

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 de comportement électrochimique de
l'alliage d'aluminium (2024 T3) dans un
milieu acide (H_2SO_4)***

Réalisé par :
Mr. BENREDOUANE Farid

Proposé et dirigé par :
Mr. YOUSFI Hamid

Promotion: Juin 2014

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.

المخلص

يعد الالمنيوم و خلائطه من المعادن المستعملة بكثرة في عدة مجالات, و هذا راجع الى نقاط قوته كالخفة و مقاومة التآكل وكذا خصائصه الميكانيكية. يهدف هذا العمل الى اعطاء لمحة شاملة عن تصرف الالمنيوم (2024) تجاه التآكل, و ذلك من خلال دراسة مجهرية و الالكتروكيمياوية لعينة قبل و بعد غمرها في وسط حمضي بتركيزين مختلفين مع حساب سرعة التآكل في كل تركيز.

الكلمات المفتاحية

الالمنيوم و خلائطه , التآكل , دراسة مجهرية, دراسة الالكتروكيمياوية.

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 (2024-T3) à la corrosion dans un milieu acide de deux concentrations différentes 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.

Abstract:

Aluminum and its alloys are considered as the most used metals in different domains because of their good mechanical properties and good resistant to corrosion.

The aim of this work is to give a general view on corrosion behavior of our alloy (2024-T3) in acid environment with two different concentrations then we calculate their corrosion velocity and that with doing a microscopic and electrochemical study.

Key words: Aluminum and its alloys, corrosion, microscopic study, electrochemical study

Remerciement

Je remercie Dieu le Tout puissant de m'avoir donné patience, santé et volonté tout au long de mes études.

On tient à remercier d'abord notre promoteur Df.YOUSFI d'avoir accepté de nous encadrer et de nous soutenir.

Nous remercions également tous les membres du jury d'avoir accepté de juger notre travail : Messieurs Pr. KASSAR, Messieurs Dr. ABADLI, Messieurs Dr. DEMRI respectivement président de jury et examinateurs de ce travail. C'est vraiment un grand honneur pour nous. Merci

Nos remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail

A mes parents qui me sont les plus chers monde.

A mes sœurs,

*A tous mes amis et surtout LAMOURI , BOBE,
ZOHIER ,HAKIM,*

A tous mes collègues

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



Table des matières

Table des tableaux et figures

Présentation de l'étude.....	1
------------------------------	---

Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'aluminium

I 1. Caractéristiques de l'aluminium pur.....	2
I 2. Les alliages Aluminium / Cuivre.....	2
I 2. 1. Généralités.....	2
I 2. 2. Microstructure des alliages de la série 2000.....	4
I 2. 3. Propriétés mécaniques des alliages de la série 2000.....	9
I.3. Conclusion	10

Chapitre II : Corrosion de l'aluminium et ses alliages

II.1.Introduction	11
II.2. Eléments de base	11
II.3. Les diverses formes de corrosion des alliages d'aluminium	13
II.3.1. Corrosion généralisée ou uniforme	14
II.3.2. Corrosion localisée	14
II.3.2.1. Corrosion par piqures.....	16
II.3.2.1.1. Mécanismes de corrosion par piqures.....	16
II.3.2.1.2. Caractérisation de la corrosion par piqures.....	17
II.3.2.2. Corrosion galvanique.....	18
II.3.2.3. Corrosion filiforme	18
II.3.2.4. Corrosion caverneuse	18
II.3.2.5. Corrosion intergranulaire	18
II.3.2.6. Corrosion sous contrainte.....	19
II.3.3. Représentation schématique de quelques types d'attaque	
Localisée.....	20

II.4. Protection contre la corrosion	21
II.4.1. Protection électrochimique	21
II.4.2. Ajout d'inhibiteurs de corrosion	21
II.4.3. Protection par traitement de surface	22
II.4.3.1. Conversion de la surface.....	22
II.4.3.2. Protection par revêtement.....	23

Matériaux, conditions et techniques expérimentales

Chapitre I : Dispositifs expérimentales

III.2 Introduction	24
III.2. Matériau utilisé	24
III.3. Préparation métallographique	25
III.3.1. Enrobage	25
III.3.2. Polissages	25
III.4. Attaque chimique.....	26
III.5.Observation microscopique	26
III.6.Calcul le taux de corrosion.....	27
III.7.Essais électrochimiques de corrosion	28
III.7. 1- Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d’immersion.....	28
III.7.2. Caractérisation par la technique du bruit électrochimique (BE)	28
III.7.3. la courbe courant – tension	29
III. 8. Méthodes d’analyse électrochimique.....	30
III. 8. 1. Polarisation d’électrode	30
III. 8. 2. Exploitation de la courbe courant – tension	31
III. 8. 2. 1. Extrapolation des droites de Tafel	31
III. 8.2. 2.. Polarisation linéaire	33
III. 8.2. 3. La vitesse de corrosion.....	34

Chapitre IV : Résultats et interprétation

IV.1. Analyse microstructurale.....	35
IV.2. Résultats des tests d'immersion	36
IV.3. Effet du milieu.....	45
IV.4. Essais électrochimiques	46
IV.4.1. Méthode stationnaires	46
IV.4.2. Caractérisation par la technique du bruit électrochimique (BE)	47
IV.4.3. Les courbes courant – tension	48
IV.4.4. La vitesse de corrosion.....	55
Conclusion générale.....	57
Bibliographiques.....	58

Table des tableaux et figures

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus industries (% en poids).....	3
Tableau I-2 : Dénomination des différents alliages d'aluminium.....	3
Tableau I-3 : Composition chimique de l'alliage 2024.....	5
Figure I-1 : Diagramme de phase Al-Cu entre 0 et 60 % massique d'élément cuivre.....	6
Figure I-2 : Microstructure d'un alliage Al- 4 % pds Cu obtenue soit par refroidissement lent (a), soit par refroidissement rapide (b).....	7
Figure I-3 : Dureté Brinell d'un alliage 2024 en fonction du temps de vieillissement à différentes températures.....	9

CHAPITRE II

Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C.....	11
Figure II.2 : Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde.....	12
Tableau II.1 : propriétés de formes de l'oxyde d'aluminium.....	13
Figure II.3 : Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal.....	15
Figure II.4 : Les différentes formes de la corrosion localisée.....	15
Figure II.5 : Propagation autocatalytique des piqures.....	17
Figure II.6 : de corrosion intergranulaire.....	19
Figure II.7 : Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée.....	20

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 T3.....	24
Figure III.1 : Dimensions de l'éprouvette étudiée.....	24
Tableau III.2 : Le réactif utilisé pour l'observation microscopique de nos échantillons, le réactif de Keller.....	26

Figure III.2. Microscope optique muni d'une caméra numérique connecté à un Microordinateur.....	26
Figure III.3. L'interface de Visilog et principales fonctionnalités.....	27
Figure III. 4: Schéma du dispositif pour le tracé d'une courbe $i = f(E)$ en mode Potentiostatique.....	29
Figure III. 5 : Montage de la cellule électrochimique.....	30
Figure III. 6 : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique.....	31
Figure III. 7 : Extrapolation des droites de Tafel.....	32
Figure III. 8 : Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique d'après.....	32

CHAPITRE IV

Figure IV. 1 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]avant l'Attaque Chimique.....	35
Figure IV. 2 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3] après l'Attaque Chimique.....	36
Figure IV. 3 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 3heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	37
Figure IV. 4 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 3heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M.....	37
Figure IV.5 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 10heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	38
Figure IV. 6 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 10heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M.....	38
Figure IV. 7 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 24heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	39
Figure IV. 8 : Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 24heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M	39

Figure IV. 9 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 48heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	40
Figure IV. 10 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 48heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M	40
Figure IV. 11 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 96heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	41
Figure IV. 12 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 96heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M.....	41
Figure IV. 13 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 192heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 1M.....	42
Figure IV. 14 : Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 192heures d'immersion dans milieu acide H_2SO_4 a une concentration de 0.1M	42
Tableau IV.1 : L'évolution du taux de corrosion de différents temps d'immersion.....	44
Figure IV.15: évolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion.....	45
Figure IV.16 : L'évolution du potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 1M et 0.1M.....	46
Figure IV17 : <i>Evolution du potentiel enregistré sur l'alliage 2024 T3 obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 1M.....</i>	47
Figure IV.18 : <i>Evolution du potentiel enregistré sur l'alliage 2024 T3 obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M.....</i>	47
Figure IV.19 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (3h) des échantillons en H_2SO_4 à 1M.....	48

Figure IV.20 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(3h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	48
Figure IV.21 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(10h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 1M.....	49
Figure IV.22: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(10h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	49
Figure IV.23: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(24h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 1M.....	50
Figure IV.24 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(24h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	50
Figure IV.25 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(48h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 1M.....	51
Figure IV.26 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(48h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	51
Figure IV.27 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(96h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 1M.....	52
Figure IV.28 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(96h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	52
Figure IV.29 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(192h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 1M.....	53
Figure IV.30 : Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion(192h)des échantillons en H ₂ SO ₄ à 0.1M.....	53
Tableau IV.2 : Résultats des essais électrochimiques : (Méthode par extrapolation).....	54
Tableau IV.3: <i>Résultats des essais électrochimiques</i> (Méthode par la Résistance de polarisation).....	54
: Figure IV.31 : <i>l'évaluation de la vitesse de corrosion</i>	55

Introduction générale

Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique du fait de leur légèreté et de leurs bonnes propriétés mécaniques. Ils sont néanmoins sensibles, dans certains milieux, à différentes formes de corrosion localisée.

