطه من المعادن المستعملة بكثرة في عدة مجالات وهذا راجع الى نقاط قوته كالخفة ومقاومة التآكل وكذا لخصائصه الميكانيكية.

يهدف هذا العمل الى إعطاء لمحة شاملة عن تصرف الألمنيوم (7075) تجاه التآكل وذلك من خلال دراسة مجهرية و الكتروكيميائية لعينات قبل وبعد غمرها في وسطين لحمض الكبريت و كلور البوتاسيوم مع حساب سرعة التآكل وكذلك المقاومة في كل محلول.

كلمات دلالية

الألمنيوم و خلائطه، التآكل، دراسة مجهرية، دراسة الكتروكيميائية، المقاومة.

Résumé :

L'aluminium et ses alliages se considèrent parmi les métaux les plus utilisés dans de nombreux domaines, pour leurs propriétés mécaniques considérables telles que légèreté et la malléabilité, ainsi que la bonne résistance à la corrosion.

Le but de ce travail est de donner une vue générale sur le comportement de l'alliage d'aluminium (7075) à la corrosion dans un deux solutions (H_2SO_4 et $NaCl$) et de calculer la vitesse de corrosion après avoir fait une étude microscopique et électrochimique.

Mots clés :

L'aluminium et ses alliages, la corrosion, étude microscopique, étude électrochimique, impédance électrochimique.

Abstract :

Aluminum and its alloys are considered among the most used metals in many areas, for their considerable mechanical properties such as lightness and malleability, as well as good corrosion resistance.

The purpose of this work is to give a general safe for the behavior of the aluminum alloy (7075) corrosion within two solutions (H_2SO_4 and $NaCl$) and calculate the corrosion rate after making a microscopic study and electrochemical.

Keywords :

Aluminium and its alloys, corrosion, microscopic study, electrochemical study, electrochemical impedance.

Remerciment :

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude en premier lieu à Dieu le Tout Puissant de m'avoir créé et donné toute la force nécessaire pour accomplir ce modeste travail ainsi qu'à mes Parents qui me sont les plus chers au monde.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon promoteur M. H. YOUSFI pour ses conseils, qui m'ont été précieux, ainsi que pour toutes les suggestions et remarques qu'ils ont formulées tout au long de ce travail.

Que Mr le président de jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Je remercie par anticipation, monsieur le président de jury M. LARIBI ainsi que tous les membres du jury à savoir, M. Abadli d'avoir bien voulu siéger dans mon jury.

Je souhaiterai également remercier tous mes enseignants du département de métallurgie de l'ENP, pour avoir participé à ma formation.

Mes remerciements s'adressent également à mes amis en particulier : Hafid Lamouri.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les citer ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

Je dédie ce travail

A mon dieu Allah

A mes parents qui me sont les plus chers monde.

A mes sœurs : Fatna, Hadjer et Selma

A mes frères : Mustapha et Iyad.

A tous mes amis.

A tous mes collègues.

*A tous ceux qui me sont chers. A tous ceux qui
m'ont aidé de loin et de près.*

Sommaires

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur l'aluminium

I.1.Introduction3

I.2.Caractéristique de l'aluminium3

I.2.1.La légèreté4

I.2.2.La conductivité thermique4

I.2.3.La conductivité électrique4

I.2.4.La tenue à la corrosion5

I.2.5.L'aptitude aux traitements de surface5

I.2.6.La diversité des alliages d'aluminium.....6

I.2.7.La diversité des demi-produits6

I.2.8.La facilité de mise en œuvre.....6

I.2.9.Le recyclage7

I.3.Propriétés physiques et mécanique de l'aluminium.....7

I.4.L'aluminium et ses alliages.....9

I.4.1.Les familles d'alliages d'aluminium.....9

I.4.2.Propriétés de l'aluminium et ces alliages.....10

I.4.3.Traitement thermique des alliages d'aluminium12

I.4.4.Principaux types de traitements thermiques.....12

I.4.4.1.Traitements thermiques d'homogénéisation.....13

I.4.4.2.Traitements d'adoucissement par recuit ou restauration13

I.4.4.3.Traitements de recuit de recristallisation13

I.4.4.4.Traitements de recuit de coalescence (ou recuit de précipitation).....14

I.4.5.Système Aluminium-zinc-magnésium et l'alliage 7075	14
--	----

Chapitre II : Corrosion de l'aluminium

II.1.Facteurs de la corrosion	17
II.1.1.Facteurs lié au milieu	17
II.1.2.Facteurs métallurgiques	18
II.1.3.Facteurs liés aux conditions d'emploi	21
II.2.Les réactions électrochimiques élémentaires de la corrosion	21
II.3.Les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium.....	22
II.4.Les formes de corrosion de l'aluminium et de ces alliages	24
II.4.1.Corrosion uniforme (généralisée)	24
II.4.2.Corrosion localisée	24
II.4.2.1.La corrosion galvanique.....	24
II.4.2.2.Corrosion par piqures	25
II.4.2.3.Corrosion exfoliante ou feuilletante.....	27
II.4.2.4.Corrosion galvanique	27
II.4.2.5.Corrosion intergranulaire.....	28
II.4.2.6.Corrosion sous contrainte	28
II.5.Protection contre la corrosion	29
II.5.1.Protection électrochimique.....	29
II.5.1.1.Protection cathodique.....	29
II.5.1.2.Protection anodique.....	29
II.5.2.Ajout d'inhibiteurs de corrosion.....	29
II.5.3.Protection par traitement de surface.....	30
II.5.3.1.Conversion de la surface	30

II.5.3.2. Protection par revêtement.....	31
--	----

Chapitre III : Dispositifs expérimentales

III.1. Introduction	32
III.2. Matériau de l'étude	32
III.2.1. Composition Chimique.....	32
III.2.2. Préparation métallographique des échantillons	33
III.2.2.1. Enrobage	33
III.2.2.2. Polissages	33
III.3. Attaque Chimique	34
III.4. Observation microscopique.....	35
III.5. Calcul du taux de corrosion	35
III.6. Techniques de mesures électrochimiques	39
III.6.1. Cellules électrochimiques.....	39
III.6.2. Les électrodes	39
III.6.3. Solution corrosive	40
III.6.4. Dispositif de mesure.....	40
III.6.5. Essais électrochimiques de corrosion.....	41
III.6.5.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion	41
III.6.5.2. La courbe courant-tension.....	42
III.6.6. Méthodes d'analyse électrochimique	43
III.6.6.1. Détermination des paramètres cinétiques.....	44

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1. Microstructure	51
IV.1.1. Microstructure du surface de l'alliage d'aluminium 7075.....	51

IV.1.2	Observations microscopiques des matériaux après essais de corrosion	52
IV.2.1	Etude de la caractéristique courant-tension	54
IV.2.2	Etat de surface après la polarisation	56
IV.2.3	Mesures d'impédance électrochimique.....	60
	Conclusion générale	62
	Références bibliographiques.....	63

Introduction générale :

L'alliage d'aluminium 7075 occupe une place très importante dans le domaine aéronautique. Il possède une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. En outre, il présente de hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet leur utilisation en tant que matériau de structure. La résistance mécanique de cet alliage est accrue par le phénomène de durcissement structural qui implique des traitements thermiques ou thermomécaniques spécifiques. La contrepartie de ces traitements est l'établissement d'une microstructure très hétérogène qui sensibilise le matériau à divers modes de corrosion [1].

Ces modes de corrosion sont fréquemment rencontrés sur les structures aéronautiques après quelques années de service. Ils peuvent se développer à la surface de l'alliage mais aussi pénétrer jusqu'au cœur de la pièce (corrosion par piqûres, corrosion feuilletante) et, de ce fait, il est parfois difficile de les détecter. Les conséquences de cette dégradation sur l'intégrité des pièces aéronautiques sont alors désastreuses tant pour la sécurité des aéronefs que pour la santé économique des exploitants. On comprend alors l'intérêt d'une part, d'étudier les mécanismes de la corrosion de l'alliage 7075 et d'autre part, de donner une approche quantitative de ses différentes réponses à la corrosion. Ces deux axes de recherche sur la corrosion de cet alliage constituent les objectifs de ce travail.

Ce travail, articulé autour de cinq chapitres, est donc consacré à la caractérisation de la corrosion de l'alliage d'aluminium 7075, dans une solution de H_2SO_4 0,25M et une solution NaCl 0.1M en particulier à l'aide d'un Potentiostat.

Les chapitres I et II présentent une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances sur les différents points abordés lors de ce travail : le système aluminium-cuivre-zinc (alliage 7075), le durcissement structural, la corrosion de cet alliage et les méthodes de la protection contre la corrosion.

Le chapitre III est consacré à la présentation du matériau, des méthodes de caractérisation microstructurale, des techniques électrochimiques et des conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude.

Le chapitre IV a pour objectif de présenter une étude détaillée de la microstructure de l'alliage d'aluminium 7075 utilisé dans cette étude, afin de pouvoir corréler l'influence de son état microstructural à son comportement en corrosion. La nature chimique, la morphologie, la quantité et la localisation des particules vont être présentées dans ce chapitre.

PARTIE
THEORIQUE

Chapitre I :

Généralités sur l'aluminium

I.1.Introduction

L'aluminium comme les autres métaux techniquement purs, à 99,5 % et plus, a de faibles propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle, dès la fin du XIX siècle, les métallurgistes ont cherché à améliorer plusieurs de ses propriétés en y ajoutant d'autres éléments. En fait, on peut considérer que la métallurgie de l'aluminium ne débute réellement qu'avec la découverte du durcissement structural des alliages d'aluminium au cuivre [1].

Dans ce chapitre on parle des généralités sur les alliages d'aluminium et plus particulièrement sur les matériaux de l'étude, à savoir, l'alliage 7075 sera présenté.

I.2.Caractéristiques de l'aluminium :

En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. L'aluminium et ses alliages prennent encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières.

Le développement des applications de l'aluminium et de ses alliages, la croissance régulière et soutenue de la consommation s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant d'atouts décisifs dans le choix des utilisateurs, en particulier dans les transports, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage. Ce sont :

- la légèreté,
- la conductivité thermique,
- la conductivité électrique,
- l'aptitude aux traitements de surface,
- la tenue à la corrosion,
- la diversité des alliages d'aluminium,
- la diversité des demi-produits,
- la fonctionnalité des demi-produits filés et moulés,
- la facilité de mise en œuvre,
- le recyclage

I.2.1.La légèreté :

Les découvreurs de l'aluminium avaient été impressionnés par la faible densité de ce métal : « L'aluminium est de beaucoup plus léger qu'aucun des métaux usuels, et la sensation qu'on éprouve en maniant un lingot de ce métal cause toujours un vif étonnement, même quand on est prévenu de cette particularité [1] ».

C'est le premier des atouts de l'aluminium auquel on pense spontanément, au point qu'on a très longtemps utilisé l'expression « alliages légers » pour désigner ce qu'on appelle maintenant les alliages d'aluminium. L'aluminium est le plus léger de tous les métaux usuels, sa masse volumique est de **2 700 kg.m⁻³**, soit presque trois fois moindre que celle des aciers. La masse volumique des alliages d'aluminium est comprise entre **2600** et **2800kg.m⁻³**.

I.2.2.La conductivité thermique :

L'aluminium non allié a une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60 % de celle du cuivre, le plus performant des métaux usuels. La conductivité thermique des alliages d'aluminium dépend de leur composition et de leur état métallurgique. Cette propriété a été à l'origine du remplacement dès la fin du XIX^{ème} siècle du cuivre étamé dans la fabrication des ustensiles de cuisine domestiques et collectifs en alliage d'aluminium.

I.2.3.La conductivité électrique :

La conductivité électrique de l'aluminium est de l'ordre des deux tiers de celle du cuivre qu'il a remplacé dans beaucoup d'applications électriques. Les câbles électriques aériens en aluminium ou en alliage d'aluminium de type « Almelec », commercialisés en France depuis 1927 [1], sont employés partout dans le monde. L'aluminium, sous forme de barres, de tubes, est également très utilisé dans les postes de connexion des réseaux aériens haute et moyenne tension.

L'aluminium est utilisé dans les câbles téléphoniques, souterrains et sous-marins, dans la réalisation des postes blindés isolés sous hexafluorure de soufre (SF₆), pour la protection contre les champs électriques ou magnétiques

I.2.4.La tenue à la corrosion :

L'aluminium et les alliages des familles 1000, 3000, 5000, 6000 et 8000 ont une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain et industriel.

Cette très bonne tenue à la corrosion explique tout autant que la légèreté, le développement de beaucoup d'applications de l'aluminium. Elle a plusieurs conséquences importantes pour les utilisateurs :

- *La durée de vie des équipements, du matériel, peut être très longue.* Il n'est pas rare de trouver en service des toitures (dont celle d'une église de Rome), des bardages, des équipements de bateaux, qui ont plusieurs décennies de service. C'est aussi vrai dans le transport et dans bien d'autres applications;
- *L'entretien est très réduit,* même si le matériel n'est pas protégé (ni peint, ni anodisé).

Quand il est peint, la réfection des peintures est moins fréquente et moins urgente parce que le métal sous-jacent résiste en général bien à la corrosion. Le fait d'avoir du matériel en aluminium ne dispense pas de l'entretien, en particulier dans le bâtiment.

- *L'aspect du matériel est mieux conservé du fait de la très bonne tenue à la corrosion.*

C'est maintenant un argument de vente, en particulier dans les applications où les utilisateurs souhaitent conserver, à moindres frais, un aspect correct à leurs équipements [1].

I.2.5.L'aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels :

- la protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion « naturelle » est jugée insuffisante, comme c'est souvent le cas pour les alliages au cuivre des familles 2000,
- la pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûres ou le noircissement,
- La modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle,
- La décoration du métal.

L'industrialisation de plusieurs types de traitements de surface dont l'anodisation et le laquage ont contribué au développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment en garantissant une pérennité d'aspect remarquable et en offrant une large palette de coloris.

I.2.6.La diversité des alliages d'aluminium

Appartenant à huit familles, les alliages d'aluminium sont très nombreux et variés quant à leurs compositions, à leurs propriétés et à leurs usages.

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer des alliages de plus en plus performants, bien adaptés aux utilisations envisagées, aux techniques classiques ou spécialisées de mise en œuvre.

I.2.7.La diversité des demi-produits

Les modes de transformation des alliages d'aluminium : laminage, filage, et le moulage offrent aux bureaux d'études et aux constructeurs, une très large palette de demi-produits.

- *moulés* : en sable pour les petites séries de pièces, en coquille pour les grandes séries ;
- *laminés* : tôles et bandes, tôles relief (encore appelées tôles damier ou tôles plancher).
- *filés* : profilés creux ou pleins, standard ou personnalisés. Il est en effet possible de réaliser à un coût raisonnable des outillages (filière) pour créer des profilés adaptés à un usage spécifique ;
- *matricés et forgés*.

I.2.8.La facilité de mise en œuvre

Sous réserve d'observer certaines règles spécifiques aux alliages d'aluminium, leur mise en œuvre s'inscrit dans les pratiques habituelles de mise en forme, de chaudronnage, d'emboutissage et de pliage.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser, dans la plupart des cas, des outils spécifiques. En revanche, il est recommandé d'affecter, autant que faire se peut, un atelier au travail des alliages d'aluminium, séparé de celui des aciers et surtout de celui des alliages cuivreux.

Comme les autres métaux usuels, les alliages d'aluminium se prêtent bien aux techniques d'assemblage telles que : le soudage, le boulonnage, le rivetage, le collage et le brasage [1].

I.2.9. Le recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. Les refusions de l'aluminium ne représentent que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai.

I.3. Propriétés physiques et mécanique de l'aluminium :

Dans ce paragraphe on va voir quelques propriétés physiques et mécaniques de l'aluminium en bref détaille et les autres citées sous forme d'un tableau.

- Point de fusion

Comme pour tous les métaux le point de fusion dépend de la pureté de l'aluminium. Il varie suivant les mesures de 657 à 660 °C :

- ✓ 657 °C pour un aluminium « commercial ».
- ✓ 695 °C et 660 °C pour le métal dont le titre est de 99,99%.

La valeur maintenant admise de l'enthalpie de fusion de l'aluminium ou encore couramment appelée chaleur latente de fusion est de : $10,716 \pm 0,209 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [2].

- Point d'ébullition

L'aluminium est peu volatil. Le point d'ébullition n'est pas connu avec précision. Il se situe entre 2700 et 2800 K, 2750 K (2477 °C) [2].

- Masse volumique

Parmi les métaux usuels, c'est l'aluminium qui est le plus léger et aussi sa masse volumique qui dépend de plusieurs paramètres tel que :

- ✓ La pureté du métal.
- ✓ La température
- ✓ La nature de l'alliage.

- Propriétés optiques

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium est élevé, de l'ordre de 80% dans le spectre visible. Il dépend de l'état de la surface du métal ainsi que l'illustre [2].

- Propriétés mécaniques

L'aluminium est trois fois moins léger que l'acier, vue de sa structure CFC l'aluminium pur est très malléable et déformable à chaud et à froid donc très ductile, cette plasticité élevée rend très aisé le corroyage, par contre, son usinage est très difficile.

Le soudage ne pose aucun problème particulier et se prête bien à toutes les modalités de soudage sous gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium (gaz protecteur) pour l'aluminium la faible dureté et la faible limite élastique sont très défavorable pour son emploi en mécanique. Les propriétés mécaniques de l'aluminium dépendent de :

- ✓ Traitement mécanique (forgeage, laminage, ect...)
- ✓ Traitement thermiques (trempe, recuit, ect...)
- ✓ Élément d'addition (Fe, Cu, MN, Zn, Mg, Si...) [2]

Tableau I-1 : Propriétés de l'aluminium non allié [1]

Propriétés	Unité	Valeur	Remarque
Numéro atomique	-	13	-
Masse molaire (atomique)	g.mol ⁻¹	27	-
Masse volumique	Kg.m ⁻³	26981	-
Point de fusion	°C	660,45	Sous 1013.10 ⁻⁵ bar
Point d'ébullition	°C	2056	Sous 1013.10 ⁻⁵ bar
Pression de vapeur	Pa	3,7.10 ⁻³	A 927°C
Système cristallin	-	CFC	Cubique face centré
Coefficient de dilatation	K ⁻¹	24.10 ⁶	-
Coefficient de poisson ν	-	0,33	-
Module d'élasticité	MPa	69000	-
Résistivité électrique	Ohm.m	2,7.10 ⁻⁸	-
Conductivité thermique λ	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	237	à 27 °C
Energie interne massique u	J.Kg ⁻¹	3,98. 10 ⁵	-
Capacité thermique massique C_p	J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹	897	à 25 °C

I.4.L'aluminium et ses alliages

Seuls neuf éléments sont capables de s'allier à l'aluminium parce qu'ils ont une solubilité dans l'aluminium à l'état solide supérieure à 0,5 %. Ce sont : l'argent, le cuivre, le gallium, le germanium, le lithium, le manganèse, le magnésium, le silicium et le zinc. Pour diverses raisons de coût (l'argent), de disponibilité (le gallium, le germanium) et de difficultés de mise en œuvre (le lithium), la métallurgie de l'aluminium est fondée, depuis son début, sur uniquement cinq éléments d'alliage qui sont :

- Le cuivre.
- Le manganèse.
- Le magnésium.
- Le silicium.
- Le zinc.

Ces cinq éléments sont à la base des huit familles d'alliages d'aluminium. L'action d'un élément sur les propriétés de l'aluminium dépend bien évidemment de sa nature et de la quantité ajoutée. Mais, pour certains d'entre eux, leur influence sur les propriétés de l'alliage peut aussi dépendre de la présence d'un, ou plusieurs autres éléments, parce qu'ils peuvent former des composés intermétalliques entre eux.

I.4.1.Les familles d'alliages d'aluminium

Les huit familles d'alliages d'aluminium se divisent en deux groupes bien distincts en relation avec leur mode de durcissement.

Le premier groupe est constitué des alliages à durcissement par écrouissage (*Tableau I-2*). Ce sont les familles 1000, 3000, 5000 et 8000. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont déterminées par le durcissement plastique qui correspond à une modification structurale du métal.

Tableau I-2 : Les alliages d'aluminium à durcissement par écrouissage [1]

Famille	Elément d'alliage	% en masse	Additions possibles
1000	Aucun		Cuivre
3000	Manganèse	0.5 – 1.5	Magnésium – Cuivre
5000	Magnésium	0.5 – 5	Manganèse – Chrome
8000	Fer et Silicium	Si : 0.3 – 1 Fe : 0.6 – 2	Nickel

Table I-3 : Les alliages d'aluminium à durcissement structural [1]

Famille	Elément d'alliage	% en masse	Additions possibles
6000	Magnésium et Silicium	Mg : 0.5 – 1.5 Si : 0.5- 1.5	Silicium – Magnésium – Manganèse
2000	Cuivre	2 -6	
7000	Zinc et Magnésium	Zn : 5 – 7 Mg : 1 – 2	Cuivre
4000	Silicium	0.8 – 1.7	

Le second groupe est constitué des alliages à durcissement structural. Ce sont les familles 2000, 4000, 6000 et 7000. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont déterminées par le traitement thermique, généralement effectué à la fin de la gamme de transformation, en trois étapes : mise en solution, trempe et revenu (ou maturation). Le phénomène de durcissement résulte de la précipitation provoquée et contrôlée de certaines phases à l'intérieur de la matrice d'aluminium qui vont produire une augmentation des propriétés mécaniques.

I.4.2. Propriétés de l'aluminium et ses Alliages :

L'aluminium est utilisé à hauteur de 25 % dans le domaine du transport grâce à ses bonnes caractéristiques mécaniques mais aussi pour sa relative légèreté qui constitue un atout majeur pour l'industrie aéronautique. Outre sa faible masse volumique, l'aluminium résiste bien à la corrosion grâce à la couche d'oxyde qui se forme sur sa surface et qui le protège des espèces corrosives. Il présente néanmoins l'inconvénient d'avoir des

caractéristiques mécaniques dix fois trop faibles, par rapport aux normes imposées pour la construction des avions. L'ajout d'autres éléments comme le cuivre, le zinc ou le magnésium suivi d'un traitement thermique peut remédier à ce problème. Cependant l'amélioration des caractéristiques mécaniques de l'aluminium se fait au détriment de la résistance à la corrosion de ce métal qui devient hétérogène et donc plus vulnérable et ce, principalement, à cause de la formation de particules intermétalliques.

La **Figure I-1** illustre l'augmentation de la résistance mécanique entre l'aluminium de la série 1xxx et les séries 2xxx et 7xxx pour lesquelles on indique également la nature des particules inter métalliques spécifiques à chaque série d'alliage. Ce sont les alliages 2xxx et 7xxx qui sont les plus utilisés dans l'industrie aéronautique comme le montre la **Figure I-1**. Ces alliages contiennent après traitement thermique des particules intermétalliques Al_2CuMg et $MgZn_2Cu$ [3], ces particules à base de cuivre constituent l'objet principal de notre étude.

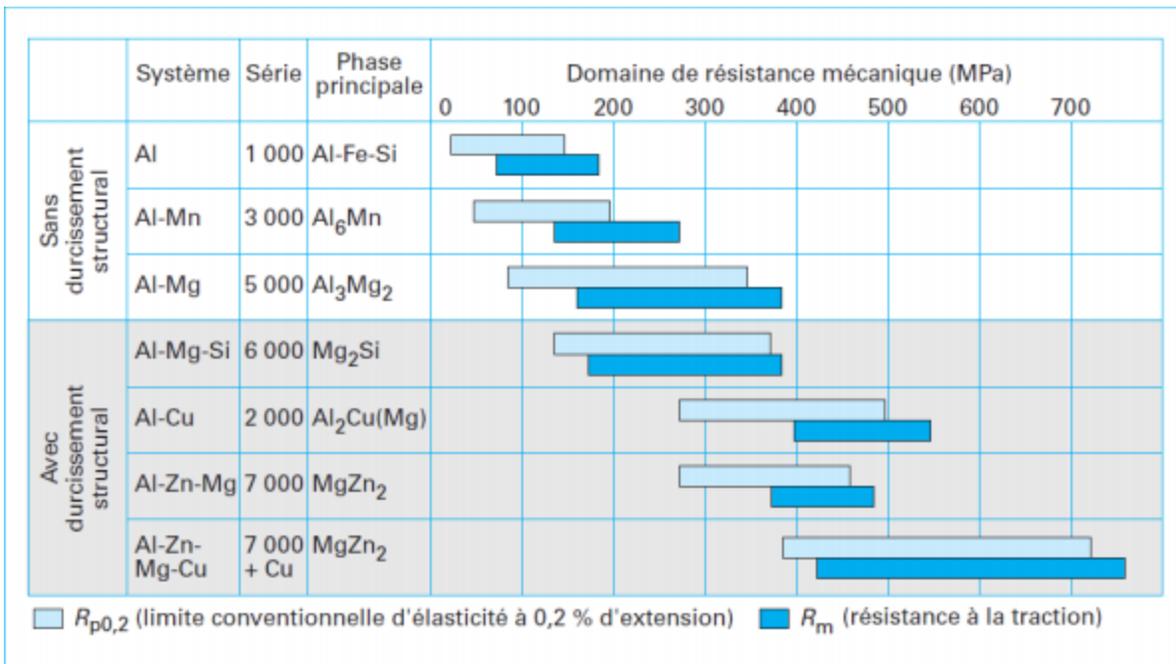


Figure I-1 : Principales familles d'alliages d'aluminium corroyés [4]

I.4.3.Traitements thermiques des alliages d'aluminium :

Les traitements thermiques sont appliqués dans trois familles d'alliages 2xxx, 6xxx, 7xxx, appelés alliages à hautes caractéristiques mécaniques. Le traitement thermique se fait en trois étapes ; mise en solution, trempe et maturation ou revenu. Pour distinguer les différents traitements thermiques, des chiffres supplémentaires allant de T1 à T10 sont ajoutés pour indiquer la nature du traitement utilisé, qui peut changer sensiblement les caractéristiques de l'alliage. Par exemple, parmi les alliages utilisés lors de cette étude, on distingue l'alliage 2024-T3 où le caractère T3 donne des indications sur la soudabilité et usinabilité qui permettent de l'utiliser dans le domaine de l'aéronautique comme tôles épaisses et fines ou comme pièces forgées. Un autre exemple est donné par l'alliage 7075-T6, 7075-T6, T73 indiquent une résistance à la corrosion, ainsi qu'une soudabilité médiocre et une bonne usinabilité avec d'excellentes caractéristiques mécaniques. Ce type d'alliage est souvent utilisé dans la boulonnerie, l'aéronautique, l'armement, les cycles et les pièces forgées [5]. Lorsqu'on fait subir aux alliages d'aluminium ou 7075 un traitement thermique pour le durcir, sa structure change progressivement et est remplacée par une nouvelle structure à grains recristallisés de l'ordre nanométrique (plus la taille est petite plus la limite d'élasticité sera grande). Finalement cet alliage d'aluminium présente un bon compromis en améliorant sa résistance mécanique au détriment d'une perte en termes de résistance à la corrosion. Il est à noter que pour obtenir un durcissement maximal il faut avoir des précipités cohérents et répartis de façon homogène et uniforme dans la matrice d'aluminium.

I.4.4.Principaux types de traitements thermiques

Les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium peuvent être classés en trois types principaux :

1. les traitements dits d'homogénéisation généralement pratiqués sur les produits coulés avant leur transformation ou également sur les produits déjà corroyés ;
2. les traitements d'adoucissement par recuit ou restauration, généralement appliqués en cours ou en fin de transformation ;
3. Traitement de recuit de recristallisation
4. Traitements de recuit de coalescence(ou recuit de précipitation).

5. les traitements de trempe structurale comprenant :

- ❖ Une mise en solution.
- ❖ Une trempe.

I.4.4.1. Traitements thermiques d'homogénéisation

Les traitements dits d'homogénéisation consistent à maintenir à une température assez élevée (alliages 2024 et 2011 : 475 à 495 °C) et pendant des temps prolongés (en général durant 6 à 48 h selon la section du produit). D'une façon générale les types d'évolution observés au cours de l'homogénéisation sont :

- ❖ La dissolution de phases intermétalliques en excès ;
- ❖ Le nivellement des concentrations dans la solution solide ;
- ❖ La coalescence de phases intermétalliques déjà présentes ;
- ❖ La précipitation de nouvelles phases intermétalliques [6].

I.4.4.2. Traitements d'adoucissement par recuit ou restauration

- ❖ Phénomène de durcissement par écrouissage

L'écrouissage d'un métal ou alliage a pour effet d'augmenter sa dureté et sa résistance mécanique (résistance à la rupture et limite d'élasticité) mais, en contrepartie, de diminuer sa plasticité, c'est-à-dire son allongement à la rupture et son aptitude à la déformation.

- ❖ Phénomènes d'adoucissement

Lorsque l'on fait subir à un alliage écroui des chauffages à différentes températures pendant des temps variables, on obtient après refroidissement un alliage plus ou moins adouci.

- ❖ Traitements de restauration

Les traitements de restauration correspondent à un perfectionnement du réseau du métal écroui. Ce perfectionnement est d'autant plus important qu'il est effectué à une température inférieure à celle du seuil de recristallisation. Il est essentiellement fonction de la température et de la durée du traitement [6].

I.4.4.3. Traitements de recuit de recristallisation

Les traitements de recuit de recristallisation augmentent de façon considérable la plasticité mais diminuent, en contrepartie, la limite d'élasticité, la charge de rupture et la dureté [6].

I.4.4.4. Traitements de recuit de coalescence (ou recuit de précipitation)

Ces traitements s'appliquent aux alliages à durcissement structural ayant subi au préalable une mise en solution. Ils visent à obtenir la plasticité maximale. Ils sont effectués aussi bien sur l'état écroui que sur l'état mûri ou revenu [6].

I.4.4.5. Traitement de durcissement structural

L'aluminium est capable de former des solutions solides avec la plupart des métaux qui lui sont associés comme constituants d'alliage. La possibilité de traiter thermiquement un alliage est due à l'augmentation, avec la température, de la solubilité à l'état solide des éléments d'addition. Autrement dit, pour qu'un alliage soit traitable thermiquement, il y a lieu que l'un au moins des constituants donne avec l'aluminium un diagramme d'équilibre binaire.

Le traitement thermique dit de durcissement structural comporte trois grands stades

- ❖ Traitement mise en solution solide : chauffage à température élevée (400 à 600 °C suivant les alliages considérés).
- ❖ Traitements de trempe
Après la mise en solution, l'alliage doit être refroidi assez énergiquement pour que la solution reste sursaturée à la température ambiante.
- ❖ Traitement de revenu ou maturation
Au cours de la maturation qui s'effectue à la température ambiante, on observe une évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps. Elle a pour conséquence de diminuer la capacité de déformation des produits. Au cours de revenu il y a précipitation abondante d'élément durcissant [6].

I.4.5. Système Aluminium-zinc-magnésium et l'alliage 7075

Le zinc est très soluble dans l'aluminium. Il forme un eutectique à 382 °C à la concentration de 95 % de zinc [1]. La solubilité du zinc dans l'aluminium à l'état solide décroît fortement pour atteindre 1 % à la température ambiante (*Figure I-2*).

L'addition de zinc dans l'aluminium n'en modifie pas sensiblement les caractéristiques mécaniques. Les alliages binaires aluminium/zinc ne présentent donc aucun intérêt. C'est pourquoi les métallurgistes se sont orientés vers les alliages ternaires aluminium-zinc

magnésium (avec ou sans cuivre) de la famille 7000 qui ont connu depuis un très grand développement, en particulier dans l'aéronautique et la mécanique [8].

Par contre, l'addition de zinc dans l'aluminium non allié abaisse très nettement le potentiel de corrosion en dessous de celui de la plupart des alliages d'aluminium de corroyage [9]. Ainsi, l'alliage aluminium-zinc à 1 % de zinc, le 7072, est utilisé comme placage pour limiter la pénétration de la corrosion par piqûres sur des alliages tels que le 3003 et le 7075. L'idée de plaquer l'aluminium pour limiter la pénétration de la corrosion par piqûres revient à Dix d'Alcoa qui breveta en 1932 le placage du Duralumin par du 1050 dont le potentiel de dissolution est plus électro-négatif, de l'ordre de 150 mV. Ce système fut appelé « Alclad » aux États-Unis. Sur la **Figure I-3** on observe l'effet de différents éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium.

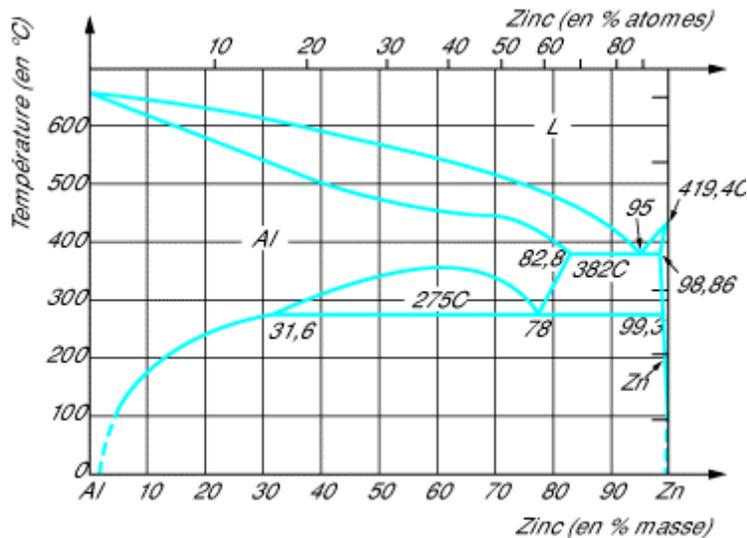


Figure I-2 : Système binaire aluminium-zinc (Al-Zn)

L'addition de magnésium dans les alliages aluminium-cuivre (famille 2000) et les alliages aluminium-zinc-magnésium (famille 7000) augmente la sensibilité au revenu en favorisant la diffusion de phases intermétalliques durcissantes. Combiné au silicium pour former la phase Mg_2Si , le magnésium contribue à l'accroissement des propriétés mécaniques de l'alliage 2024. Dans les alliages aluminium-zinc-magnésium, il se combine au zinc pour former le composé intermétallique $MgZn_2$ qui contribue également au durcissement structural des alliages 7000.

Si les alliages de la famille 7000 présentent d'excellentes caractéristiques mécaniques en traction ($R_m = 450$ MPa), par contre leur comportement en fatigue est inférieur à celui de l'alliage 2024. Dans cette famille, l'alliage 7075 est le plus courant. C'est à l'état T6 qu'il offre les meilleures caractéristiques mécaniques mais aussi un très mauvais comportement en corrosion. Pour améliorer sa résistance à la corrosion, un traitement de double revenu (état T7) lui est appliqué. Ce traitement améliore la ténacité mais provoque une chute de 10 à 15 % de la résistance à la traction et des autres propriétés mécaniques statiques. L'amélioration de la ténacité par diminution des teneurs en impuretés sans aucune altération de l'ensemble des autres caractéristiques a conduit à l'élaboration des alliages 7175 et 7475. L'alliage 7075 est présenté sous forme de tôle mince (plaquée ou non), soit de tôle épaisse (> 80 mm).