Notre travail est une partie d'un projet de recherche d'étude globale de l'alliage d'aluminium 2024 -T3. Le but de travail est consisté à étudier le comportement électrochimique de cet alliage dans un milieu acide H_2SO_4 à deux concentrations 0.1M et 1M.

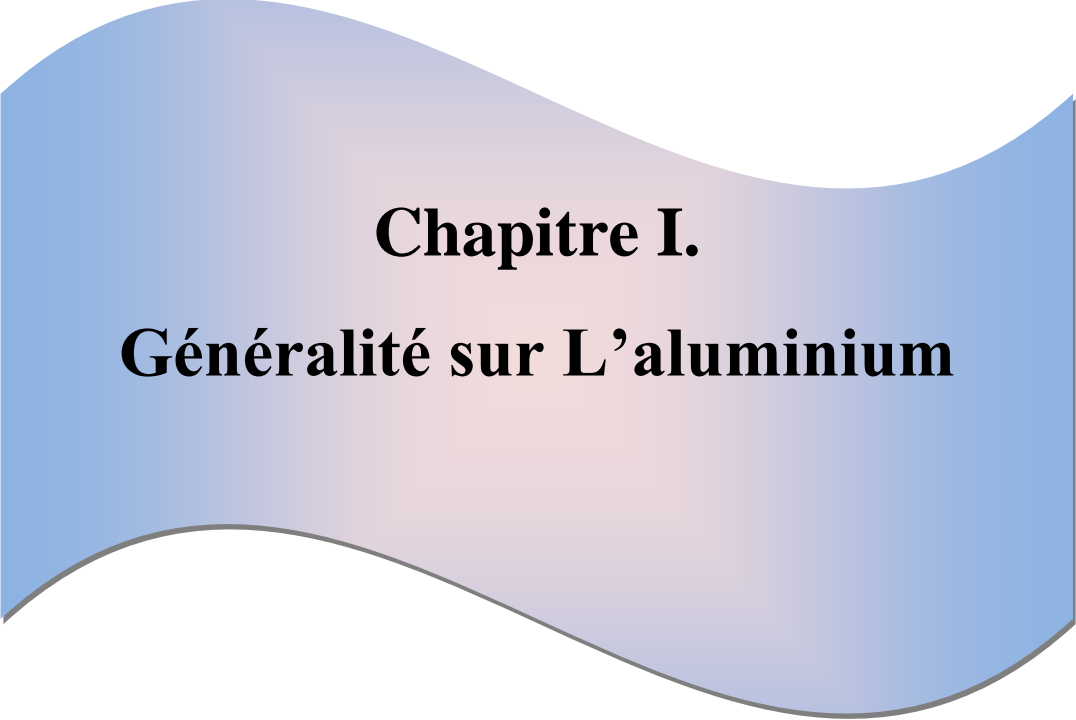
Ce travail est réparti en deux parties principales :

La première concerne la recherche bibliographique qui comporte deux chapitres. Le premier chapitre est une traite des généralités sur l'aluminium et l'alliage 2024 -T3 . Le deuxième chapitre consiste la corrosion de l'aluminium et de ces alliages.

La deuxième partie comporte deux chapitres .le premier chapitre consacrée aux conditions expérimentales utilisées pour réaliser les essais électrochimiques. On décrit le matériau utilisé et la méthode, de préparation des échantillons pour l'observation microscopique. Le deuxième concerne les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations. Enfin, ce travail sera achevé par une conclusion générale



PARTIE
THÉORIQUE



Chapitre I.
Généralité sur L'aluminium

I 1. Caractéristiques de l'aluminium pur :

L'élément aluminium a été découvert en 1825. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre. En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2 % environ de celle des aciers. Cependant, ce métal (et ses alliages) arrive en seconde position lorsque l'on parle de l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. Les conductivités électrique (62 % de celle du cuivre) et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de 2,7 g.cm⁻³ en fait un matériau léger et de ce fait très intéressant, notamment pour des applications dans le secteur de l'aéronautique. Néanmoins, l'utilisation de l'aluminium pur reste limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres (par exemple, pour l'aluminium à 99,5 % : $R_{p0.2} = 10-20$ MPa, $R_m = 70-80$ MPa, $A \% = 50-60$ et $E = 65-70 \times 10^3$ MPa).

Ainsi, il apparaît intéressant et nécessaire de développer des alliages d'aluminium ; le choix des éléments d'additions se fait dans le but d'obtenir une amélioration de certaines caractéristiques par rapport aux propriétés de l'aluminium pur. Il existe de nombreux domaines d'applications pour ces alliages et de nombreuses nuances ont donc été développées afin de satisfaire les caractéristiques requises. Néanmoins, la modification de la composition chimique d'un alliage dans le but d'améliorer une performance donnée s'accompagne souvent d'une chute en ce qui concerne une autre propriété. Il est alors essentiel d'adopter un compromis : par exemple, entre de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion. Certains alliages de la série 2000, utilisés dans le secteur aéronautique, répondent très bien à ce compromis.

I 2. Les alliages Aluminium / Cuivre :

I 2. 1. Généralités :

Il existe environ 310 alliages d'aluminium différents. Certains alliages possèdent des caractéristiques mécaniques qui répondent très bien aux besoins du domaine aéronautique, comme par exemple l'alliage 2024 utilisé dans les structures des avions et le revêtement de leur fuselage. L'aéronautique est donc un grand « consommateur » d'alliages d'aluminium, comme cela apparaît dans le **tableau I-1**.

Tableau I-1 : Répartition des matériaux constituant certains appareils d'Airbus industries
(% en masse).

Appareils	Alliages Al	Alliages Ti	Composites org	Aciers	Autres
A310	67 %	5 %	10 %	13 %	5 %
A320	58 %	6 %	20 %	13 %	3 %
A330/A340	73 %	6,5 %	10 %	7,5 %	3 %
A380	75 %	7 %	8 %	7 %	3 %

On peut remarquer tout d'abord que les alliages de titane ont pris au cours du temps un peu plus d'ampleur, tandis que les composites et l'acier sont en forte baisse. L'emploi des matériaux composites a diminué car ces matériaux, plus nobles que les alliages d'aluminium, semblent favoriser la corrosion de ces derniers par effet de pile [1-2]. Ainsi, le dernier né d'Airbus industries, l'A380, est composé au $\frac{3}{4}$ d'alliages d'aluminium. On comprend donc bien l'intérêt qu'a l'aéronautique de développer la recherche sur les alliages d'aluminium et notamment d'améliorer leur résistance à la corrosion.

Les différents alliages à base d'aluminium sont désignés par un nombre de quatre chiffres et sont classés en 8 séries en fonction des éléments d'alliages principaux (Tableau I-2)

Tableau I-2 : Dénomination des différents alliages d'aluminium.

Série	Alliage correspondant
1XXX	Aluminium pur (>99at%)
2XXX	Aluminium / Cuivre
3XXX	Aluminium / Manganèse
4XXX	Aluminium / Silicium
5XXX	Aluminium / Magnésium
6XXX	Aluminium / Magnésium / Silicium
7XXX	Aluminium / Zinc
8XXX	Autres alliages d'aluminium

Parmi ces huit classes, une autre distinction peut être faite entre les alliages non trempants et les alliages trempants. Les alliages non trempants correspondent aux séries 1000, 3000 et 5000 (alliages sans durcissement structural) et les alliages trempants à durcissement structural, aux séries 2000, 6000 et 7000.

Selon la classe d'alliages envisagée, différentes méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être adoptées.

En effet, en ce qui concerne les alliages non trempants, trois méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques existent : le durcissement de solution solide, le durcissement par les précipités et dispersoïdes ou le durcissement par écrouissage.

Pour les alliages trempants, d'un point de vue général, la principale méthode de durcissement correspond à un traitement thermique, appelé traitement de durcissement structural. Un matériau peut aussi être durci par traitement mécanique : on parle alors de durcissement par écrouissage. Le processus de durcissement structural permet d'améliorer nettement les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium en conduisant à la formation de précipités durcissants. Cette modification de la microstructure du matériau s'accompagne souvent d'une chute de la résistance à la corrosion ce qui amène à travailler, la plupart du temps, en terme de compromis entre bonnes propriétés mécaniques et résistance à la corrosion intéressante.

I 2. 2. Microstructure des alliages de la série 2000

La plupart des alliages d'aluminium utilisés dans les structures aéronautiques sont des alliages à durcissement structural, comme ceux de la série 2xxx. Les caractéristiques mécaniques des alliages de la série 2000 sont accrues en raison de la fine précipitation d'une seconde phase. Ce type d'alliage est donc constitué d'une matrice, qui correspond à une solution solide de cuivre dans l'aluminium, de précipités durcissants, mais aussi de particules intermétalliques grossières et enfin de dispersoïdes.

Dans les alliages de la série 2000, on met souvent en évidence la présence de particules intermétalliques grossières [3]. Ces particules, qui se forment lors de la décomposition eutectique pendant la solidification, contiennent souvent du fer (Al_7Cu_2Fe et $(Fe,Mn)Al_6$), présent initialement dans le matériau sous forme d'impureté. Ces particules peuvent atteindre 30 μm et ne peuvent pas être remises en solution.

Outre ces particules insolubles, la plupart des alliages d'aluminium contiennent aussi des particules intermétalliques grossières partiellement solubles, de même taille que les précédentes. Elles sont généralement composées de zinc, de magnésium ou de cuivre, combinés avec de l'aluminium.

Tableau I-3 : Composition chimique de l'alliage 2024 (% massique).

Cu	Mn	Fe	Zn	Si	Ti	Cr	Mg	Ti+Zr	Al
3,8/4,9	0,3/0,9	<0,5	<0,25	<0,5	<0,15	<0,1	<1,2	<0,2	Base

Dans le cas particulier de l'alliage 2024 (**Tableau I-3**), sept types de particules sont distinguées. Il s'agit de Al_2Cu (phase θ), Al_2CuMg (phase S), Mg_2Si , Al_6Mn , Al_3Fe , - Al (Mn, Fe) Si et Al_7Cu_2Fe .

Solubles ou insolubles, les particules intermétalliques grossières ont un effet néfaste vis-à-vis de la ténacité. En effet, elles peuvent se briser lors de traitements thermomécaniques, offrant ainsi des chemins préférentiels à la propagation des fissures. Mais, comme nous le verrons par la suite, leur présence est surtout néfaste en terme de résistance à la corrosion.

Les dispersoïdes se forment par précipitation à l'état solide. Ils sont généralement constitués d'éléments ajoutés comme le chrome ou le manganèse et cela dans le but d'éviter une recristallisation des produits travaillés à chaud. Une fois formés, ces précipités de 0,02 à 0,5 μm de longueur ne peuvent plus être complètement dissous. Leur fraction volumique, leur taille ainsi que leur distribution peuvent être néanmoins modifiées au cours de traitements thermomécaniques. En général, la ténacité d'un matériau peut être augmentée en augmentant la taille des dispersoïdes tout en diminuant leur nombre. Les dispersoïdes peuvent aussi influencer la tenue à la corrosion d'un matériau.

Enfin, comme cela a été dit précédemment, des observations en microscopie électronique en transmission des alliages de la série 2000 montrent la présence de précipités intragranulaires voire intergranulaires. En effet, le diagramme de phases du binaire Al-Cu (**Figure I-1**) montre que la solubilité du cuivre dans l'aluminium décroît de manière appréciable lorsque la température chute. Cette observation est à l'origine du traitement de durcissement structural.

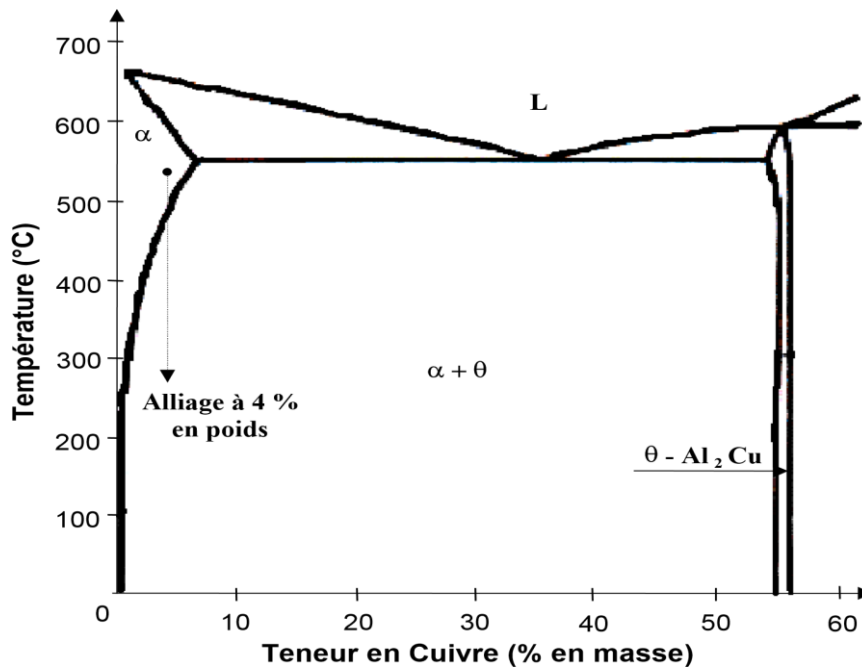


Figure I-1 : Diagramme de phase Al-Cu entre 0 et 60 % massique d'élément cuivre.

Intéressons-nous de nouveau plus particulièrement à l'alliage 2024. Le diagramme de phases du binaire Al-Cu nous indique qu'entre 500 et 580°C, l'alliage Al-4 % masse Cu est monophasé : il s'agit d'une solution solide désordonnée d'aluminium dans laquelle le cuivre est en substitution (phase). En dessous de 500°C, l'alliage devient biphasé et les deux phases, α et Al_2Cu coexistent. Il y a donc précipitation de phase dans la solution. Au fur et à mesure que l'alliage est refroidi (on considère un refroidissement lent pour être le plus proche possible des conditions d'équilibre), la proportion de Al_2Cu augmente. A la température ambiante, les pourcentages massiques d'équilibre sont de 93 % de phase α et de 7 % d' Al_2Cu [4]. La solubilité de l'élément cuivre dans l'aluminium (phase) est d'environ 0,02 % à température ambiante.

La morphologie de la précipitation ainsi que les proportions respectives des différentes phases susceptibles d'être observées varient selon le mode de refroidissement de l'alliage. Dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités de phase sont grossiers et très espacés.

Dans le cas d'un refroidissement rapide, ils sont fins et très rapprochés [4].

Ainsi, les microstructures obtenues à température ambiante dans un alliage Al-4 % pds Cu par refroidissement lent à partir de 550°C (a) ou par refroidissement rapide à partir de 550°C (b) [4] varient de manière considérable comme le montre la **figure I-2**.