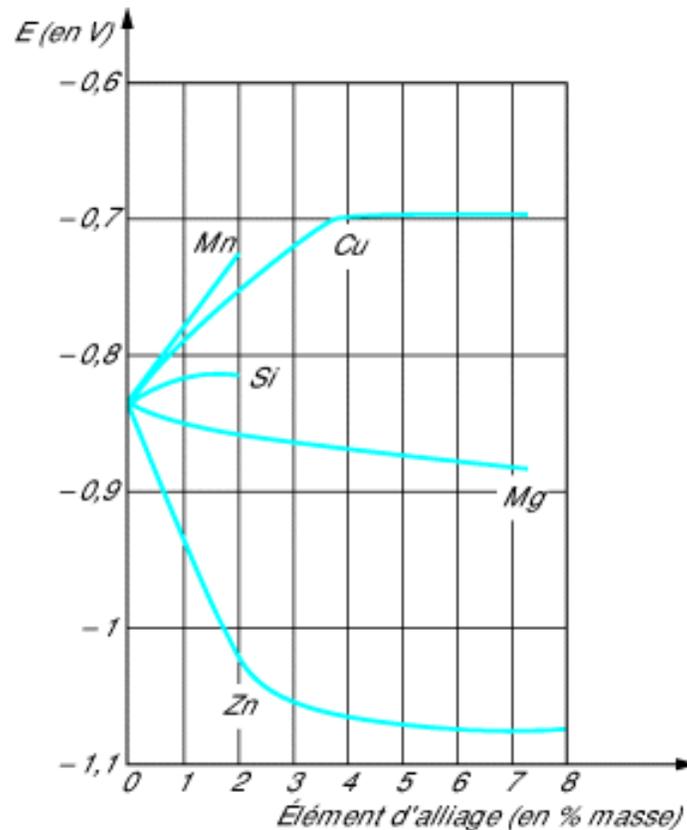


Figure I-3 : Influence des éléments d'alliage sur le potentiel de dissolution de l'aluminium dans une solution EXCO standard [9]

Chapitre II :

Corrosion de l'aluminium

La corrosion est un phénomène connu depuis la découverte des métaux – Plin le jeune se lignait déjà du xix^e siècle avec la découverte de la décomposition de l'eau par électrolyse en 1800 par Nicholson et Carlyle à partir du courant électrique fourni par une « batterie galvanique »[10]

Les premiers essais de corrosion connus sur l'aluminium ont commencé vers 1890, à partir du moment où ce métal fut disponible en quantité suffisante pour envisager des applications dans le bâtiment et dans les ustensiles de cuisine. C'est ainsi que les premiers essais de tenue à l'eau de pluie, au contact de plusieurs liquides alimentaires : bière, café, thé, furent entrepris dès le début de la décennie 1890 [11].

II.1.Facteurs de la corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de très nombreux facteurs inhérents au milieu, au métal (facteur métallurgiques), aux conditions d'utilisation, dans ce qui suit quelques facteurs influençant la corrosion [12].

II.1.1.Facteurs lié au milieu :

La nature du milieu : Il n'est pas facile de dresser une typologie rigoureuse par rapport au phénomène de corrosion des métaux ainsi la corrosion n'est pas la même dans l'eau déionisée et dans le tétrachlorure de carbone. On peut distinguer les milieux suivants [1] :

- ✓ **Milieux aqueux ionisés:** Les réactions électrochimiques de corrosion peuvent avoir lieu.
- ✓ **Milieux organique non-aqueux:** non-ionisables, pas de réactions d'oxydoréduction.
- ✓ **Milieux gazeux :** peu réactif à l'ambiante sauf en présence d'humidité.
- ✓ **Milieux liquide :** contacte facile donc les réactions seront très probables.
- ✓ **Milieux solide :** peu réactifs sauf en présence d'humidité.

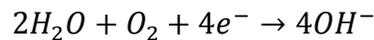
La concentration

En règle générale la vitesse de corrosion augmente avec la concentration des agents réactifs de la corrosion mais la relation entre leur concentration dans l'air, dans l'eau, ect., et la vitesse de corrosion n'est pas forcément proportionnelle.

La tenue à la corrosion dans un milieu atmosphérique urbain est généralement liée au degré de pollution du site dans lequel est placé le matériel, cette pollution est liée à la présence et surtout à la concentration dans l'air de certains gaz tel que l'anhydride sulfureux SO₂, le gaz carbonique, etc. [12].

L'oxygène :

L'oxygène est un oxydant et un facteur de corrosion en ce sens qu'il dépassive les cathodes en entretenant la réaction cathodique :



Ce qui a comme conséquence de favoriser la réaction d'oxydation à l'anode, c'est-à-dire la corrosion. Avec l'aluminium ce n'est pas aussi simple parce que la corrosion est régie par le filme d'oxyde naturel, lequel a besoin d'oxygène pour se reconstituer par conséquent son rôle n'est pas déterminant preuve de l'exemple de dessalement de l'eau de mer qui a montré que la tenue à la corrosion est la même dans l'eau de mer airé ou désaérée [1].

Le pH : Le pH est un facteur très important du tenu à la corrosion des métaux et de leurs alliages dans les solutions aqueuses. Il est bien connu que l'acier résiste mal dans les milieux acides et que l'aluminium et ses alliages ne doivent pas être utilisé dans un milieu très alcalin. Il est donc indispensable de connaître le pH du milieu dans lequel on envisage l'utilisation d'un métal (courbe de Pourbaix).

D'autres facteurs sont également à considérer tels que l'addition éventuelle d'inhibiteurs qui peuvent atténuer plus ou moins l'influence de certains éléments présents dans l'eau ou du pH. C'est ainsi que le silicate de soude est un bon inhibiteur de l'attaque de l'aluminium dans les milieux très alcalins, tels que les produit de nettoyage : lessives... [12]

Il existe aussi d'autre facteurs liés au milieu citons entre autre : La température et la pression qui n'a pas d'influence sur la corrosion de l'aluminium [1].

II.1.2.Facteurs métallurgiques :

La composition des alliages L'influence des éléments d'addition et des impuretés contenus dans les alliages sur leurs résistances à la corrosion a fait l'objet de nombreuses études depuis plus de cinquante ans. Les éléments d'addition qui entrent dans la composition d'un alliage peuvent très bien améliorer certains propriétés : caractéristiques mécanique, fragilité ... sans pour autant améliorer la tenue à la corrosion. La réciproque

est également vraie. Des éléments d'addition peuvent avoir un effet plus ou moins néfaste sur la tenue à la corrosion d'un alliage comme par exemple certaines impuretés. Prenant à titre d'exemple les alliages de la série 2000 (Al-Cu) qui ne sont pas très apte à être utilisés dans un milieu mairain à cause de leur faible résistance à la corrosion contrairement aux alliages de la série 5000 (Al- Mg) [13].

Type d'alliage	1XXX	3XXX	5XXX	6XXX	7XXX	2XXX	7XXX
PROPRIETE							
CODE CHIMIQUE	Al	Al Mn	Al Mg	Al Mg Si	Al Zn Mg	Al Cu Mg Si	Al Zn Mg Cu
RESISTANCE	Faible	Basse	Moyenne		Moyennement élevée		Elevée

Figure II-1 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium [14]

Le mode d'élaboration Le mode d'élaboration d'un métal ou d'un alliage peut avoir une certaine influence sur la tenue à la corrosion. L'expérience montre que les alliages d'aluminium de fonderie ont, en générale une meilleure tenue à la corrosion atmosphérique que leurs homologues transformés par laminage ou par filage [12].

Exemples :

1. Les deux exemples qui suivent expliquent les conséquences des opérations de traitements sur la tenue à la corrosion.

Table II-1 : Perte de poids en $mg.dm^{-2}$ [1]

Durée d'attaque dans le réactif NaCl 3% HCl 1%	Température de l'eau de trempe			
	20°C	35°C	50°C	70°C
4 heures	15	15	16	21
8 heures	20	22	27	37
12 heures	31	59	69	128

D'après l'expérience la sensibilité à la corrosion intercrystalline augmente avec température du bain de trempe c'est-à-dire elle varie inversement proportionnel avec la vitesse de trempe.

2. Les figures ci-après montrent que la température et la durée de revenu ont une très grande influence sur la susceptibilité à la corrosion, (attaque dans le NaCl).

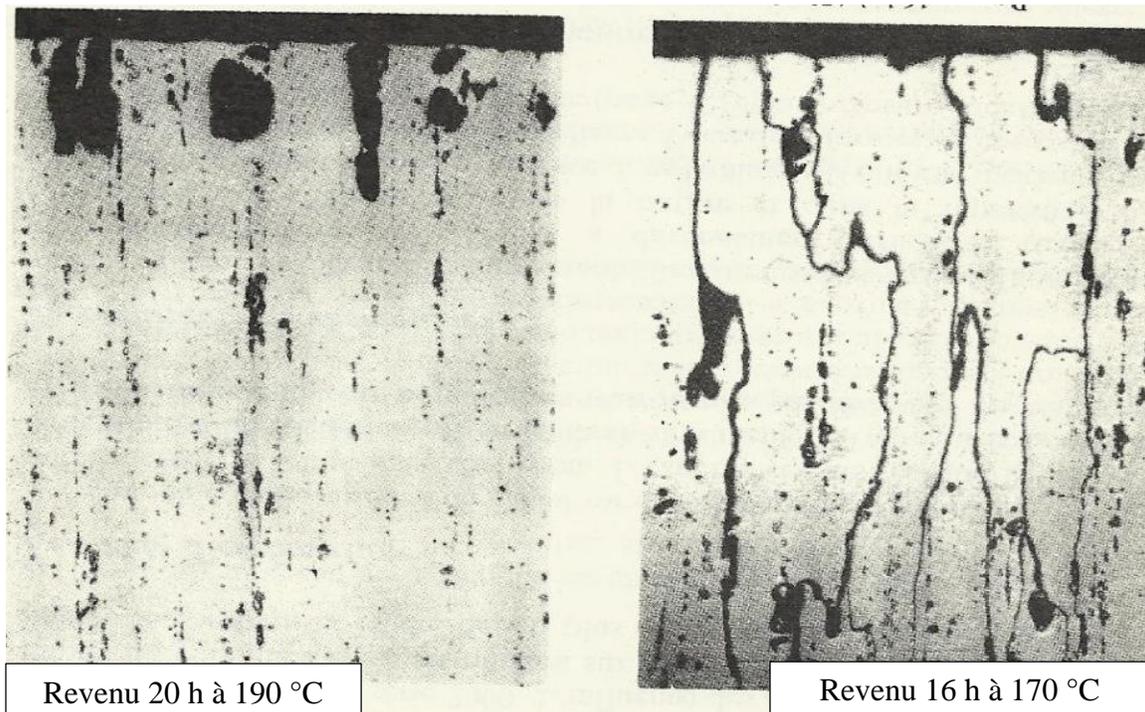


Figure II-2 : susceptibilité à la corrosion intercrystalline d'un 2020 en fonction des conditions de revenu [12]

Un écart seulement de 20°C est suffisant pour sensibiliser l'alliage 2024 à la corrosion.

L'état de surface : A une influence sur la tenue à la corrosion de l'aluminium. L'expérience montre que les surfaces rayées, grattées ou meulées sont des sites où se développent préférentiellement les corrosions [16].

Il est très fréquent de constater que les décapages, acide ou alcalins, affaiblissent la résistance à la corrosion par piqure de l'aluminium. En dissolvant la couche d'oxyde initiale, plus épaisse qui recouvre bien les intermétalliques cathodiques de type Al_3Fe , ils favorisent ainsi le développement de la corrosion par piqures [17].

L'écrouissage : L'écrouissage a un effet mineur sur la résistance à la corrosion de la plupart des alliages d'aluminium et de l'aluminium non allié. Il modifie tout au plus l'aspect des piqures quand la corrosion se manifeste sous cette forme [12].

II.1.3. Facteurs liés aux conditions d'emploi :

La température d'utilisation Elle favorise et augmente la tenue à la corrosion dans le cas d'un milieu aqueux et elle défavorise et provoque la décomposition du métal dans le cas de certains milieux organiques [12].

Les contraintes mécaniques Elles peuvent dans certains cas entraîner la corrosion sous contrainte [12].

L'état de surface Elle joue un rôle très important car les détériorations superficielles du métal par meulage, grattage, rayage sont toujours des sites où se développe préférentiellement la corrosion, donc il faut éviter au maximum les rayures, griffures... [12].

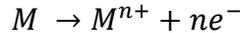
Le mode d'assemblage : comme le rivetage, boulonnage, soudage, peuvent entraîner la corrosion s'ils ont mal faits.

Le contact avec d'autres métaux : compte tenu de la situation de l'aluminium dans l'échelle des potentiels de dissolution des métaux usuels, c'est un point très important [12].

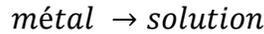
II.2. Les réactions électrochimiques élémentaires de la corrosion :

La corrosion d'un métal est le résultat de deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques :

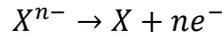
l'oxydation d'un métal qui est une perte d'électrons, suivant la réaction fondamentale :



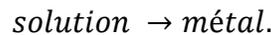
Elle se traduit par un courant anodique i_a qui circule dans le sens



La r\u00e9duction d'un ion pr\u00e9sent dans la solution aqueuse suivant la r\u00e9action fondamentale :



Elle se traduit par un courant cathodique i_k qui circule en sens inverse :



Les r\u00e9actions d'oxydation et de r\u00e9duction des d\u00e9roulent \u00e0 la surface du m\u00e9tal sur des sites s\u00e9par\u00e9s. La surface ou a lieu l'oxydation est l'anode, qui se charge n\u00e9gativement : on lui attribue le signe (-) et le courant qui en r\u00e9sulte est dit anodique. La r\u00e9duction a lieu sur une surface cathodique appel\u00e9e la cathode on lui attribue le signe (+) et le courant de r\u00e9duction est un courant cathodique.

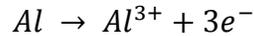
Sauf lorsqu'il est reli\u00e9 au p\u00f4le d'un g\u00e9n\u00e9rateur, le m\u00e9tal est \u00e9lectriquement neutre, ce qui signifie que les flux d'\u00e9lectrons et de courant s'\u00e9quilibrent :

$$\sum i_a = \sum i_k$$

II.3. Les r\u00e9actions \u00e9lectrochimiques de la corrosion de l'aluminium

Le potentiel standard de l'aluminium est tr\u00e8s \u00e9lectron\u00e9gatif, il vaut 1.66 V/ENH (Volt par rapport \u00e0 l'\u00e9lectrode normale \u00e0 hydrog\u00e8ne). Il s'agit donc d'un des m\u00e9taux les plus faciles \u00e0 oxyder. En contact avec un environnement oxydant tel que l'air ou l'eau, l'oxyde d'aluminium se forme de mani\u00e8re quasi instantan\u00e9e. Cet oxyde \u00e9tant tr\u00e8s stable (compact et peu conducteur), il fait de l'aluminium un m\u00e9tal tr\u00e8s peu sensible \u00e0 la corrosion g\u00e9n\u00e9ralis\u00e9e. Le diagramme de Pourbaix ou diagramme d'\u00e9quilibre potentiel-pH (Figure), donne une information sur l'\u00e9tat d'\u00e9quilibre de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure \u00e0 25\u00b0C en fonction du pH et de son potentiel.

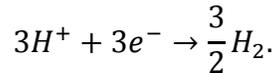
Les réactions fondamentales électrochimiques de la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux ont fait l'objet de plusieurs études [18,19]. De manière simplifiée, l'oxydation de l'aluminium dans l'eau a lieu suivant la réaction :



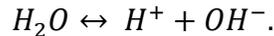
L'aluminium sous forme de métal, à la valence 0, passe en solution sous forme d'ion trivalent Al^{3+} en perdant trois électrons.

Cette réaction est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents pour capter les électrons ainsi libérés. Dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité : eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère, des considérations thermodynamiques montrent que seulement deux réductions sont possibles :

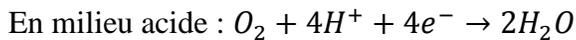
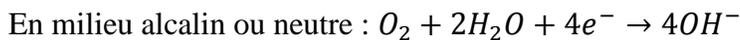
Réduction des protons H^{+} :



Les protons H^{+} proviennent de la dissociation de l'eau :

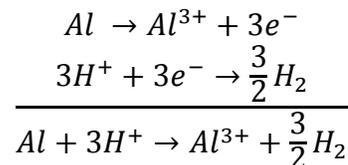


Réduction de l'oxygène dissous dans l'eau :

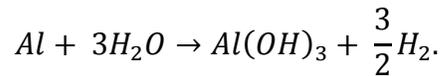


A 20°C sous la pression atmosphérique normale, la solubilité de l'oxygène dans l'eau est de 43.4 mg/kg. Elle diminue avec la température et n'est plus que de 30.8 mg/kg à 40°C et 13.8 mg/kg à 80°C.

Globalement, la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux est la somme des deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction :



ou bien



II.4. Les formes de corrosion de l'aluminium et de ces alliages :

La corrosion de l'aluminium peut se manifester sous deux formes plus ou moins décelables à l'œil nues : corrosion uniforme (généralisé) et corrosion localisée.

II.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

Elle se traduit par une diminution uniforme et régulière de toute la surface du métal. Elle se rencontre dans les milieux très acides ou très alcalins. La vitesse de corrosion est variante entre de quelque microns par an à quelque microns par heure selon la nature des acides ou des base et l'utilisation des inhibiteurs.



Figure II-3 : Corrosion générale d'une pièce en alliage d'aluminium [14]

II.4.2. Corrosion localisée

La corrosion est dite localisée lorsque les zones cathodiques et anodiques sont physiquement séparées, ce qui n'est pas le cas pour la corrosion généralisée. Elle peut être induite par des hétérogénéités de microstructure du matériau, par certaines espèces agressives présentes dans le milieu électrolytique ou encore par des phénomènes de dépôts ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau. Sont exposées ici les principales formes de corrosion localisée, à l'origine de la majorité des cas [20].

II.4.2.1. La corrosion galvanique

Est une forme de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, pour survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou atmosphère humide. C'est aussi le cas en général des alliages, contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice.

On parle alors de phénomènes de micro-couplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier.