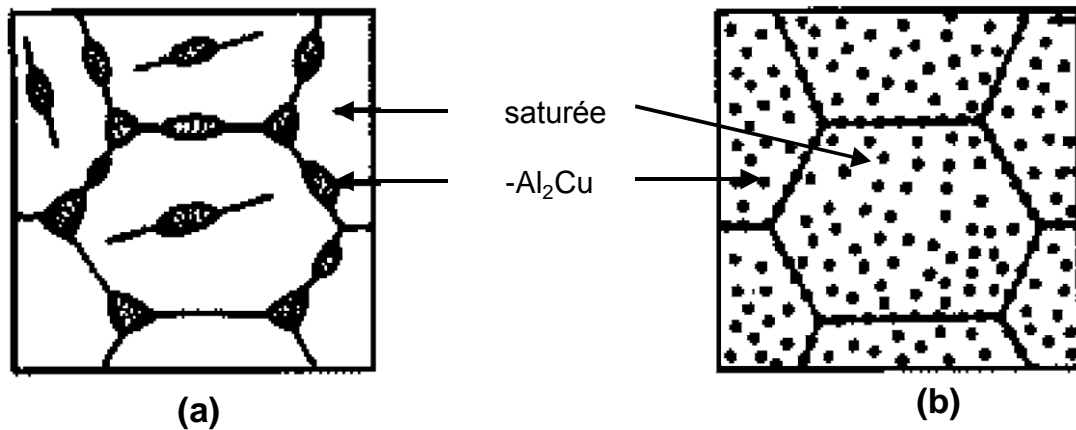


Figure I-2 : Microstructure d'un alliage Al- 4 % pds Cu obtenue soit par refroidissement lent (a), soit par refroidissement rapide (b) [4]

Dans le cas d'un refroidissement lent, l'enthalpie libre de précipitation et le taux de germination sont faibles. Pour assurer la proportion d'équilibre en $\text{-Al}_2\text{Cu}$, les rares germes doivent croître en de gros précipités très distants les uns des autres. Les dislocations n'ont pas de mal à contourner ces précipités et l'alliage ainsi obtenu a de faibles caractéristiques mécaniques.

Si au contraire, on refroidit l'alliage rapidement, la structure obtenue est beaucoup plus fine. Comme l'énergie motrice est élevée, le nombre de germes l'est aussi. Les précipités, quoique petits, sont très rapprochés. Les dislocations mobiles ont du mal à les franchir et l'alliage est ainsi plus dur. Si on refroidit trop rapidement, on n'a pas de précipitation du tout. Cependant, il est possible d'augmenter considérablement la dureté de l'alliage en lui faisant subir un vieillissement.

Ce procédé, dit de durcissement structural, est donc basé sur un traitement thermique de l'alliage en trois étapes :

Première étape : mise en solution à 550°C de manière à dissoudre totalement l'élément cuivre dans l'aluminium.

Deuxième étape : trempé à l'eau ou à l'huile jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi, à température ambiante, une solution solide fortement sursaturée.

Troisième étape : traitement de revenu à des températures comprises entre 100 et 190°C pendant des durées variant classiquement de 1 à 100 jours.

Lors du revenu, il y a décomposition de la solution solide sursaturée ; la séquence de précipitation des alliages binaires Al-Cu suit généralement le schéma suivant :

Solution solide sursaturée Zones Guinier Preston Phase '' Phase ' Phase

A partir de la solution solide sursaturée α dans laquelle les atomes de cuivre sont en substitution et répartis au hasard [4], des zones de Guinier-Preston (GP) germent sous forme de disques. Les faces des disques (diamètre environ 10 nm) sont parfaitement cohérentes avec la matrice. Les côtés de ces disques (épaisseur environ 1 nm) sont aussi cohérents mais présentent une forte déformation [4].

Une nouvelle étape est atteinte lorsque certaines zones GP croissent pour former les précipités β'' . Parallèlement à cela, d'autres zones GP se dissolvent et le cuivre ainsi libéré est incorporé par diffusion aux précipités β'' qui grossissent [4].

La phase β'' se présente aussi sous forme de disques dont les faces sont cohérentes avec la matrice (diamètre environ 100 nm, épaisseur environ 10 nm). Les côtés des disques le sont aussi mais l'écart paramétrique entre la phase β'' et la matrice est tel que cette évolution métallique génère des contraintes élastiques de cohérence.

Par la suite, des précipités β' germent sur les dislocations de la matrice. Les précipités β'' se dissolvent alors et le cuivre libéré est incorporé à la phase β' qui grossit [4]. Les faces des disques sont cohérentes avec la matrice mais les côtés de ces disques ne le sont plus (diamètre environ 1 μm).

La phase d'équilibre correspond aux précipités β - Al_2Cu qui germent aux joints de grains et aux interfaces β /matrice [4]. Les précipités β' se dissolvent et le cuivre est transféré vers la phase β qui précipite. La phase β - Al_2Cu est complètement incohérente avec la matrice. Ces précipités ne croissent plus sous forme de disques, mais sous forme de globules.

Le durcissement des alliages de la série 2000 et l'amélioration de leurs propriétés mécaniques sont essentiellement dus à la précipitation des zones GP ou des phases β'' et β' . En effet, le durcissement de l'alliage dépend de la taille, de la morphologie et de la distribution des précipités, ces différents paramètres influençant l'interaction précipités / dislocations. De la même façon, la taille, la distribution, mais surtout la composition chimique de ces précipités durcissants influencent nettement les mécanismes de corrosion intergranulaire.

Par ailleurs, l'addition de magnésium à ce système, avec une quantité de magnésium supérieure à 1 % en poids, modifie la séquence de précipitation de la manière suivante :

Solution solide sursaturée Zones Guinier Preston β'' Phase β (Al_2CuMg)

En fait, il a été montré que, dans les alliages Al-Cu-Mg, la nature des précipités formés lors d'un vieillissement artificiel dépend du rapport Cu / Mg. Bagaryatskii [5] a montré que, pour un rapport Cu / Mg égal à 2,2, la phase d'équilibre est Al_2CuMg (S) et a observé la séquence de précipitation suivante :



D'un point de vue général, et cela est vrai en particulier pour les alliages de la série 2000, les propriétés mécaniques d'un alliage dépendent fortement de sa microstructure.

I 2. 3. Propriétés mécaniques des alliages de la série 2000

Pour les alliages de la série 2000 en particulier, même si les dispersoïdes et les particules intermétalliques grossières influencent notablement la ténacité, ce sont surtout les interactions entre précipités durcissants et dislocations qui contrôlent les caractéristiques mécaniques. L'exemple du suivi de la dureté d'un alliage 2024 en fonction du temps de vieillissement ou de la température de revenu est éloquent (**Figure I-3**).

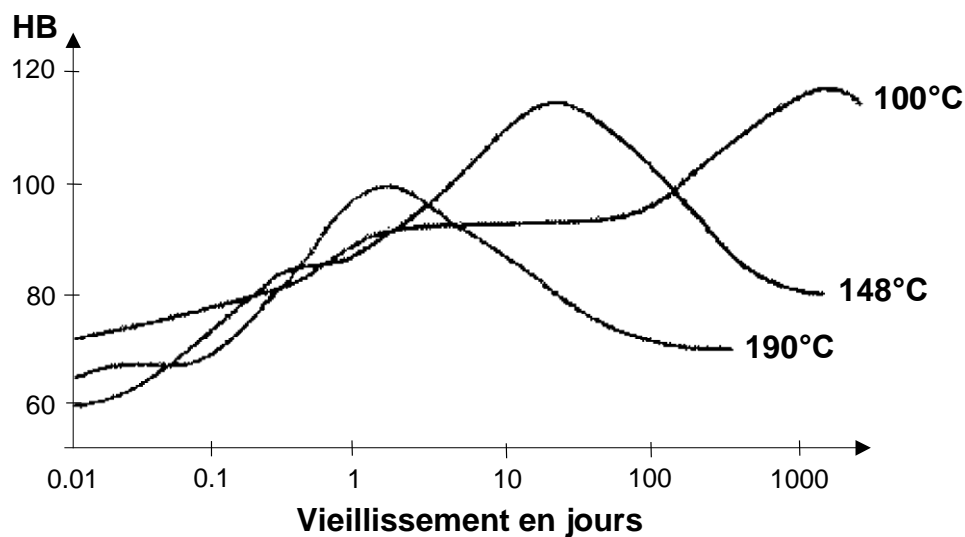


Figure I-3 : Dureté Brinell d'un alliage 2024 en fonction du temps de vieillissement à différentes températures...

I.3. Conclusion

À l'état pur, l'Aluminium n'est pratiquement utilisé que pour les applications électriques. Mais il est le plus souvent associé à d'autres métaux, pour former une gamme étendue des alliages avec des propriétés divergentes s'adaptant remarquablement à tous les procédés de mise en forme et répondant à des exigences variées de propriétés physiques, chimiques et mécaniques.