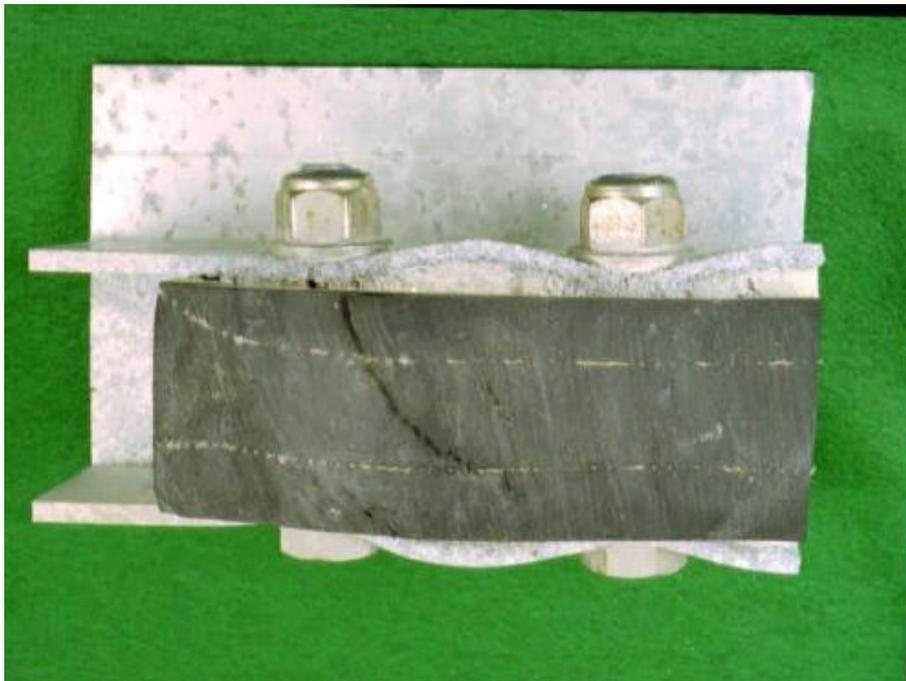


Figure II-4 : Corrosion galvanique de l'aluminium [14]

II.4.2.2. Corrosion par piqures

L'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion par piqures dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer)

(*Figure II-5*). Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions Cl^- sont adsorbés sur le film d'oxyde entraînant sa rupture aux points faibles. A l'endroit des ruptures du film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire AlCl . Une partie des piqûres initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ modifie le pH vers un pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Ces ions neutralisent chimiquement la solution et forment des chlorures d'aluminium. L'hydrolyse des chlorures d'aluminium AlCl_4^- provoque une acidification du fond de piqûre à $\text{pH} < 3$ causant l'auto-propagation de la piqûre. En diffusant vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme d'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ poussent l'hydroxyde vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. L'accumulation des produits de corrosion en surface peut obstruer l'ouverture de la piqûre et ainsi ralentir ou arrêter le processus. La corrosion par piqûres peut être caractérisée par trois paramètres principaux à savoir la densité de piqûres par unité de surface, la vitesse de propagation et la probabilité de piqûres [21].

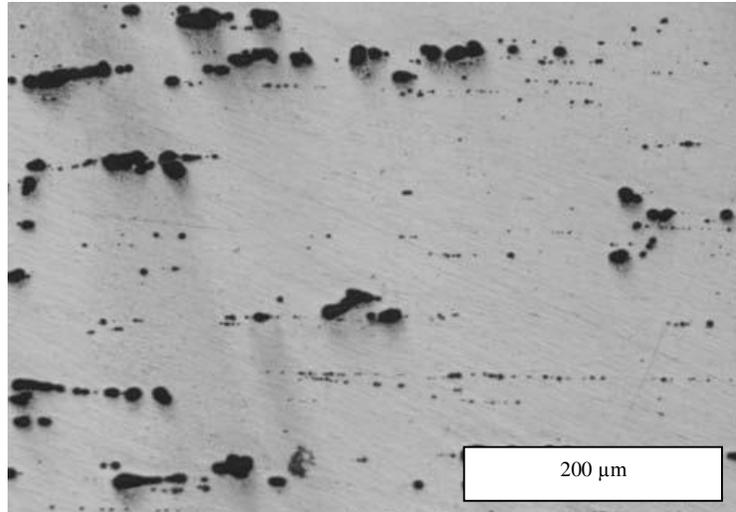


Figure II-5 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075-T7351, après 2h d'immersion dans une solution 0,1 M de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$ de NaCl [21]

II.4.2.3. Corrosion exfoliante ou feuilletante

C'est également une forme de corrosion intergranulaire qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (**Figure II-6**). Des feuilletés de métal inattaqués très minces subsistent entre ces plans et sont repoussés par le gonflement des produits de corrosion et s'écartent de la surface du métal comme les feuilles d'un livre. L'alliage 7075 est très sensible à ce type de corrosion[21].

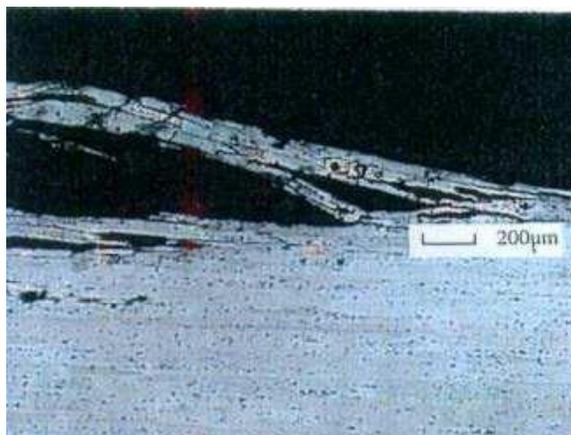


Figure II-6 : Photomicrographie MEB d'un alliage 2024-T351 développant de la corrosion feuilletante [22]

II.4.2.4. Corrosion galvanique

Ce type de corrosion se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique engendrant la formation d'un couple galvanique (*Figure II- 7*).

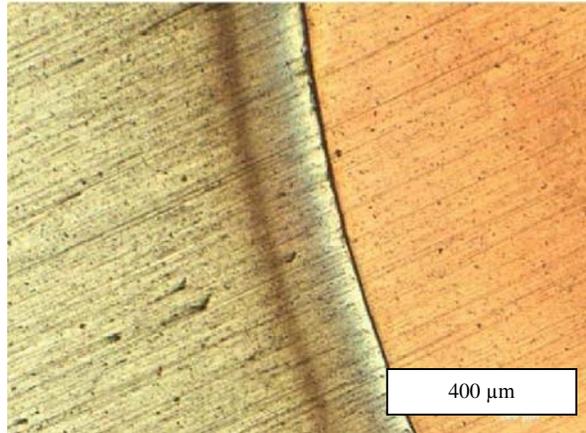


Figure II-7 : Micrographie optique de l'interface d'un couple galvanique Al pur / Cu pur après 24 h d'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M [23]

II.4.2.5. Corrosion intergranulaire

C'est, au même titre que la corrosion exfoliante et sous contrainte, une forme de corrosion structurale. Ce sont les hétérogénéités de microstructure qui en sont le moteur. En ce qui concerne les alliages de la série 2000, la sensibilité à la corrosion intergranulaire peut être induite par la précipitation aux joints de grains de particules riches en cuivre. Cette précipitation, se faisant à partir des atomes de cuivre de la solution solide, va induire une diminution de la concentration en cuivre de la zone adjacente aux joints de grains. Cette zone est dépourvue en cuivre et a donc un potentiel plus cathodique que les particules riches en cuivre des joints de grains mais aussi plus cathodique que la matrice d'aluminium elle-même. Un couplage galvanique peut donc avoir lieu, et aura donc comme conséquence la dissolution préférentielle et accélérée de cette zone adjacente aux joints de grains. Cette zone est par ailleurs appelée PFZ (Precipitate Free Zone) ou « dilute free zone ». En effet lors des étapes de précipitation structurale suivant la trempe, cette zone est dépourvue en soluté cuivre et ne sera donc pas le siège de la précipitation durcissante caractéristique de ces alliages [20].

II.4.2.6. Corrosion sous contrainte

Est un mode d'endommagement de matériaux exposés à un environnement corrosif et soumis à une contrainte mécanique. Ce mode de corrosion est caractérisé par la propagation de fissures perpendiculairement à la contrainte mécanique et en général le long des joints de grains dans le cas des alliages d'aluminium. La propagation de ces fissures de corrosion sous contrainte peut être décrite selon deux mécanismes [24]

La propagation électrochimique et la fragilisation par

- ❖ l'hydrogène. Le premier mécanisme est relativement intuitif, la contrainte jouant le rôle d'accélérateur de la corrosion intergranulaire détaillée précédemment. La dissolution anodique des joints de grains où zones adjacentes est accentuée par la contrainte mécanique qui empêcherait notamment une repassivation en pointe de fissure par concentration des contraintes [25] et déformation plastique.
- ❖ Un second mécanisme mettrait en jeu la fragilisation par l'hydrogène [26]. Les réactions de dissolution de l'aluminium (*III-1*) et (*III-2*) et de tout métal dans l'eau, produisent de l'hydrogène (produit de la réaction cathodique de réduction de l'eau). En pointe de fissure, l'hydrogène peut s'insérer dans le métal sous forme atomique, diffuser et s'accumuler dans les zones de déformation plastique où il est plus soluble. L'hydrogène va ensuite accentuer la décohésion intergranulaire et favoriser la propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

II.5. Protection contre la corrosion

Ils peuvent être classés en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

II.5.1. Protection électrochimique

Il existe deux types de protection par cette méthode : protection cathodique et protection anodique.

II.5.1.1. Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique consiste en l'apport des électrons nécessaires à la structure métallique à protéger, pour supprimer ou réduire sa dissolution.

Cet apport se fait par deux méthodes, soit par un courant imposé à partir d'une source extérieure de courant continue, soit par couplage galvanique (anode sacrificielle) avec un métal moins noble qui se corrode à la place de la structure à protéger. Dans les deux cas, le potentiel du métal à préserver est déplacé vers les valeurs négatives, ce qui permet de diminuer ou d'éviter les réactions anodiques de dissolution.

II.5.1.2. Protection anodique

Ce type de protection est réservé aux matériaux possédant un domaine de passivation anodique sur leurs courbes intensité-potentiel. Le principe consiste à maintenir le métal dans ce domaine anodique par application du potentiel correspondant. Dans ce cas, le courant de corrosion est fortement réduit. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant [27].

II.5.2. Ajout d'inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajoute par petites quantités et diminue de façon significative la vitesse de corrosion. Il existe trois types d'inhibiteurs suivant leurs modes d'action sur les réactions électrochimiques : les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les réactions anodiques, les inhibiteurs cathodiques qui agissent sur les réactions cathodiques et enfin les inhibiteurs mixtes qui modifient les vitesses des deux réactions partielles de corrosion ; anodiques et cathodiques. Les inhibiteurs sont surtout caractérisés par leur souplesse d'utilisation (avant ou en cours de fonctionnement) et par leur pouvoir d'action élevé. Ils d'adsorbent et forment un film mince[7].

II.5.3. Protection par traitement de surface

Elle se pratique soit par conversion de la surface, soit par application d'un revêtement extérieure.

II.5.3.1. Conversion de la surface

Les différentes couches de conversion sont suivant le procédé de fabrication, la passivation, l'anodisation, la phosphatation et la chromation.

- **La passivation**

Après traitement de l'aluminium dans une solution d'acide nitrique concentrée, les propriétés de la surface sont modifiées de telle façon qu'elles ne réagissent plus avec des solutions moins concentrées ; c'est le phénomène de passivation. Autrement dit, la passivation est la formation d'un film d'oxyde métallique en surface qui constitue un écran séparant le métal de son milieu.

- **L'anodisation**

- Procédé pratiqué surtout sur l'aluminium, le titane et leurs alliages, il consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle déjà existante, par une oxydation anodique. Il se forme à la surface du substrat une couche d'oxyde épaisse et parfaitement adhérente par le passage d'un courant électrique entre la structure à protéger qui est placée en anode et une cathode qui est généralement en nickel ou en plomb. La solution d'électrolyse est une solution d'acide sulfurique, chromique ou oxalique [28].

- **La phosphatation**

Elle concerne principalement l'acier, le zinc, l'aluminium, le cadmium et leurs alliages. Ce procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution aqueuse d'acide d'un phosphate primaire, le produit de l'attaque corrosive sur le métal précipite à la surface de ce dernier en formant une couche de phosphate. L'épaisseur de la couche formée est suivant les cas, mince lors de son utilisation comme couche d'accrochage pour les peintures et épaisse lors de son utilisation comme couche protectrice contre la corrosion. Ce type de traitement est aussi appliqué pour éviter le grippage et l'usure des pièces mécaniques qui subissent des frottements.

- **La chromation**

S'applique principalement au zinc et à l'aluminium. Le procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution acide de chromate ou de bichromate, une couche d'oxydes de chromate se forme à la surface. Ce traitement est complémentaire à la phosphatation ou à l'anodisation pour renforcer leurs effets [27].

II.5.3.2. Protection par revêtement

L'un des procédés les plus anciens pour la protection et le prolongement de la durée de vie d'un métal est l'élaboration des revêtements protecteurs, qui peuvent être non

métalliques ou métalliques. Les premiers sont de deux types : organiques, engendrant les revêtements en bitume, polymériques, les peintures, les vernis et non organiques tel que l'émail, le ciment et les céramiques réfractaires. Les dépôts métalliques sont aussi divers qui varient allant du simple étamage jusqu'aux dépôts des métaux précieux d'argent ou de dorure.

Le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires sont en fonction de l'objectif à atteindre qui est le plus souvent l'amélioration des caractéristiques des surfaces pour accroître leurs résistance vis-à-vis de la corrosion et de l'usure, ainsi que leur comportement aux frottements. Des revêtements sont aussi élaborés dans le but d'obtenir un meilleur aspect extérieur [28].

PARTIE

EXPERIMENTALE

Chapitre III :

Dispositifs Expérimentaux

III.1.Introduction

Dans ce chapitre on site les différentes techniques et étapes de préparation, de caractérisation ainsi que les techniques de mesure sont bien expliquées.

III.2.Matériau de l'étude

Afin d'étudier le comportement en corrosion de l'aluminium dans un milieu acide, on a reçu des échantillons d'un alliage à base d'aluminium et du Zinc comme élément d'alliage, de la famille 7000, sous forme des petits cylindres, 9 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

III.2.1.Composition Chimique :

La composition chimique du matériau utilisé est donnée dans le tableau suivant :

Table III-1 : la composition chimique du matériau utilisé

Element chimique	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Ti	Cr	Autres
Pourcentage massique	Base	5.1-6.1	2.1-2.9	1.2	0.5	0.4	0.3	0.2	0.18-0.28	0.15

III.2.2.Préparation métallographique des échantillons

III.2.2.1.Enrobage :

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par la microscopie. Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis de remplir ces moules par une résine polymère qui après solidification piège l'échantillon. Nous avons utilisé l'enrobage à froid pour éviter toutes transformations et changements structuraux.

L'enrobage à froid consiste à mettre l'échantillon dans un moule et d'ajouter le mélange résine - durcisseur, et ensuite laisser la résine se solidifier pendant quelques minutes.

La **Figure III-1** ci-dessous montre un échantillon enrobé à froid.

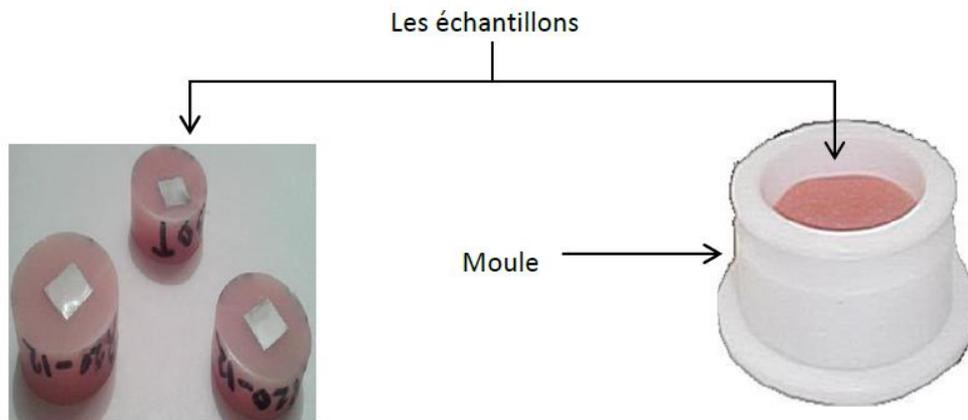


Figure III-1 : Photos de l'échantillon enrobe à froid

III.2.2.2.Polissages :

L'observation microscopique nécessite une surface plane et bien polie de l'échantillon observé, pour notre travail nous avons utilisé le polissage mécanique, avec l'utilisation de l'eau comme lubrifiant, pour éviter le chauffage de la surface pour permettre aussi d'éliminer les débris causés par l'abrasion. Il y a deux types de polissage :

➤ Polissage grossier :

Est considéré comme l'étape critique du processus de préparation d'un échantillon métallographique. Les papiers abrasifs de granulométries croissantes (400, 600, 1000 et 1200). Parce qu'on travaille avec l'aluminium et pour assurer un bon état de surface on utilise aussi des papiers abrasifs 2400 et 4000. L'échantillon est rincé à l'eau à chaque changement de papier pour éviter que des particules de grand diamètre n'affectent le stade de polissage à plus faible taille de grain. A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries.

Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique de marque HITECH MP séries ou le papier abrasif qui est fixé sur un disque de diamètre $D=20$ cm tournant dans un plan horizontal avec une vitesse d'environ 300 trs/min (*Figure III-2*).



Figure III-2 : Polisseuse mécanique

➤ Polissage de finition :

On a utilisé un feutre, avec de une pâte diamantée de granulométrie $3 \mu\text{m}$, cette opération peut durer plus de 5 min pour obtenir une surface miroir sans stries.

III.3. Attaque Chimique :

Pour l'attaque chimique on a utilisé la solution basique NaOH avec une concentration du 15%.

Le procédé de cette opération consiste à immerger l'échantillon dans la solution pendant 58 secondes approximativement.

III.4.Observation microscopique :

Les échantillons sont préalablement polis mécaniquement au papier abrasif de granulométrie décroissante suivi d'une finition à l'alumine. Les échantillons subissent ensuite une attaque avec la solution NaOH 15%.