Chapitre II.
**Corrosion de l'aluminium et ses
alliages**

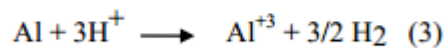
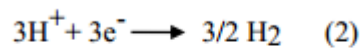
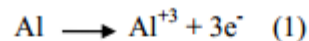
II.1. Introduction

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

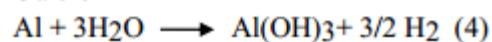
Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [7].

II.2. Eléments de base

De manière générale, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux se traduit par la somme d'une demi-réaction électrochimique d'oxydation et d'une demi-réaction électrochimique de réduction, telles que :



Ou bien



Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau présenté sur la **Figure II.1** Définit les domaines de stabilité en fonction du pH et du potentiel.

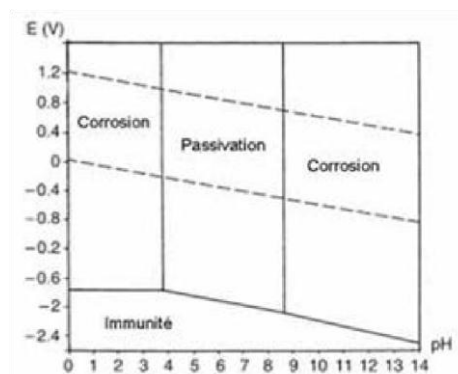


Figure II.1 . Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau chimiquement pure à 25°C [8].

Ce diagramme illustre la nature amphotère de l'aluminium : il est attaqué aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Pour des milieux avec un pH proche de la neutralité (de 4 à 9), l'aluminium est passif c'est-à-dire qu'un film insoluble d'oxyde ou d'hydroxyde s'est formé à sa surface. Ce dernier influence le comportement électrochimique de l'aluminium et gouverne sa résistance à la corrosion. Le paragraphe qui suit décrit la formation et la nature de ce film passif.

Il est bien connu que l'aluminium est un métal réactif qui forme facilement une couche d'alumine Al_2O_3 à l'air et un film d'hydroxyde lorsqu'il est exposé à un milieu aqueux à température ambiante. Le film d'oxyde naturel est composé de deux couches dont l'épaisseur totale est comprise entre 4 et 10 nm (**Figure II.2**) :

la première couche compacte et amorphe est appelée couche barrière à cause de ses propriétés diélectriques. Elle se forme en quelques millisecondes quelle que soit la température, à partir du moment où le métal est en contact avec le milieu oxydant ou l'air ; la température joue un rôle sur l'épaisseur finale ;

la seconde couche croît sur la première en réagissant avec l'environnement extérieur. L'épaisseur finale de cette couche, poreuse et moins compacte que la couche barrière, ne sera pas atteinte avant des semaines voire des mois, en fonction des conditions physico-chimiques. De plus, elle réagit avec l'environnement extérieur au cours des différentes étapes de mise en forme du matériau ou pendant son service formant ainsi une couche de contamination superficielle. La composition de la surface est donc complexe [8].

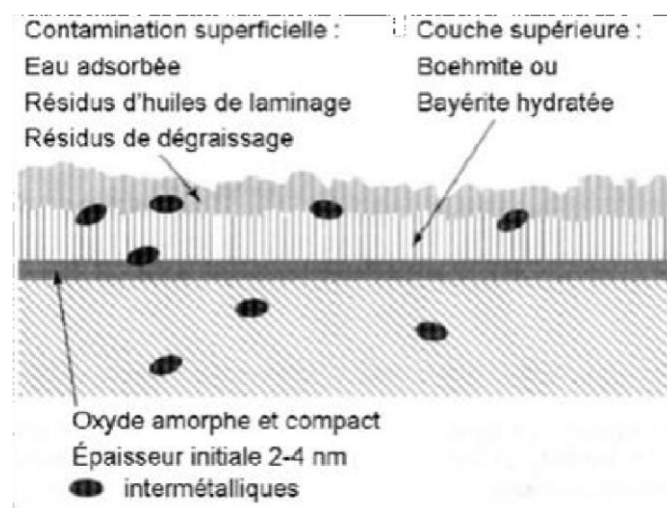


Figure II.2. Couches et phénomènes d'adsorption du film d'oxyde [9].

Lors d'un contact prolongé avec l'eau, la couche externe croît et se transforme en bayérite ou böhmite en fonction de la température du milieu.

Tableau II.1 propriétés de formes de l'oxyde d'aluminium [9].

Espèce	Structure cristalline	Formule chimique	Température de formation (°C)	Densité
Alumine	amorphe	Al ₂ O ₃	<50-60	3,40
Bayérite	Monoclinique	α-Al(OH) ₃	60-90	2,53
Böhmite	Orthorhombique	γ-AlOOH	>90	3,01

Il convient de noter qu'en plus de l'aluminium, les alliages contiennent des impuretés et des éléments d'addition en solution solide et sous forme de composés intermétalliques. Les éléments plus nobles que l'aluminium comme le cuivre vont s'accumuler à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation. Ils ne passeront dans l'oxyde qu'au-delà d'un certain seuil variable en fonction de l'élément considéré.

En outre, en ce qui concerne le comportement à la corrosion, les hétérogénéités de la surface vont localiser l'adsorption des ions Cl⁻ sur la surface du film. La présence de particules à la surface du matériau peut engendrer la formation de défauts dans le film passif lors des étapes de mise en forme pouvant faciliter sa rupture (défauts dus à la différence de ductilité entre la matrice et les particules). On notera également que, au vu des différences de densité de l'alumine (3,4) avec l'aluminium sous-jacent, le film d'oxyde se trouve en compression (il peut donc supporter des déformations sans se rompre) [9].

II.3. Les diverses formes de corrosion des alliages d'aluminium

Malgré son aptitude à la passivité, l'aluminium (et ses alliages) est sensible à la corrosion. Les diverses formes de corrosion localisée peuvent être classées en trois groupes selon qu'elles sont liées à des hétérogénéités intervenant au niveau :

- du milieu : un effet de couplage galvanique se produit lorsqu'il y a une variation locale de composition du milieu ;
- des conditions physico-chimiques à l'interface : corrosion par crevasse ;
- du matériau : corrosion galvanique, corrosion intergranulaire et corrosion par piqûres.

De manière générale, il n'existe pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium ou de ses alliages. La prépondérance d'un certain type de corrosion dépendra des propriétés du métal, du milieu et des conditions d'utilisation.

Cependant, la présence d'espèces agressives spécifiques (au-delà d'une concentration limite) est nécessaire tels que les ions halogénures et plus particulièrement les ions chlorures (agressivité plus élevée que celles des bromures et des iodures).

Deux grandes formes de corrosion peuvent être distinguées : la corrosion généralisée et la corrosion localisée. La corrosion généralisée (ou uniforme) se traduit par une diminution uniforme et régulière d'épaisseur de toute la surface.

Le paragraphe suivant énumère les principales formes de la corrosion généralisée et la corrosion localisée des alliages d'aluminium et on rappelle les principales caractéristiques.

II.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

L'aluminium mis à nu se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde de 5 à 10 nm d'épaisseur et sa résistance à la corrosion dépend de la stabilité de cette couche d'oxyde vis-à-vis du milieu corrosif. La corrosion généralisée se caractérise par une diminution d'épaisseur uniforme sur toute la surface du métal : la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par corrosif. Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas 5 $\mu\text{m}/\text{an}$. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium dépend du pH du milieu corrosif, la corrosion ne pouvant pratiquement se produire que dans les milieux acides avec $\text{pH} < 4$ et dans les milieux basiques avec $\text{pH} > 9$. Mais en fait, pour un pH donné, la vitesse de corrosion dépend fortement des ions présents dans la solution. Il existe des exceptions aux limites de pH à l'intérieur desquelles on peut utiliser l'aluminium : ainsi l'aluminium résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré ($\text{pH} = 1$) et dans l'ammoniaque ($\text{pH} = 13$). [10]

II.3.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme, on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques **figure II.3**.

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par la perte de poids ou de la diminution de l'épaisseur. Pour se faire on doit réaliser des observations métallographiques, et des mesures électrochimiques. [11].