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, pour caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.

L'avantage de ce microscope optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Il est relié à un micro-ordinateur et permet l'observation des échantillons avec un agrandissement qui varie de 50 à 500 fois.

Les différentes analyses ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un microscope optique « OPTIKA M-789 » muni d'une caméra assisté par un logiciel « OPTIKA2 » qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur (*Figure III-3*).



Figure III-3 : Microscope optique OPTIKA M-789

III.5. Calcul du taux de corrosion

L'analyse d'images permet d'étudier des échantillons à l'échelle microscopique. Les deux grands types d'utilisation sont l'analyse quantitative et la reconnaissance. Dans le premier cas, c'est l'exploitation de données numériques, portant aussi bien sur la taille, la densité, la couleur, la forme des objets ou la morphologie des structures, qui est primordiale. Dans le second cas, c'est l'identification des formes qui peuvent être identifiées soit à partir de mesures, comme en analyse quantitative, soit à partir des transformations d'images suivies uniquement d'un dénombrement pour tester la présence ou non de la figure recherchée.

Pour le traitement et l'analyse d'images obtenues par microscope optique, nous avons utilisé le logiciel « Image J ». Ce dernier est un logiciel Développé en langage JAVA qui permet d'effectuer plusieurs opérations : dénombrer des particules, mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours, calculer la taille moyenne des grains...

Les étapes suivies pour l'analyse des images sont :

1. La lecture des images qui représentent les micrographies d'un même échantillon pour cela on clique sur la commande « Import » puis « Image Sequence. »
2. Sélectionner toutes les micrographies choisies
3. Imposer une échelle

Une image numérique est composée de pixels. Une des premières opérations classiques est donc de convertir la taille des pixels en longueur physique. Pour cela, il faut

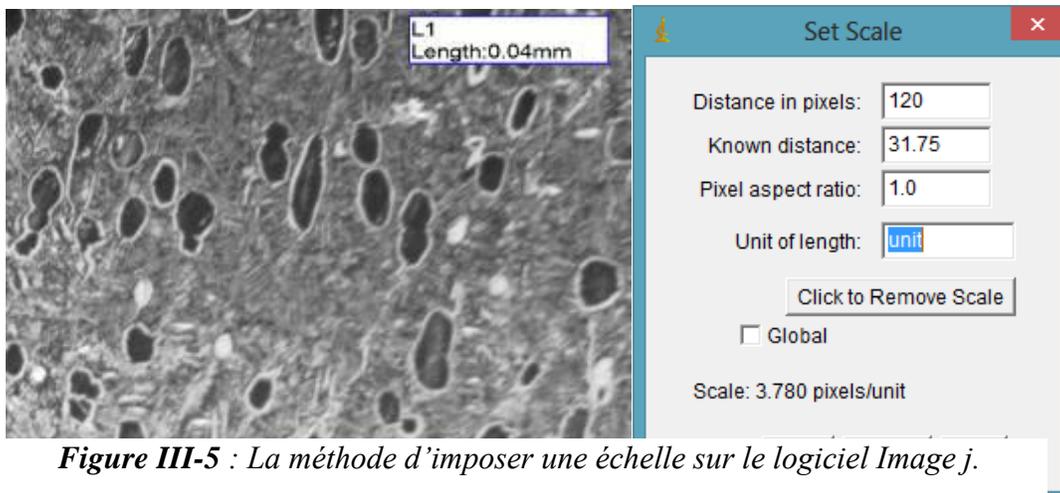


Figure III-5 : La méthode d'imposer une échelle sur le logiciel Image j.

prendre une échelle sur l'image. A l'aide de l'outil "straight line", on peut tracer une ligne entre les extrémités de cette échelle. La longueur de la ligne (en pixels) s'affiche sur la barre d'outils. Pour passer des pixels à une longueur physique, on clique sur Analyse/Set Scale... et on indique l'unité de mesure et la longueur dans la case "known distance" (*Figure III-5*).

4. Pour séparer les phases noires des phases blanches on clique sur Image /Adjust/Threshold. Il suffit de faire glisser le curseur (*Figure III-6*).

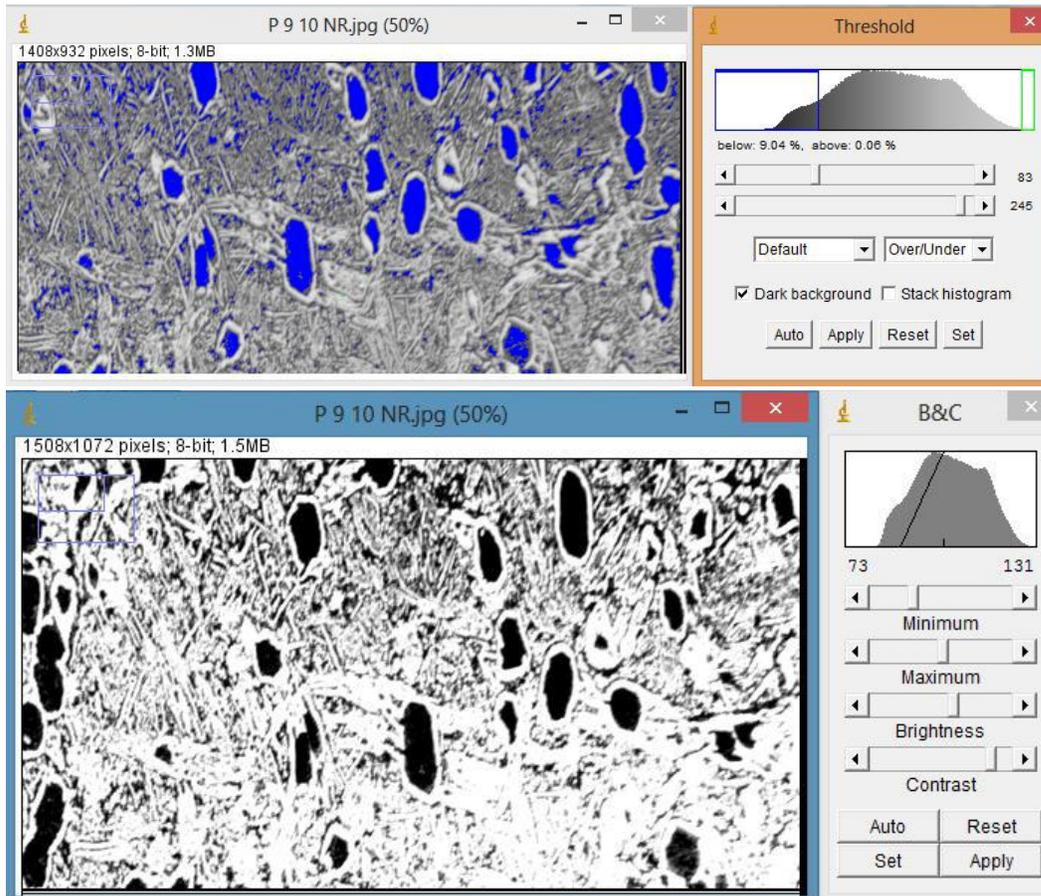


Figure III-6 : Localisation des précipités, micrographie optique traitée

4. En utilisant la commande « Process » puis choisir la commande « Binary » ensuite «MakeBinary », pour rendre notre image binaire (*Figure III-7*).

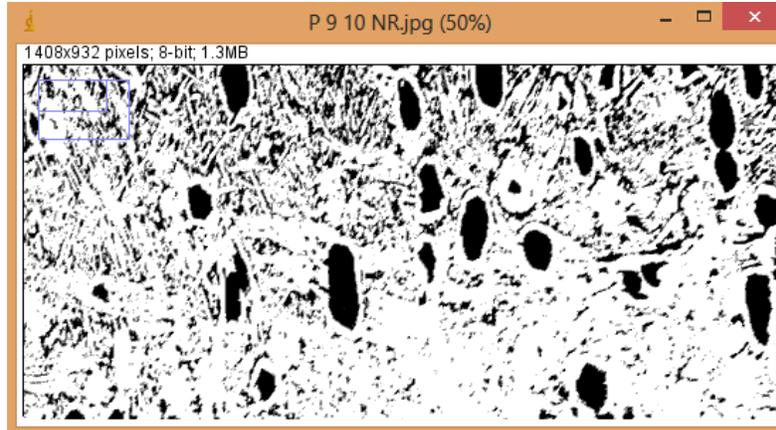


Figure III-7 : Rendre une image binaire à l'aide de ImageJ

Pour calculer la taille moyenne des grains :

1. On choisit notre une échelle :

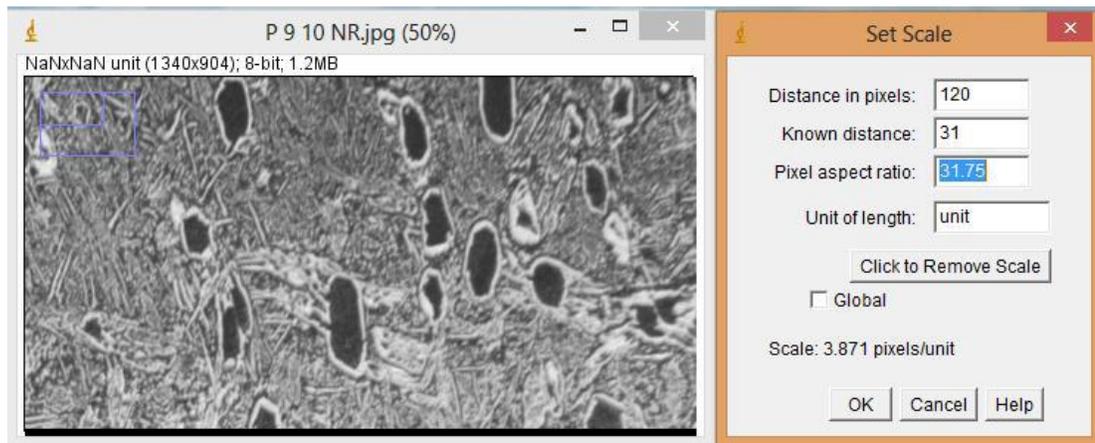


Figure III-8 : Méthode pour imposer un échelle sur ImageJ

Obtention des résultats :

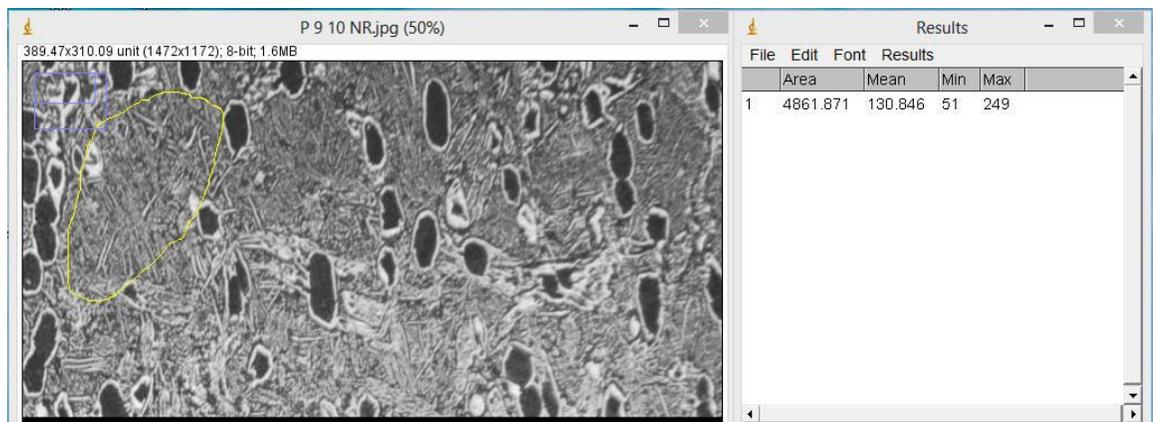


Figure III-9 : Les étapes pour calculer la taille des grains.

On peut utiliser une autre méthode pour le calcul de la taille moyenne des grains basé sur les étapes suivantes :

- Dessiner plusieurs droites
- Calculer la longueur de chaque droite (analyze/measure)
- Diviser la longueur par le nombre des grains
- Faire la moyenne

III.6. Techniques de mesures électrochimiques

III.6.1. Cellules électrochimiques

L'étude des processus de corrosion électrochimiques des alliages est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes munie d'une double paroi permettant une régulation thermostatique au moyen d'un thermostat. La cellule est munie d'un couvercle à cinq orifices facilitant l'introduction des trois électrodes ; les deux autres sont prévus pour l'entrée et la sortie de gaz.

III.6.2. Les électrodes

- **L'électrode de référence** : électrode au calomel saturé en AgCl;
- **La contre-électrode** : plaque de platine de type XM 140 de RADIOMETER-TACUSSEL
- **L'électrode de travail**

Les échantillons ont été usinés sous forme d'un barreau cylindrique de 3 mm de longueur et de 8 mm de diamètre entouré d'une gaine thermo-rétractable de manière à obtenir une surface de contact avec la solution constante et égale à la section droite de l'ordre du (2 cm^2).

Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, l'électrode est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse angulaire constante Ω (tours/min). Le courant, I , circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire minimisant ainsi la

chute de tension entre l'électrode de travail et l'électrode de référence par rapport à laquelle on mesure le potentiel E.

L'utilisation de l'électrode à disque tournant est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude des processus électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail car elle permet de maîtriser les phénomènes de diffusion convection dans l'électrolyte et ainsi de fixer les conditions hydrodynamiques pour chaque expérience de manière à assurer une reproductibilité satisfaisante. La cellule étant en contact direct avec l'air ambiant, les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante.

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons sont polis mécaniquement au papier SiC de granulométrie décroissante de 1000 jusqu'à 2400. Une finition sur un feutre imbibée d'une suspension d'alumine nous a permis d'obtenir une surface miroir. L'échantillon ainsi préparé est rincé à l'eau distillée.

III.6.3.Solution corrosive

Les essais de corrosion sont réalisés dans une solution agressive d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 1.5% en masse. La solution qui a été préparé au sein du laboratoire du Département Métallurgie est obtenue d'une dilution d'un acide sulfurique concentré 96 – 98% en poids qualité

III.6.4.Dispositif de mesure

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat de type VoltaLab PGZ301 piloté par un micro-ordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés grâce à un logiciel de mesures, VoltaMaster4



Figure III-10 : Potentiostat de type VoltaLab

destiné pour tous types de mesure. Les électrodes de la cellule électrochimique sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre, *Figure III-10*.

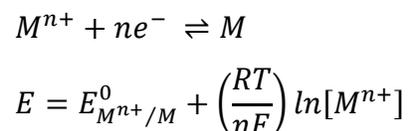
III.6.5. Essais électrochimiques de corrosion

III.6.5.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [29].

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [30].

Le potentiel d'abandon de l'électrode est exprimé par la loi de Nernst. Ainsi pour l'équilibre :



Où

$E_{M^{n+}/M}^0$: Potentiel standard du couple (M^{n+}/M)

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \text{ J/mol/K}$)

T : Température absolue de l'électrolyte en Kelvin

n : nombres d'électrons échangés

F : Constante de faraday ($F = 96500 \text{ C}$)

$[M^{n+}]$: activité de l'ion métallique à l'interface métal/solution

III.6.5.2. La courbe courant-tension

Les techniques électrochimiques ont pris, depuis quelques décennies, une position dominante car (i) elles sont basées sur des quantités électriques (courant, potentiel) et une manipulation aisée et (ii) ces quantités sont directement porteuses d'information liées à la corrosion. Les mesures électrochimiques donnent une information moyennée dans l'espace, provenant de la surface de l'électrode [31, 32]. Le dispositif à trois électrodes (**Figure III-11**) employé dans notre étude utilise un potentiostat EGG Princeton 263 qui permet le balayage et l'amplification de la tension depuis la zone de comportement cathodique jusqu'à la zone de comportement anodique d'aluminium (7075-T6). Le but de ce choix est de se situer entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive.

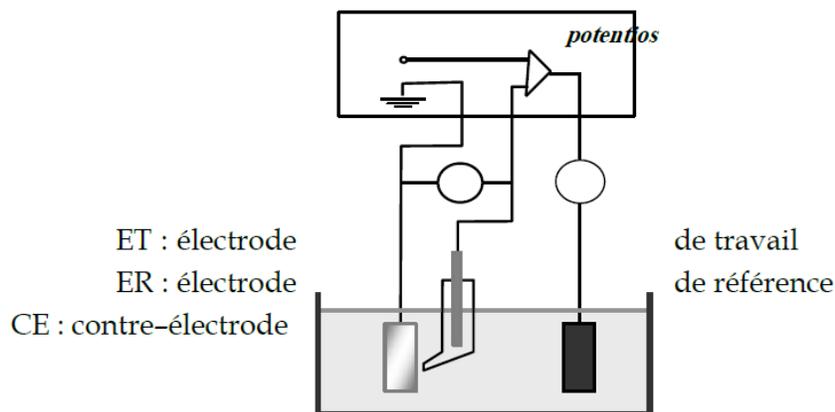


Figure III-11 : Schéma du dispositif pour tracer une courbe $i = f(E)$ avec le potentiostat [33]

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est illustré sur la **Figure III-12**. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée (ECS) utilisée à cause de son emploi simple au laboratoire et munie d'un capillaire de Haber–Luggin. Cette électrode correspond au système $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$; son potentiel dépend de la température et vaut $+245\text{mV}/\text{ENH}$ à 25°C .

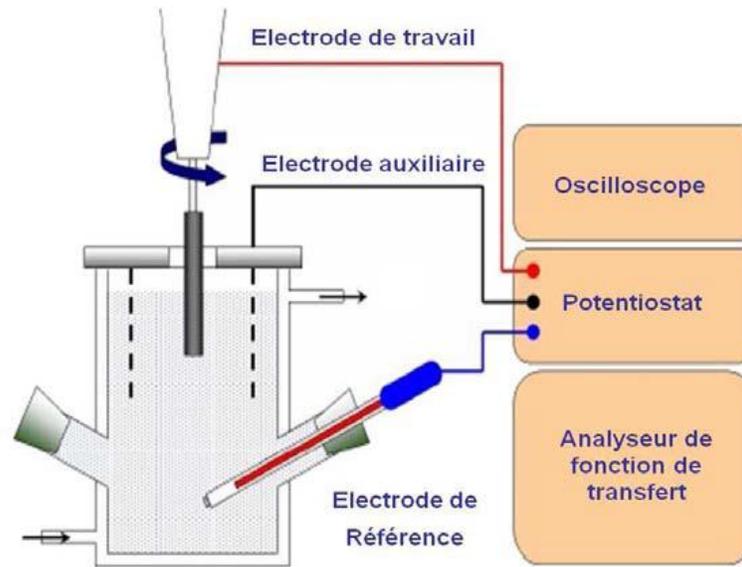


Figure III-12 : Montage de la cellule électrochimique

III.6.6.Méthodes d'analyse électrochimique

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation linéaire de l'électrode d'aluminium (7075-T6) Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique. Donc, on applique un potentiel autre que le potentiel naturel d'abondan et le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart ΔE entre les potentiels imposé rapporté au potentiel d'abondan est appelée « polarisation ».

Egalement désigné par potentiel de circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel de corrosion est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

La Figure III-13 : représente cette méthode dans le cas simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état n-valent, la réaction cathodique est la réduction des protons H⁺ en hydrogène moléculaire

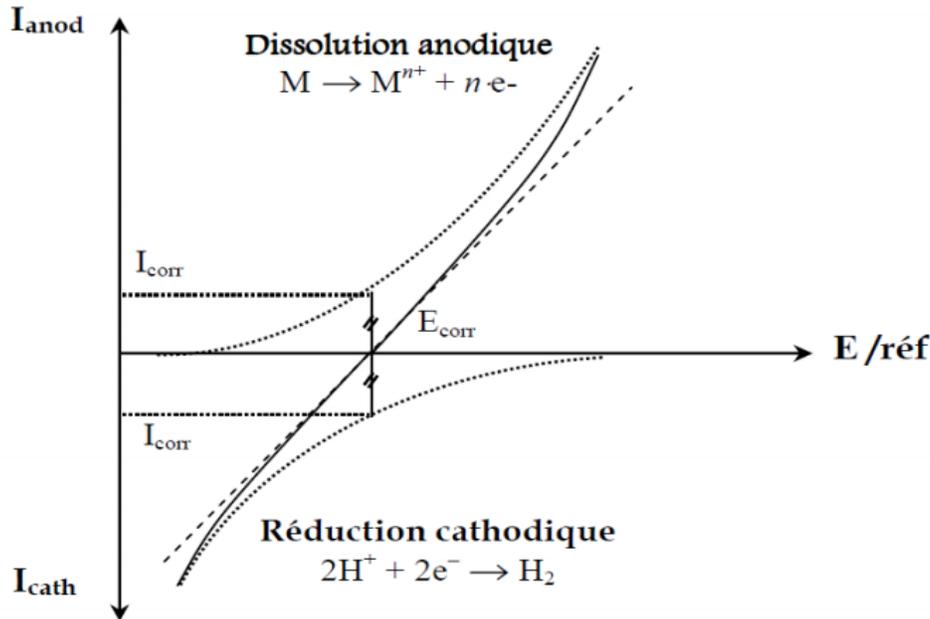


Figure III-13 : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [32]

III.6.6.1. Détermination des paramètres cinétiques :

La courbe $I = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison des processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Elle est la seule accessible à l'expérience. L'impossibilité de calculer i_{corr} à l'aide de la seule valeur de E_{corr} qui est un potentiel mixte, conduit à exploiter la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi-logarithmique (courbe $\log i - E$) par deux méthodes : la 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation, la 2^{ème} est une méthode locale seulement au point E_{corr} .

III.6.6.1.1. Pentes de Tafel (b_a , b_c)

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension K appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en

milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Sur la représentation, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation $i = f(E)$ présentent une partie linéaire dans un domaine anodique et cathodique limité, appelé domaine de Tafel. Le tracé de ces courbes en coordonnées semilogarithmiques, pour des surtensions $\eta \geq |100|$ mv présentent des parties linéaires communément appelées droites de Tafel.

➤ **Régime d'activation pur**

Comme l'indique la relation de Bulter-Volmer, la cinétique est d'autant plus lente que le courant d'échange, i_0 , est faible. Il est donc nécessaire d'avoir une surtension d'activation plus élevée pour obtenir une valeur donnée du courant. Par contre, si le courant d'échange est très grand, le système peut fournir des courants intenses, pour des valeurs très petites de la surtension. On notera, en outre, que si la surtension (en valeur absolue) est élevée. Ainsi, une polarisation en direction cathodique traduit des surtensions négatives. Pour des surtensions très négatives, η_c , l'équation de Bulter Volmer peut s'écrire :

$$i = i_0 \exp - \beta \frac{nF}{RT} \eta$$

Soit:

$$\ln i = \ln i_0 - \beta \frac{nF}{RT} \eta$$

On peut aussi exprimer η_c :

$$\eta_c = \frac{2.303 RT}{\beta nF} (\log i_0 - \log i)$$

La dernière relation représente l'équation d'une droite appelée droite de Tafel, associée à un processus cathodique. Elle exprime la linéarité entre la surtension et le logarithme du courant :

$$\eta_c = a + b_c \log i$$

Et la pente de Tafel cathodique, b_c , déduite :

$$b_c = \frac{2.303RT}{\beta nF}$$

Et le coefficient de transfert cathodique β :

$$\beta = \frac{0.06}{nb_c}$$

De la même manière, on exprime la pente et le coefficient de transfert anodique pour une valeur de surtension très positive, η_a :

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF}$$

Et :

$$\alpha = 2.303 \frac{RT}{b_a nF} \quad \text{ou bien} \quad \alpha = \frac{0.06}{nb_a}$$

Une telle droite de Tafel associée à une réaction de réduction est représentée sur la **Figure III-14**, où est également reprise la droite de Tafel associée à une réaction d'oxydation.

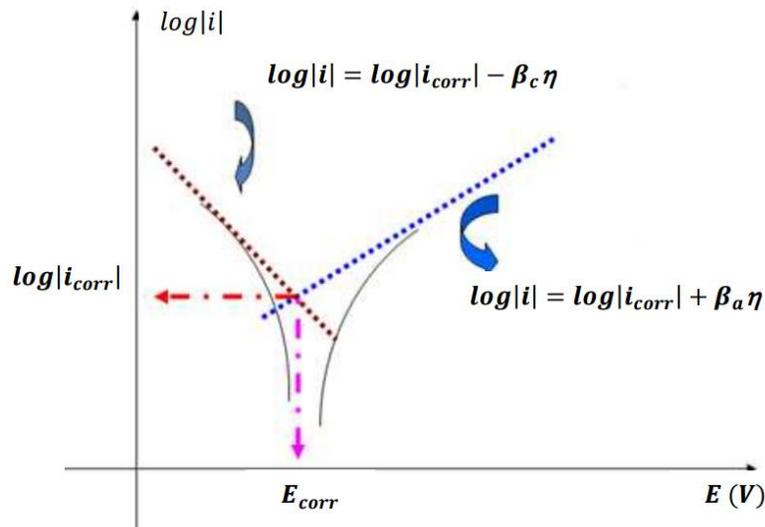


Figure III-14 : Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel)

➤ *Régime mixte*

Pour un régime mixte, si on impose une tension fixe, les concentrations des espèces intermédiaires et les densités de courant varient avec le temps, et la réaction globale n'obéit pas à la loi de Butler-Volmer. Mais à la formule de surtension en régime mixte. La détermination des pentes de Tafel dans ce cas est réalisable mais en passant par la correction de diffusion.

Les pentes de Tafel, b_a , b_c , s'expriment en volt par décades « unités semi-logarithmiques par unité de tension ». Les valeurs des marges cathodique et anodique sont fixées à 250 mV de part et d'autre de E_{corr} , pour négliger la contribution du courant inverse lors d'un processus cathodique ou anodique. Ainsi chacun des deux processus est caractérisé par des phénomènes qui surgissent en balayant les valeurs du potentiel.

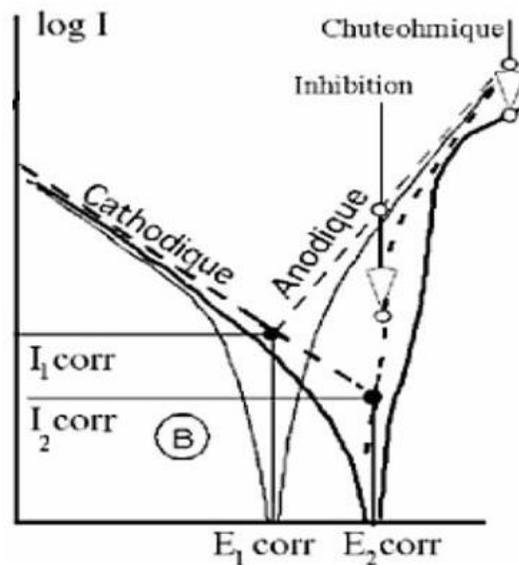


Figure III-15 : Représentation de la relation Butler-Volmer d'un régime mixte

III.6.6.1.2. Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation (i_{corr} , R_p)

➤ *Le courant de corrosion i_{corr}*

La *Figure III-14* présente la méthode graphique de la détermination de la densité de courant de corrosion. En effet, l'intersection des droites de Tafel cathodique et anodique donne les coordonnées (i_{corr} , E_{corr}). Cependant, on peut aussi déduire le courant de corrosion en considérant uniquement la droite de Tafel cathodique puisqu'une polarisation cathodique ne corrode pas l'échantillon.

➤ *Résistance de polarisation R_p*

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage en potentiel de quelques millivolts de l'ordre de $\Delta V = \pm 10\text{mV}$ autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant. Elle est également connue sous le nom de polarisation linéaire (Formule de Tern et Geary).

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{1}{2.303 i_{corr}} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

La résistance de polarisation, R_p , est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

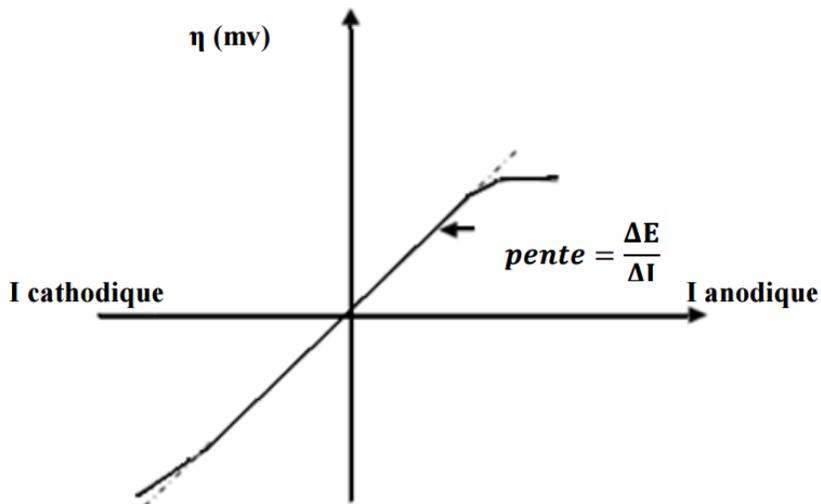


Figure III-16 : Principe de la détermination graphique de la résistance de polarisation

Une méthode indicatrice de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour des réactions simples de transfert de charge :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{K}{R_p}$$
$$K = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

Où b_a et b_c sont les pentes anodique et cathodique de Tafel. Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel, b_c , est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p}$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle du transfert de charge, b_a , est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$i_{corr} = \frac{b_c}{2.303R_p}$$

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de sa simplicité. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des pentes de Tafel, b_a , b_c , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

Chapitre IV :

Résultats et interprétations

IV.1.Microstructure

IV.1.1Microstructure du surface de l'alliage d'aluminium 7075

La morphologie des grains des alliages a été étudiée par observation au microscope optique après attaque de la surface avec la solution basique NaOH 15%. Ces observations ont été réalisées sur le plan perpendiculaire à la direction de laminage (PPL) pour l'alliage.

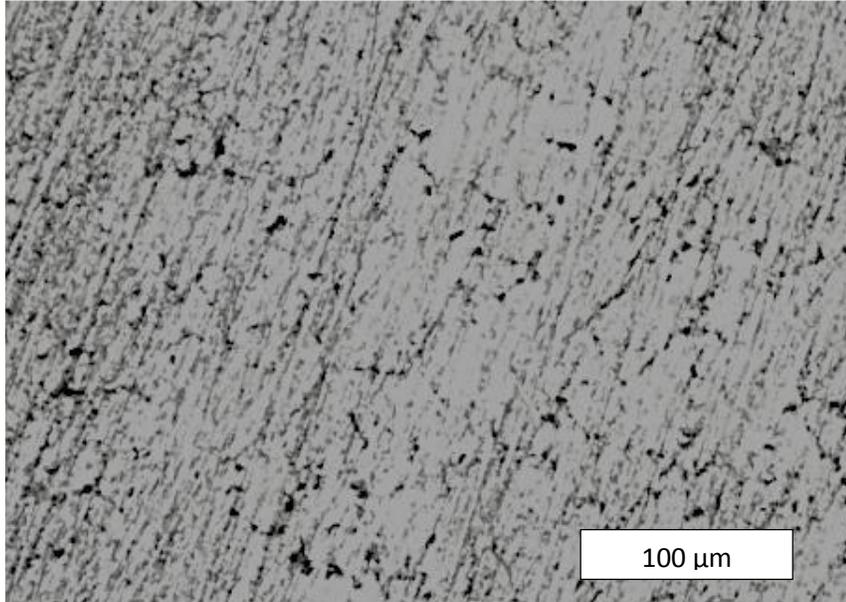


Figure IV-1 : Microstructure d'alliage d'aluminium 7075 avant l'attaque chimique.

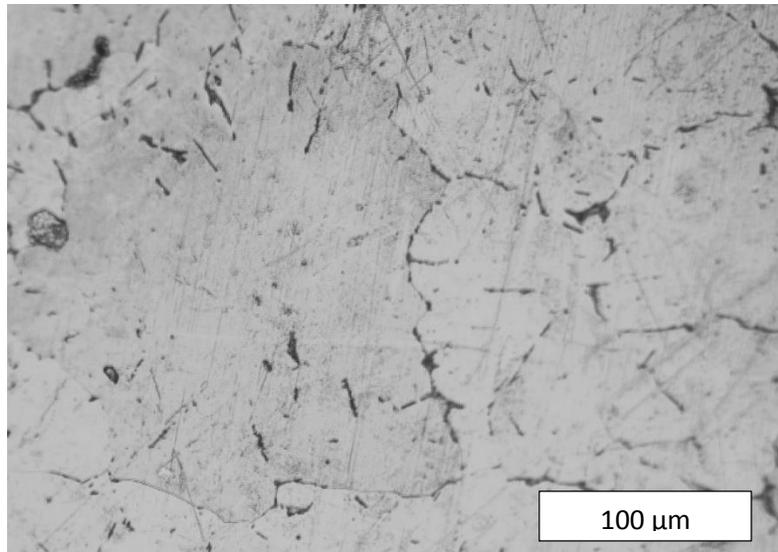


Figure IV-2 : Microstructure d'alliage d'aluminium 7075 après l'attaque chimique (solution NaOH 15%)

Avant l'attaque chimique *Figure IV-1*, on ne peut pas distinguer les grains et leurs propriétés (taille, forme...etc.), mais on peut observer des précipitations du zinc sur la surface de l'aluminium. Après l'attaque chimique *Figure IV-2*, on observe que les grains sont de taille peu homogène avec une distribution de longueur qui peut aller de 150 à 400 μm et une distribution de largeur qui varie entre 10 et 30 μm . Les grains observés montrent une morphologie allongée, caractéristique également des matériaux laminés.

Cet alliage a une structure granulaire avec la présence de particules intermétalliques distribuées de façon aléatoire sur toute la surface de l'alliage. De plus, on peut noter la présence de petits précipités qui décorent la façon continue tous les joints de grains.

IV.1.2 Observations microscopiques des matériaux après essais de corrosion

Les *Figures (IV-3, IV-4)* présentent les micrographies de la surface de l'alliage 7075 obtenues au microscope optique après 2 h et 8 h d'immersion au potentiel de corrosion dans les deux solutions H_2SO_4 0.25M et NaCl 0.1M.

Pour l'immersion dans les deux solutions, on observe une surface dégradée. Les photos révèlent une forte attaque au niveau des particules intermétalliques mixtes. Dans ces précipités on observe une dissolution sélective d'une partie de la particule. Ces zones sont anodiques par rapport à la matrice et par rapport au reste de la même particule. On peut déduire que les phases nobles de la particule doivent avoir un potentiel de corrosion proche de celui de la matrice car celles-ci (phases nobles et matrice) ne sont pas attaquées. Il est aussi important de remarquer l'attaque généralisée sur des petits précipités Al-Cu-Mn autour des particules intermétalliques mixtes. Après la dissolution des particules intermétalliques en surface sous l'effet du couplage galvanique. Le film passif de la matrice contrôle le processus de corrosion de l'alliage. En effet, il n'y a pas d'évolution notable de la dégradation des particules pour des temps d'immersion plus longs.