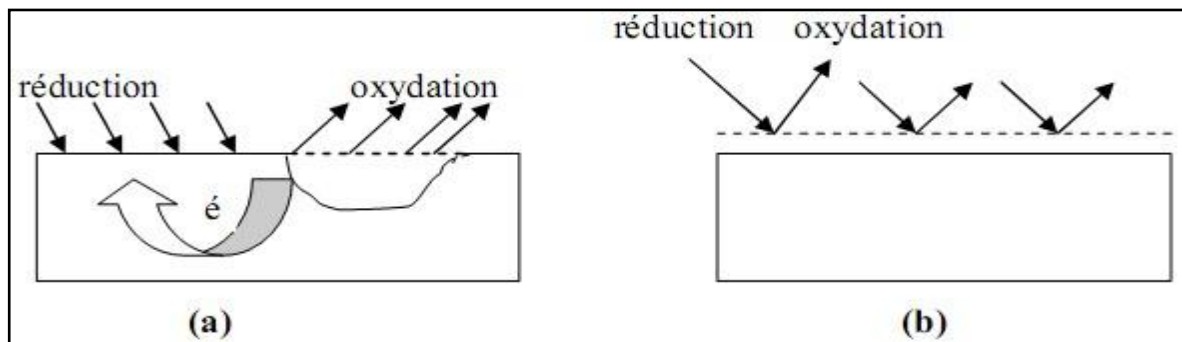


Figure II.3: Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal. [11]

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons

schématiser comme suit :

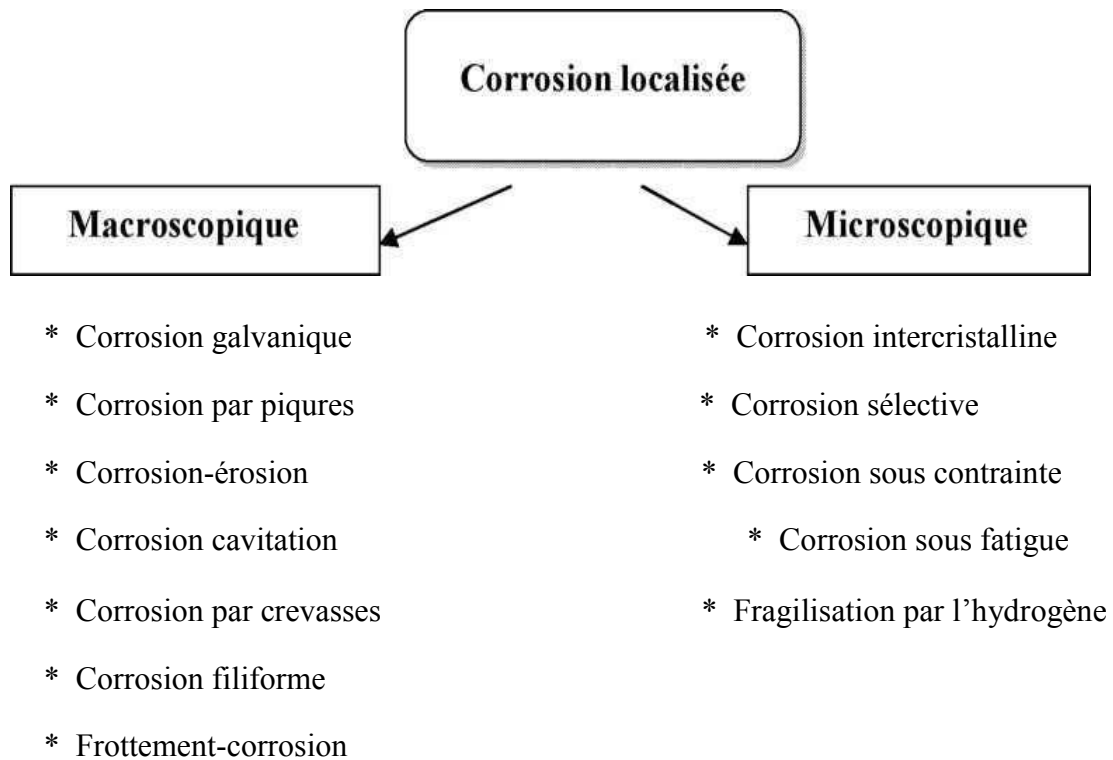


Figure II.4: Les différentes formes de la corrosion localisée. [12]

II.3.2.1. Corrosion par piqures :

La piquation est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la formation, sur la surface de métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. La corrosion par piqure est considérée comme l'un des principaux mécanismes de dégradation des alliages d'aluminium. La résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages est due à la formation, à sa surface, d'une couche d'oxyde naturelle (Al_2O_3) continue, uniforme et très peu conductrice qui bloque les réactions d'oxydo-réduction. La tenue à la piquation dépend de la stabilité électrochimique du film et de la capacité de la surface à se repassiver. Ces deux propriétés sont fortement influencées par le pH et les espèces chimiques présentes dans le milieu. Pour des pH proches de la neutralité, cette couche est stable (peu soluble) mais la présence d'ions halogénures associés à des espèces oxydantes telles que les protons ou l'oxygène dissous de la solution cette corrosion de ce métal passivable est déclenchée. [13]

II.3.2.1.1. Mécanismes de corrosion par piqures

- Amorçage des piqures

La corrosion par piqures de l'aluminium se produit principalement dans des milieux contenant des chlorures, mais un agent oxydant est également nécessaire (c'est souvent l'oxygène dissous). La corrosion par piqures ne se produit pas un échantillon isolé dans une solution de chlorure désaérée. Les principales étapes sont :

- ✓ L'absorption de Cl dans les défauts de la couche d'oxyde.
 - ✓ La réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité).
 - ✓ La rupture de la couche passive aux points faibles.
 - ✓ L'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.
- Propagation des piqures

Pour les alliages d'aluminium, la réaction cathodique limite et contrôle le phénomène de corrosion par piqures (amorçage et propagation). Un plus grand nombre de piqures se forment dans les alliages contenant du cuivre et/ou des composés intermétalliques cathodiques. Moins il y a d'éléments cathodiques (éléments d'alliages et/ou impuretés), meilleure est la résistance à la corrosion par piqures. En l'absence de polarisation, seulement quelques piqures vont se propager sur des échantillons isolés. Pendant la propagation, la teneur en chlorures Cl^- des piqures en cours de propagation augmente (parce que le transport du courant dans l'électrolyte est principalement assuré par le déplacement des ions les plus mobiles Cl^-) (**figure II.5**). [14]

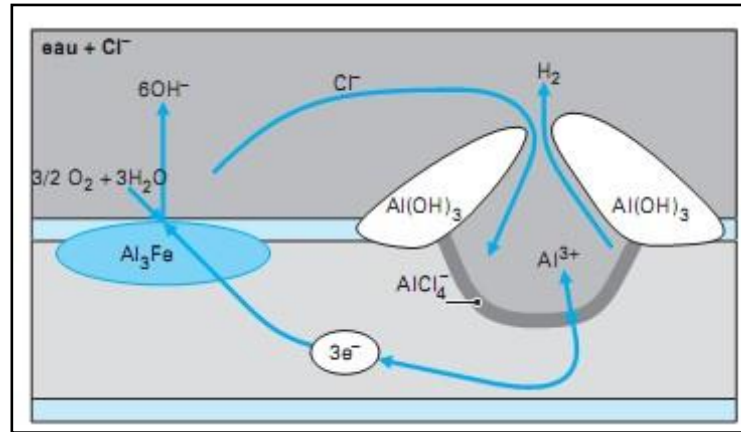


Figure II.5 : Propagation autocatalytique des piqûres. [14]

Dans cette solution concentrée en Cl^- , une couche de complexe chlorurée se forme au fond des piqûres à la place de la couche passive. Cette couche de complexe soluble est une condition nécessaire à la poursuite de la propagation.

Les ions Al^{3+} générés aux sites anodiques actifs vont s'hydrolyser dans le milieu neutre, ce qui consomme des ions OH^- et acidifie la solution à l'intérieur de la piqûre, puis précipitent dans le milieu neutre extérieure en formant un volumineux chapeau d'aluminium dessus de la piqûre.

Les deux phénomènes, formant une solution agressive (acide et riche en chlorures) à l'intérieur des piqûres actives, contribuent à entretenir l'activité des piqûres, pour cette raison on dit que le phénomène de corrosion par piqûres sur l'aluminium est un phénomène autocatalytique.

Par contre, les bulles d'hydrogène, formées par l'autocorrosion de l'aluminium dans la piqûre au contact de la solution agressive, contribuent avec la diffusion, à limiter la formation d'une solution agressive concentrée à l'intérieur des piqûres actives.