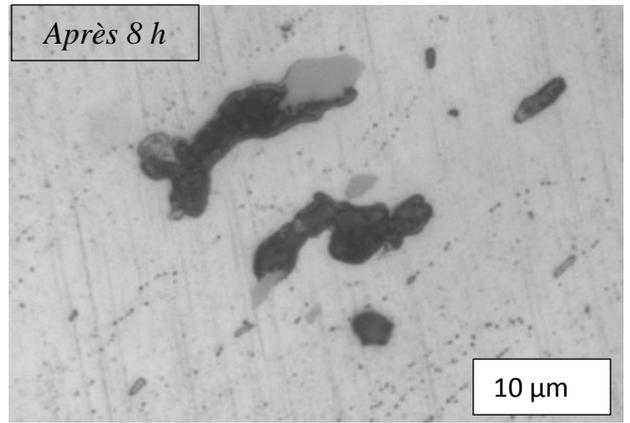
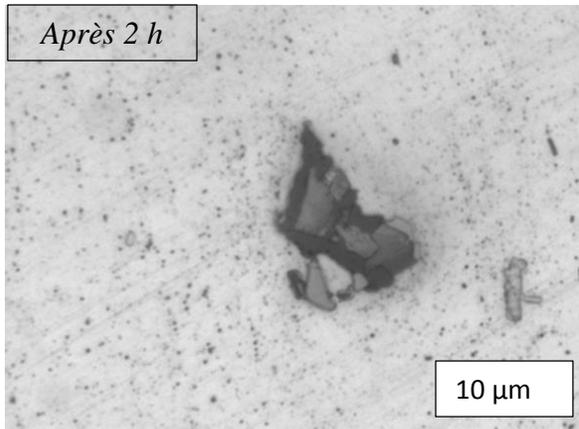


Figure IV- 3 : Micrographies optiques de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenues après 2 h et 8 h d'immersion dans la solution de H₂SO₄ 0,25 M

M

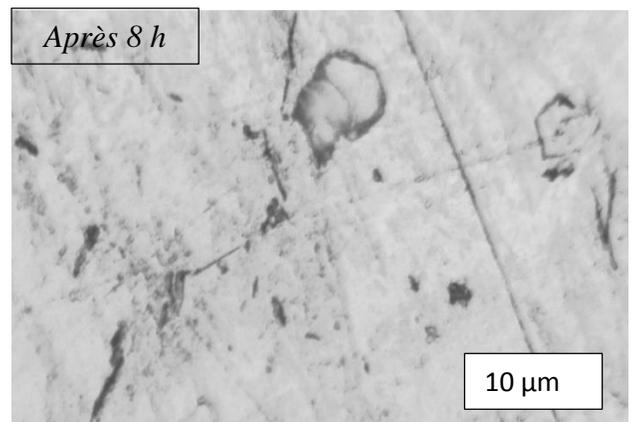
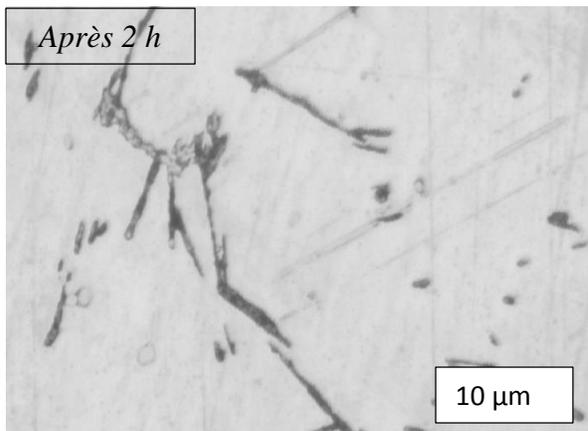


Figure IV- 4 : Micrographies optiques de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenues après 2 h et 8 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M

IV.2.1 Etude de la caractéristique courant-tension

La **Figure IV-5** présente l'évolution de la caractéristique courant-tension (tracé de Tafel) de l'alliage d'aluminium 7075 lorsqu'il est en contact d'une solution de H_2SO_4 0.25 M pour différents temps d'immersion.

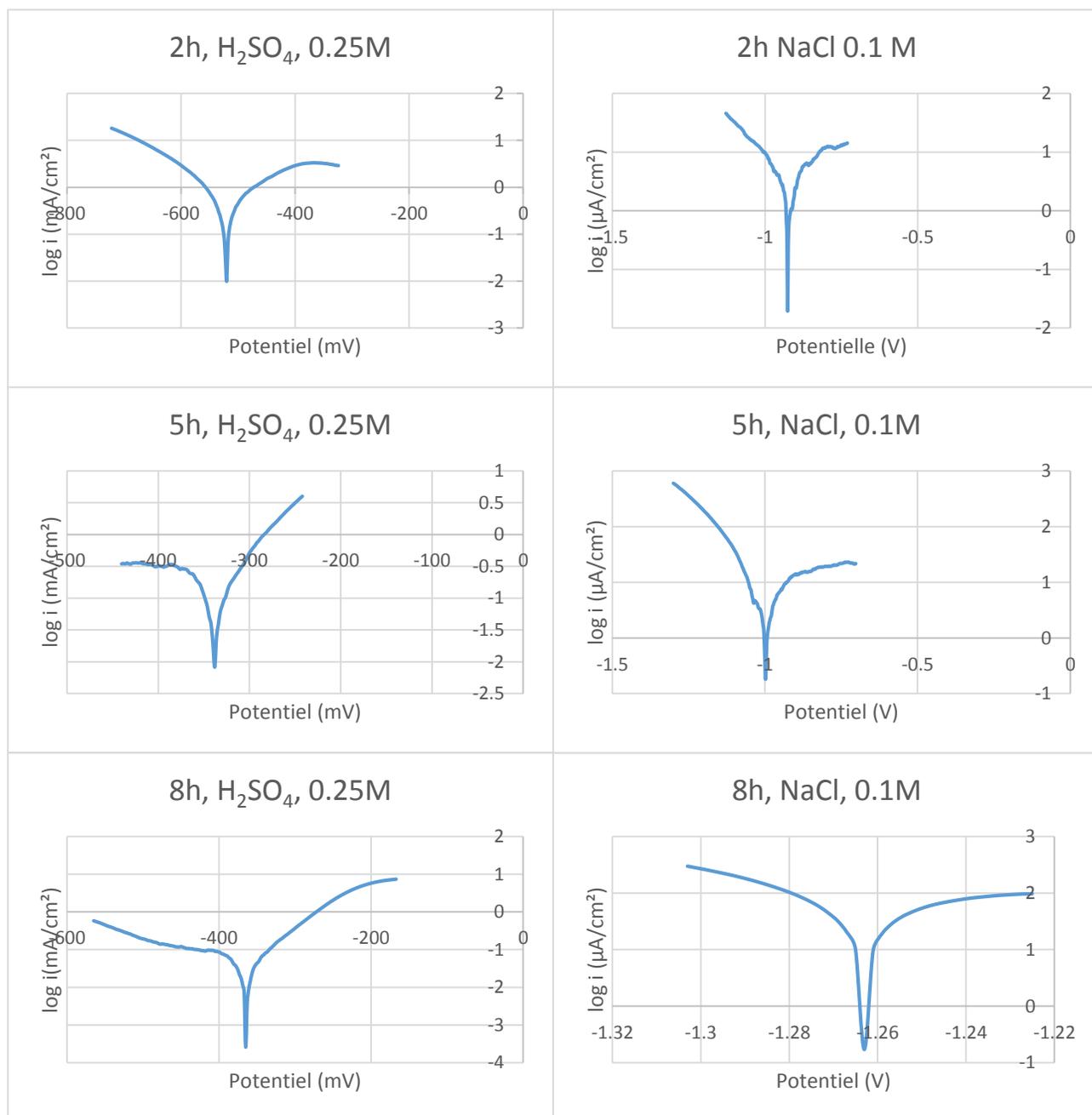


Figure IV-5 : Courbes de polarisation $\log i$ - E de l'alliage d'aluminium 7075 dans une solution H_2SO_4 0.25M et une solution NaCl 0.1 M

Les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans le *Tableau IV-1*.

Les courbes de polarisation montrent que le comportement des alliages en milieu acide est régi globalement par un mécanisme d'activation. Ainsi, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont mesurés à partir du tracé des droites de Tafel pour lesquelles les branches anodiques et cathodiques montrent que la réaction de corrosion est sous contrôle thermodynamique (non diffusionnel).

Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 7075 dans la solution H_2SO_4 0.25M

Temps	Solution	E_{corr}	I_{corr}	ba	bc
		mV	mA/Cm ²	mV	mV
2h	H ₂ SO ₄	-553	0.8932	238.4	-144.7
	NaCl	-1120	48.4268 .10 ⁻³	692.8	-178.3
5h	H ₂ SO ₄	-353	0.1547	67.3	-125.4
	NaCl	-1067	14.7898 .10 ⁻³	1105.9	-187.2
8h	H ₂ SO ₄	-378	0.0359	64.1	-183.4
	NaCl	-1270	42.2855 .10 ⁻³	68.5	-42.5

On note que durant les 2 premières heures d'immersion initiales prends une valeur de -553 mV, et diminue avec le temps d'immersion, on peut noter « considérons les erreurs expérimentales » que sa valeur se stabilise un peu durant les 5 jusqu'à 8h d'immersion. On peut noter aussi qu'il y a une diminution de la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

On note que le potentiel de corrosion subit une petite augmentation de -1.120V après 2 heures d'immersion, vers -1.067V après 5h d'immersion, et diminuera vers 1.270V après 8h d'immersion,

IV.2.2. Etat de surface après la polarisation :

Les surfaces des matériaux ont été observées après la polarisation cathodique. Les *Figures IV-(6, 7, 8, 9)* présentent les micrographies de la surface de l'alliage 7075 obtenues au microscope optique après une polarisation dans une solution de H_2SO_4 0.25M et une solution NaCl 0.1M.

Après 2h : dans la polarisation dans la solution NaCl 0.1 M, on notera une petite dégradation dans la surface de l'alliage représentée dans les joints des grains qui consiste une corrosion inter-granulaire. Mais pour la solution H_2SO_4 0.25 M on peut noter une dégradation importante que celle pour l'immersion dans la solution NaCl 0.1 M, la dégradation est présentée dans les joints des grains qui consiste une corrosion inter-granulaire et aussi dans les précipités présentés dans les grains qui consiste une corrosion par piqûre.

Après 5h : la dégradation continue dans les surfaces immergées dans la solution NaCl 0.1M, la corrosion granulaire est plus importante que celle montrée après 2h d'immersion dans cette solution, avec l'apparition de petites piqûres. Aussi pour les surfaces immergées dans la solution H_2SO_4 0.25M la dégradation continue mais c'est vraiment important qu'après 2h d'immersion, même après 5h d'immersion dans la solution NaCl 0.1M, les piqûres sont plus grandes et la corrosion inter-granulaire est aussi plus importante.

Après 8h : la dégradation de la surface immergée dans la solution H_2SO_4 0.25M est vraiment importante qu'après 5h d'immersion dans cette solution. Pour les surfaces immergées dans la solution NaCl 0.1M, on peut noter l'apparition des piqûres plus importante qu'après 5h d'immersion, aussi la corrosion granulaire est plus importante.

Recap. : La surface de l'alliage 7075 est peu sensible à l'effet de la polarisation. On observe sur les *Figures IV-(6, 7, 8, 9)* que les particules intermétalliques et la matrice ne présente pas l'attaque significative. Certaines particules intermétalliques mixtes présentes une attaque ponctuelle sur une des phases, la phase attaquée est la phase Al-Cu-Fe-Mn qui contient de Cu. Cette phase est aussi sensible à la polarisation cathodique. Ces résultats confirment que la présence de Cu dans les particules intermétalliques facilite le processus de réduction de l'oxygène sur la particule.



Figure IV-6 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 2 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M.

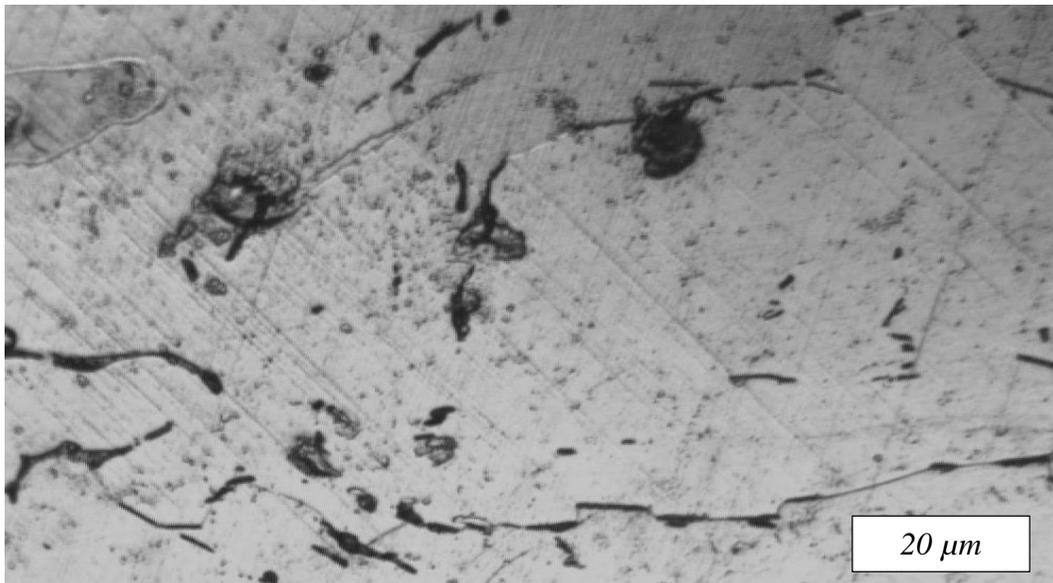


Figure IV-7 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 2 h d'immersion dans la solution H₂SO₄ 0.25M

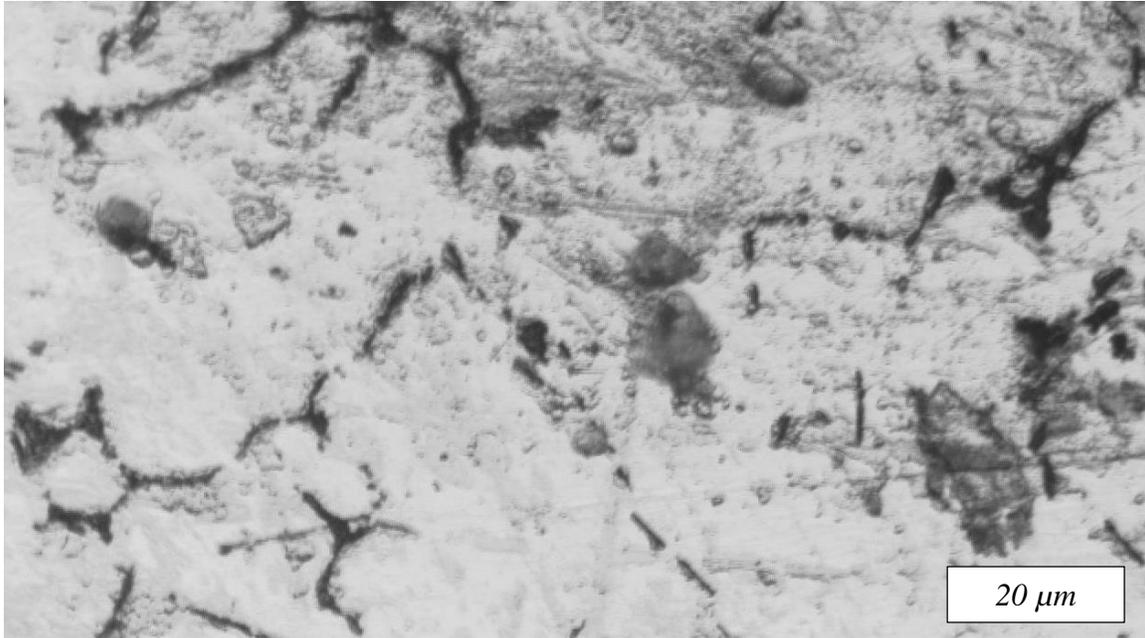


Figure IV-8 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 5 h d'immersion dans la solution H_2SO_4 0.25M

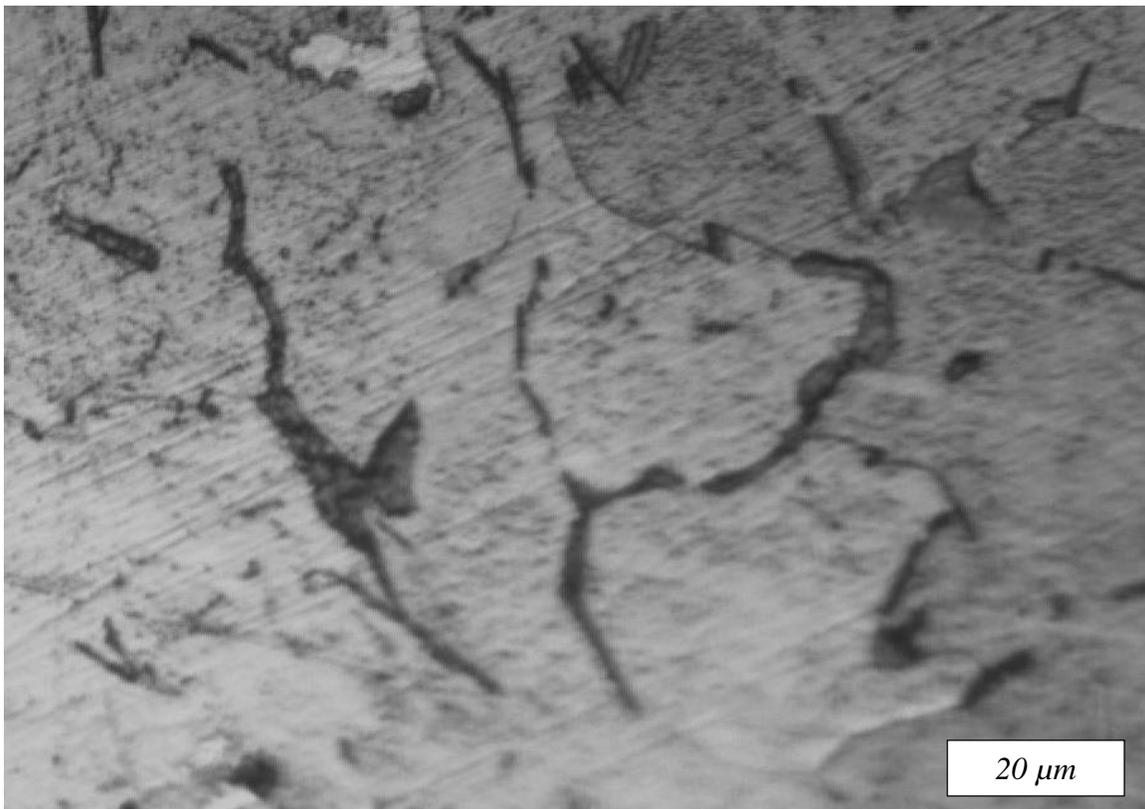


Figure IV-9 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 5 h d'immersion dans la solution NaCl 0.1M

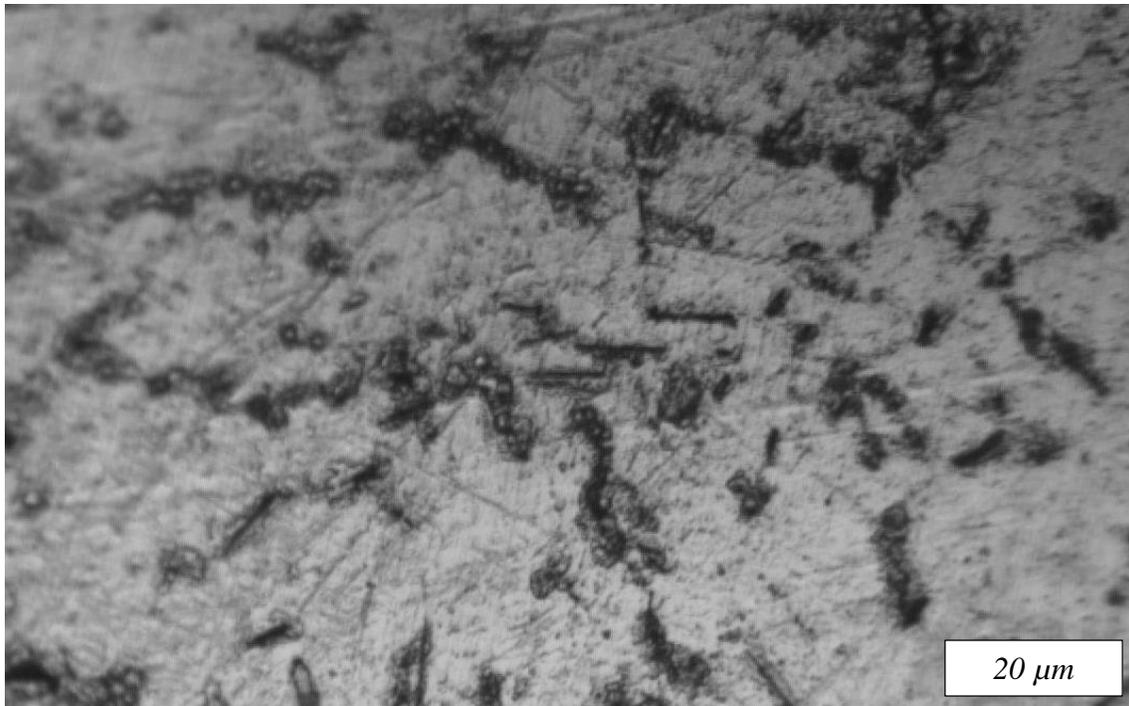


Figure IV-10 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 8 h d'immersion dans la solution H_2SO_4 0.25 M

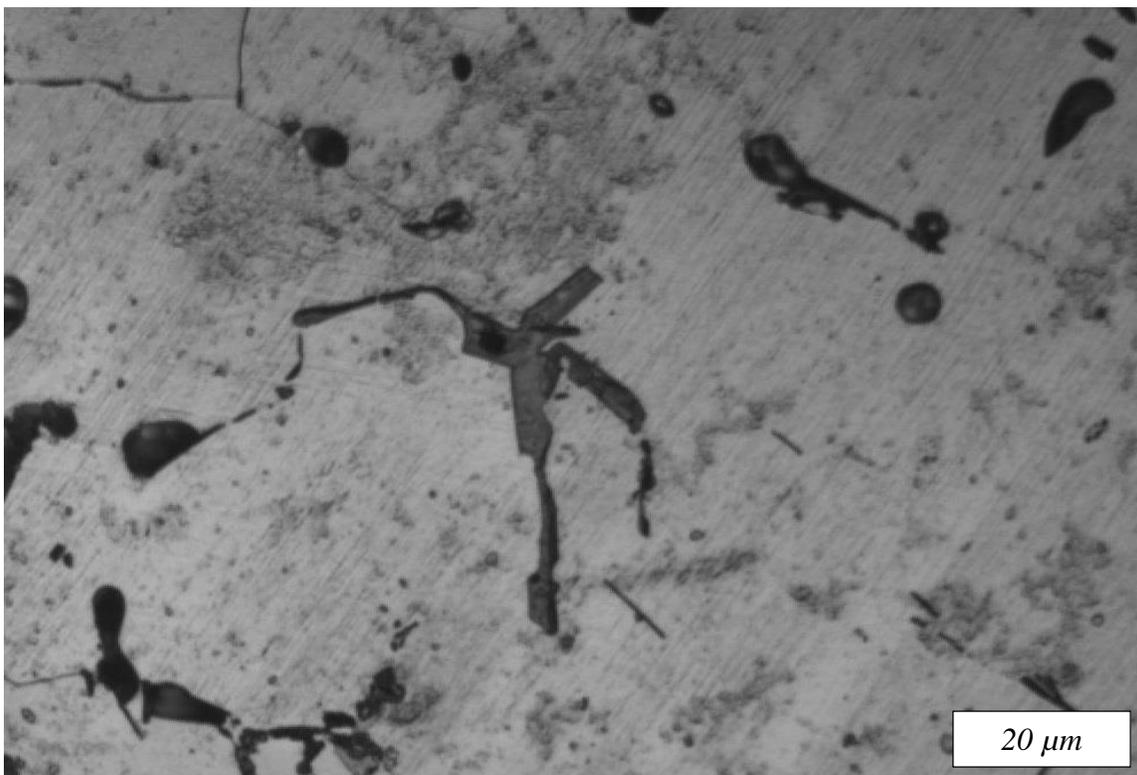


Figure IV-11 : Micrographie optique de la surface d'alliage Aluminium 7075 obtenue après 8 h d'immersion dans la solution NaCl 0.1 M

IV.2.3. Mesures d'impédance électrochimique :

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion pour l'alliage 7075 pour différents temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 0,25 M et la solution NaCl 0,1M sont présentés sur la *Figure IV-12*.

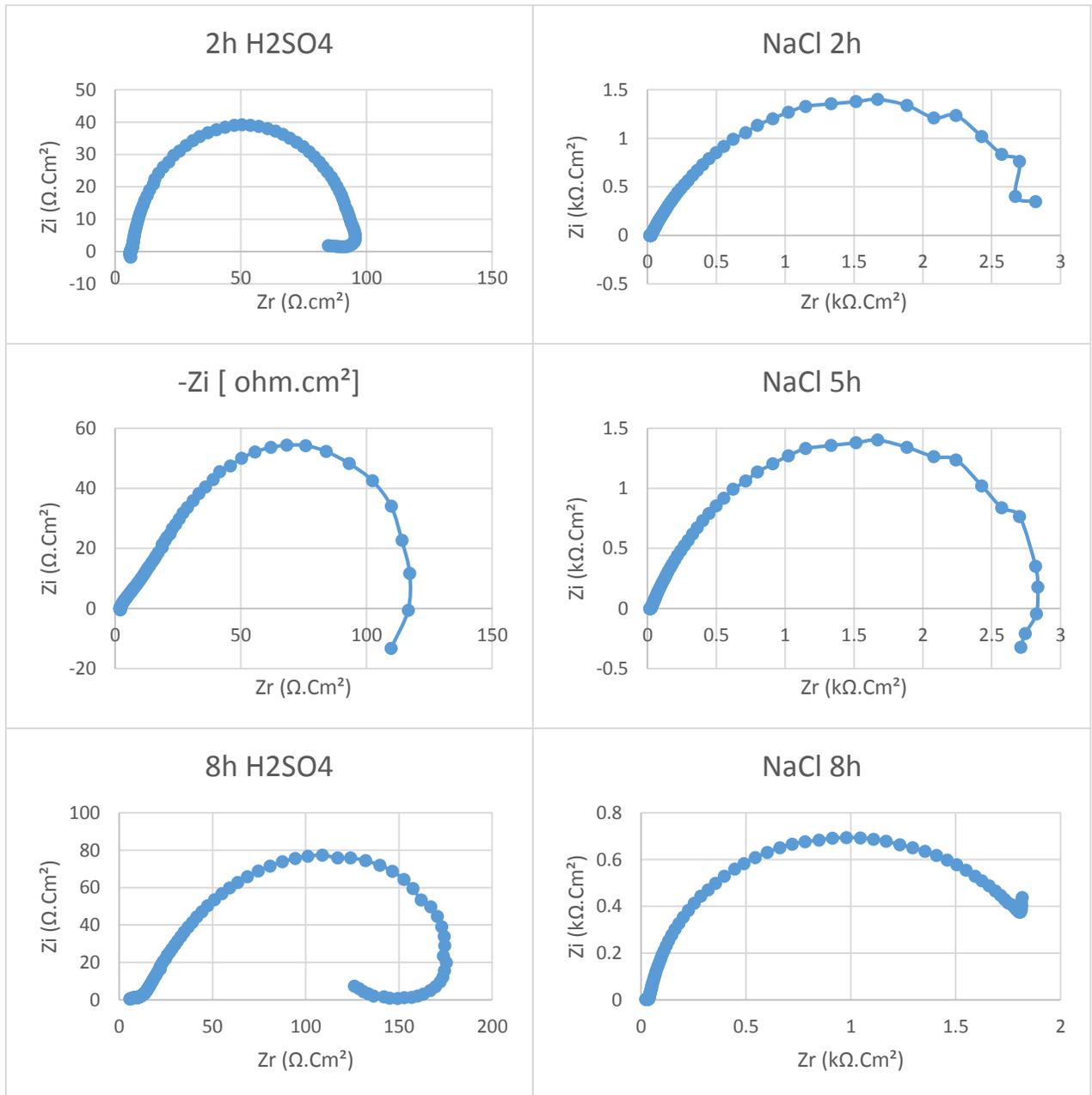


Figure IV-12 : Diagrammes d'impédance obtenus dans une solution de H_2SO_4 0.25M et une solution NaCl 0.1M pour différents temps d'immersion.

Les résultats sont regroupés dans le *Tableau IV-2*.

Tableau IV-2 : Paramètres obtenus graphiquement à partir des diagrammes d'impédance pour différents temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 0.25 M et la solution NaCl 0.1M

Temps	Solution	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2h	H_2SO_4	6.0559	89.4639
	NaCl	18.82	2.8187 $\cdot 10^3$
5h	H_2SO_4	5.9568	114.6242
	NaCl	25.7938	2.42844 $\cdot 10^3$
8h	H_2SO_4	5.8784	175.147
	NaCl	28.366	1.780 $\cdot 10^3$

Pour l'immersion dans la solution H_2SO_4 0.25 M, on peut noter une diminution de la résistance de l'électrolyte " R_e " de 6.0559 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 2h d'immersion vers 5.8784 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 8h d'immersion. Une augmentation de la résistance du transfert de charge " R_t " de 89.4639 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 2h d'immersion vers 175.147 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 8h d'immersion, ce résultat est attribué au film d'oxyde formé à la surface de l'alliage de l'aluminium 7075 et à la réaction de transfert de charge liée à la réaction cathodique.

Pour l'immersion dans la solution NaCl 0.1 M, on peut noter une augmentation de la résistance de l'électrolyte " R_e " de 18.82 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 2h d'immersion vers 28.366 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 8h d'immersion. Une diminution de la résistance du transfert de charge " R_t " de 2.8187 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 2h d'immersion vers 1.780 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 8h d'immersion, ce résultat peut être expliqué par de modifications de la couche passive, qui la rendent légèrement moins protectrice au cours du temps d'immersion. Ces petites modifications peuvent être liées à une dissolution du film passif au cours du temps.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude concernait une étude comparative du comportement de la corrosion de l'alliage d'aluminium 7075 dans une solution de H_2SO_4 0.25 M et une solution à l'aide des mesures électrochimiques.

D'après ce travail on peut déduire que le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 7075 au potentiel de corrosion a été corrélé à la caractérisation de l'état de surface avant et après immersion dans les solutions de H_2SO_4 0.25M et NaCl 0.1 m différentes conditions expérimentales (temps d'immersion, compris condition statique) ont été étudiées. Les données expérimentales des courbes de polarisation et diagrammes d'impédance pour les différents temps d'immersion ont été analysées et modélisées par la méthode classique en utilisant un schéma électrique équivalent et à l'aide du modèle de loi de puissance. On peut souligner les points suivants :

La réaction cathodique de réduction de l'oxygène a lieu sur la couche passive recouvrant la matrice et les particules intermétalliques. Néanmoins, les mesures d'impédance réalisées pour les deux solutions, montrent que la réduction de l'oxygène a lieu préférentiellement sur les particules intermétalliques riches en cuivre.

En conditions statiques, la résistance à la corrosion est plus faible pour ce matériau pour les essais réalisés dans la solution H_2SO_4 0.25M, que dans la solution NaCl 0.1M à cause de l'accumulation d'ions OH^- qui déstabilisent la couche d'alumine.

Références Bibliographiques

- [1] **C. Vargel** "Corrosion de l'aluminium". Dunod, (1999)
- [2] **Christian Vargel** Technique de l'ingénieur M 4661 par
- [3] **C. Baret-Blanc**, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6065. Thèse de doctorant de l'INP de Toulouse, Université de Toulouse, 1997.
- [4] **M. Reboul**, Corrosion des alliages d'aluminium, Techniques de l'ingénieur, 2005
- [5] **FAA in Aircraft metals**: http://www.faa.gov/library/manuals/aircraft/amt_handbook/media/FAA-8083-30_Ch05.pdf
- [6] **Technique de l'ingénieur M 1290** par Roger DEVELAY.
- [7] **A. Kolics, J. C. Polkinghorne A. Wieckowski** : Adsorption of sulfate and chloride ions on aluminum. *Electrochim. Acta*, 43 2605–2618 (1998).
- [8] **O. Hatamlet, M. Preet, J. Singh, H. Garmestani** : Corrosion susceptibility of peened stir welded 7075 aluminium alloys joint, *Corros. Sci.* 51, 135-143 (2008)
- [9] **Handbook ASM, E. H. Hollingsworth, H. Y. Hunsicker**, Corrosion of aluminum and aluminum alloys vol 30, 1990, p.583-609 (1990)
- [10] **LYnes W.**, Some historical developments relating to corrosion, *Journal of Electrochemical society*, vol. 98, 1951, p. 3-10.
- [11] **Smith C.A.**, **The corrosion story**. Part 3, Zinc, lead and aluminum, anti-corrosion, vol. 24, 1977, p. 13-15.
- [12] **C. Vargel**, Comportement des alliages d'aluminium, , Dunod technique.
- [13] **M. Whiaker**. A review of information of the effect of impurities on the corrosion resistance of aluminium.

[14] **Elena luminita DIN-STIRBU**, comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilise dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, these de doctorat, 2005.

[16] **Principes à observer en vue d'améliorer les conditions de résistance à la corrosion de l'aluminium**, Revu de l'aluminium, n°77, 1936, p.36-37

[17] **Lunder O., Nisancioglu K.**, The effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminium, Corrosion, vol 44, 1988, p. 414-422.

[18] **Bryan J.M.**, Mechanism of the corrosion of aluminium, Chemistry & Industry, 1948, p.135-136.

[19] **Foley R.T., Nguyen T.H.**, The chemical nature of aluminium corrosion, V. Energy Transfer in aluminium dissolution, Journal of the Electrochemical Society, vol. 129, 1982

[20] **J.Friedel Ada** crystalographica « les dislocations » Volume 10, Part 7 (July 1957).

[21] **W.J. Prieto Yespica**, Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium, Thèse de Doctorat, l'université de Toulouse.

[22] **Kuntz-Laguerrre, C** : Contribution à l'étude de la compréhension des phénomènes chimiques engendrant la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium et de la quantification de cette corrosion. Thèse de doctorat : Univ. Paris VI, (1997).

[23] **J. Jorcin, C. Blanc, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier** : Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, 155 C46–C51 (2008).

[24] **M. REBOUL**. Corrosion des alliages d'aluminium. Rapport technique, Techniques de l'ingénieur, COR 325, 2005.

[25] **M. R. BAYOUMI**. The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminum alloys. *Engineering Fracture Mechanics*, 54(6), 879, 1996.

[26] **G. SCAMANS, R. ALANI et P. SWANN**. Pre-exposure embrittlement and stress corrosion failure in Al—Zn—Mg Alloys. *Corros. Sci.*, 16(7), 443, 1976.

- [27] **K .CHOUCHANE**. Elaboration et caractérisation des dépôts chimiques d'alliages nickel Cobalt-Phosphore», EMP, 2004.chimiques d'alliages nickel-Cobalt-Phosphore», EMP, (2004).
- [28]**DIETER LANDOLT**. Corrosion et chimie de surfaces des métaux .Ed Presse. Polytechniques et universitaires, (1997).
- [29] **H. Mazille, G. Beranger**, Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes. Paris : Lavoisier, 2002, 405 p. ISBN 2-7462-0466-5
- [30] **L-M. Mondolfo**, Aluminium Alloys: Structure and Properties, London : Butterworths, , 1976.
- [31] **BENARD. J, RICHARD. C, PÉNÈBRE. N, WERY. M**, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique,Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2004).
- [32] **BERANGER. G, MAZILLE. H**, Corrosion des métaux et alliages, Hermes Science Publications (2002).
- [33] **Landolt**, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press (2007)
- [34] **Richards J.W.** its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and application, including its aloys, Philadelphie, (1996).
- [35] **F. Andreatta, M.M. Lohrengel, H. Terryn, J.H.W**: Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell, *Electrochim. Acta*, 48, 3239-3247 (2003).