La propagation des piqûres s'arrête quand le courant de corrosion décroît et ne peut plus renouveler assez vite la couche de complexe chlorurée en fond de piqûres. Le complexe est alors dissous et remplacé par la couche passive, la solution agressive à l'intérieur de la piqûre va se diluer, c'est la fin de la propagation, la mort de la piqûre.

II.3.2.1.2. Caractérisation de la corrosion par piqûres

Contrairement à la corrosion uniforme, la vitesse de corrosion par piqûres ne peut être évaluée ni par la variation de poids ni par la mesure de l'hydrogène dégagé. Ces mesures n'ont en effet pas de sens car une piqûre très profonde et isolée se traduit par une faible diminution de poids, alors que de très nombreuses piqûres superficielles peuvent entraîner une diminution de poids notable.

La corrosion par piqures est évaluée selon trois critères :

- ✓ La densité, c'est-à-dire le nombre de piqures rapporté à l'unité de surface.
- ✓ La vitesse d'approfondissement. ✓ La probabilité de piqures.

II.3.2.2. Corrosion galvanique :

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 microcouplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier.

II.3.2.3. Corrosion filiforme :

La corrosion filiforme peut être observée pour les matériaux revêtus (protection par peinture) ou recouvert d'un film épais et peu adhérent, comme c'est le cas pour le magnésium par exemple. Elle s'initie au niveau d'un défaut du revêtement et progresse sous forme de filaments. La propagation est due à une hétérogénéité du milieu entre la tête active et la queue inerte d'un filament. Elle est expliquée soit par des processus de dissolution anodique soit de délaminage cathodique.

II.3.2.4. Corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est due à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure. L'aluminium et en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse. [19]

II.3.2.5. Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains (**figure II.6**).

Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain. Cette phase peut être due à la présence de précipités intergranulaires anodiques comme les précipités Al_3Mg_2 présents dans les alliages de la série 5XXX ou à un appauvrissement d'éléments nobles à la périphérie du grain. La corrosion intergranulaire se résume alors à un couplage galvanique entre le cœur du grain et la zone anodique. Elle apparaît lorsque la différence entre les potentiels des deux phases est d'au moins 50 à 100 mV ; le potentiel global de l'alliage est alors compris entre les potentiels des deux phases. Si le potentiel de l'échantillon est supérieur à celui de la phase la plus noble, il y a coexistence des phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion par piqûre [20].

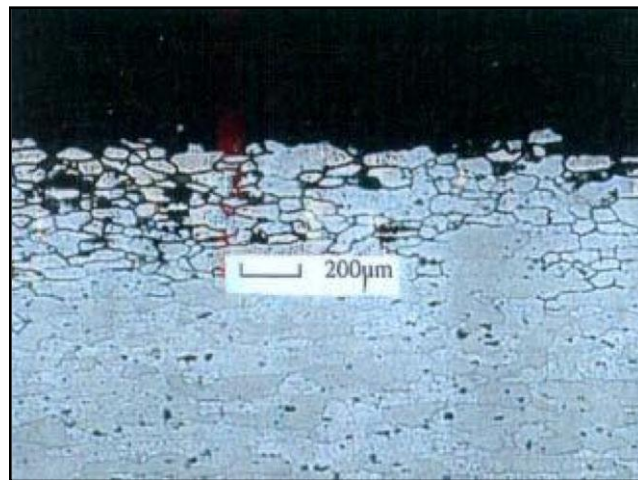


Figure II. 6 : Corrosion intergranulaire [20].

II.3.2.6. Corrosion sous contrainte

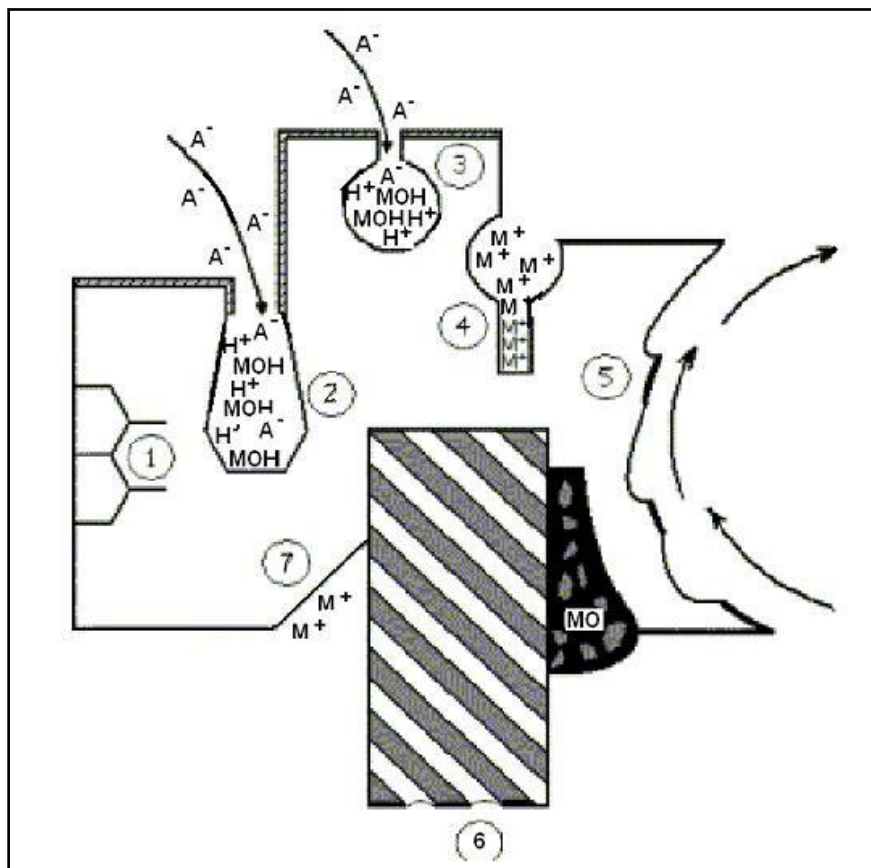
Est un mode d'endommagement de matériaux exposés à un environnement corrosif et soumis à une contrainte mécanique. Ce mode de corrosion est caractérisé par la propagation de perpendiculairement à la contrainte mécanique et en général le long des joints de grains dans le cas des alliages d'aluminium [14].

La propagation de ces fissures de corrosion sous contrainte peut être décrite selon deux mécanismes : 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 ou zones adjacentes est accentuée par la contrainte mécanique qui empêcherait notamment une repassivation en pointe de fissure par concentration des contraintes et déformation plastique.
- Un second mécanisme mettrait en jeu la fragilisation par l'hydrogène. Les réactions de dissolution de l'aluminium 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 ou il est plus soluble. L'hydrogène va ensuite accentuer la décohésion intergranulaire et favoriser la propagation des fissures de corrosion sous contrainte [21].

II.3.3. Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée :



A⁻ : halogène (généralement Cl⁻), M : Métal, MOH : hydroxyde métallique.

1: corrosion intergranulaire, 2:corrosion par piqûres, 3: corrosion par effet de crevasse, 4: corrosion par pile de concentration, 5: corrosion érosion, 6: corrosion sélective ; 7: corrosion par couplage galvanique.

Figure II.7: Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée [22].

II.4. Protection contre la corrosion

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

II.4.1. Protection électrochimique

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

II.4.1.1. 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 continu, 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.4.1.2. 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 [15].

II.4.2. 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 s'adsorbent et forment un film mince.

II.4.3. Protection par traitement de surface

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

II.4.3.1. Conversion de la surface

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

- **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 [6].

- **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 chromatisation**

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 [15].

II.4.3.2. 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 leur 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 [6].



***PARTIE
EXPÉRIMENTALE***



Chapitre III.
Dispositifs expérimentales

III.1. Introduction

Les différentes techniques et étapes de préparation, de caractérisation ainsi que les techniques de mesure sont bien expliquées dans ce chapitre.

III 2. Matériel et solutions

L'étude des phénomènes électrochimiques se produisant au sein des matériaux considérés est, dans cette étude, essentiellement basée sur l'analyse des courbes de polarisation potentiocinétique.

Les différents essais électrochimiques ont été réalisés dans une solution de H_2SO_4 à 1 et 0,1 M aérée. Un montage à 3 électrodes est utilisé avec une électrode de référence au calomel saturée en KCl, une contre électrode de platine et enfin l'électrode de travail constituée du l'alliage d'aluminium [2024-T3]. L'électrode de référence au calomel saturée n'est pas en contact direct avec l'électrolyte, mais le lien est réalisé grâce à un pont électrolytique afin d'éviter toute pollution de la solution d'étude par des ions Cl^- . Tous les potentiels mentionnés au cours de ces travaux sont donc relatifs à cette électrode.

L'électrolyte est mis en circulation à partir d'un réservoir auxiliaire jusqu'à la cellule électrochimique. La régulation de température de l'électrolyte est assurée dans le réservoir auxiliaire grâce à une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau régulée à 22°C.

Tableau III.1. Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 T3 [5].

Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Autres
90.7 -94.7	3.8- 4.9	1.2- 1.8	0.3- 0.9	<0.5	<0.5	<0.25	<0.15	<0.1	<0.15

Les éprouvettes sont tirées d'un barreau cylindrique de diamètre de 20 mm, sous forme de disques de 5mm d'épaisseur (**figure III.1**).

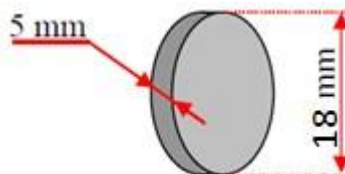


Figure III.1. Dimensions de l'éprouvette étudiée

III.3. Préparation métallographique

III.3.1. 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.

III.3.2. 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 :

➤ **Un 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). 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.

➤ **Polissage de finition**

nous avons utilisé un feutre, avec de une pâte diamantée de granulométrie 3 μm , cette opération peut durer plus de 5 min pour obtenir une surface miroir sans stries.

III.4. Attaque chimique

Tableau III.2. Le réactif utilisé pour l'observation microscopique de nos échantillons, le réactif de Keller

Désignation	Composition chimique	Condition d'utilisation	Emploi
KELLER	2,5 ml acide nitrique HNO ₃ 1,5 ml acide chloridrique HCl 1 ml acide fluoridrique HF 95 ml eau H ₂ O	Séchage de l'échantillon	L'attaque se fait de 7 à 12 secondes

III.5. Observation microscopique

Les différentes analyses ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un microscope optique « Olympus 250 » muni d'un logiciel « Archimed » qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur (**Figure III.2**).

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 (**Figure III.2**).



Figure III.2. Microscope optique muni d'une caméra numérique connecté à un Microordinateur.

III.6. Calcul le taux de corrosion

Le traitement d'images désigne une discipline de l'informatique et des mathématiques appliquées qui étudie les images numériques et leurs transformations, dans le but d'améliorer leur qualité ou d'en extraire de l'information.

Il s'agit d'un sous-ensemble du traitement du signal dédié aux images, tout en opérant dans le domaine numérique (par opposition aux techniques analogiques de traitement du signal, comme la photographie ou la télévision traditionnelles).

Dans le contexte de la vision artificielle, le traitement d'images se place après les étapes d'acquisition et de numérisation, assurant les transformations d'images et la partie de calcul permettant d'aller vers une interprétation des images traitées. Cette phase d'interprétation est d'ailleurs de plus en plus intégrée dans le traitement d'images, en faisant appel notamment à l'intelligence artificielle pour manipuler des connaissances, principalement sur les informations dont on dispose à propos de ce que représentent les images traitées (connaissance du domaine).

Bien qu'il n'y ait pas de substitut à la formation et l'expérience, Visilog.6 a été conçu à la fois pour rendre les choses plus faciles pour les débutants et pour gagner du temps de développement pour les plus expérimentés en matière d'imagerie numérique. Bien que Visilog.6 est un programme sophistiqué utilisant des modèles complexes de visualiser, traiter et analyser des images, l'interface utilisateur se compose de facilité à suivre les menus et les boîtes de dialogue comme le montre la **Figure III.3**.

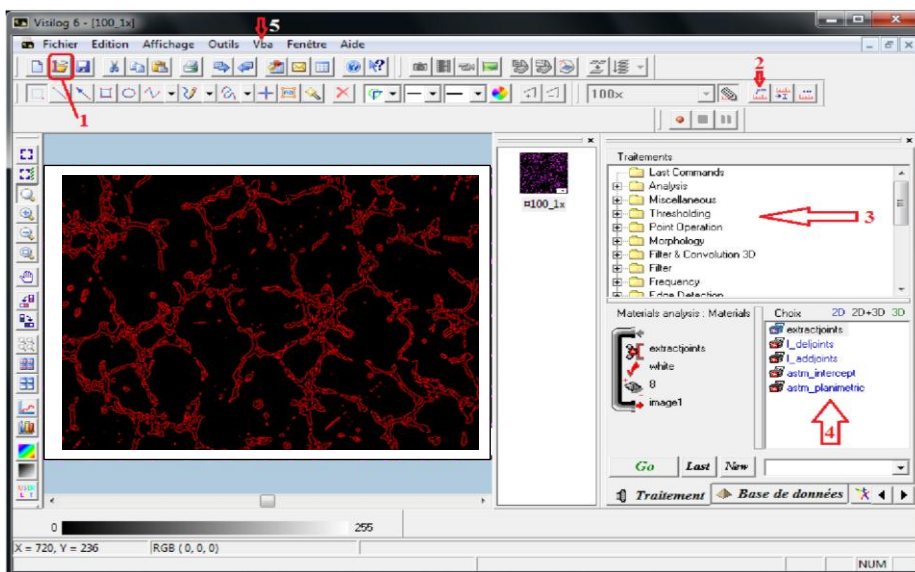


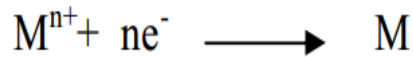
Figure III.3. L'interface de Visilog et principales fonctionnalités

III. 7. Essais électrochimiques de corrosion

III.7.1. 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 [16].

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



$$E = E_{M^{n+}/M}^0 + (RT/nF) \ln [M^{n+}]$$

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

R = Constante des gaz parfaits ($R=8,32J/mol/K$)

T = Température absolue de l'électrolyte en Kelvin

n = nombres d'électrons échangés

F = Constante de faraday ($F=96500C$).

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

III.7.2. Caractérisation par la technique du bruit électrochimique (BE)

Les techniques électrochimique, stationnaires ou non, que nous avons mis en œuvre rendent compte de l'évolution générale des interfaces métal / électrolyte au cours de la dégradation de matériaux testés, mais ne permettent pas (ou mal) la séparation des diverses étapes ou composantes dans le processus électrochimique en particulier au niveau de l'amorçage de la dégradation.

De plus, hormis le suivi du potentiel libre, elles induisent une forte perturbation extérieure du système étudié. L'utilisation de la technique dite du bruit électrochimique a pour objectif de s'affranchir de ces inconvénients [17]

III.7.3. 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 [17, 16]. Le dispositif à trois électrodes (**figure III. 4**) 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 (2024T3)

Le but de ce choix est de se situer entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive.

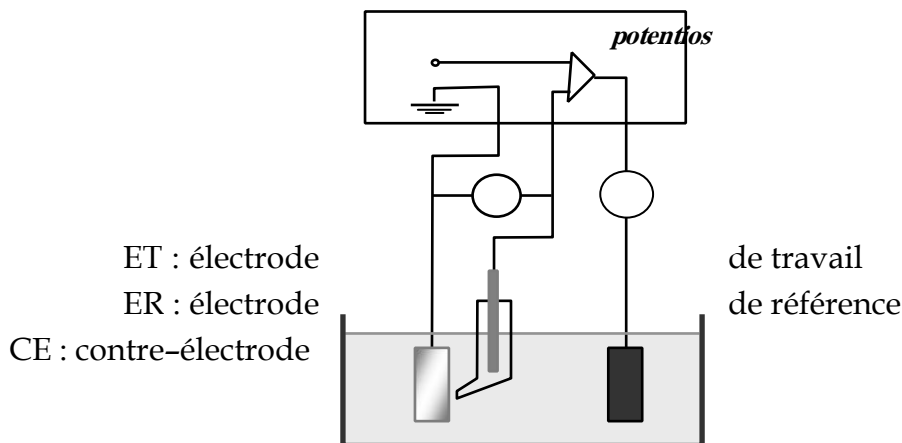


Figure III. 4: Schéma du dispositif pour le tracé d'une courbe $i = f(E)$ en mode potentiostatique [23]

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est illustré sur la **figure III. 5**. 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 .

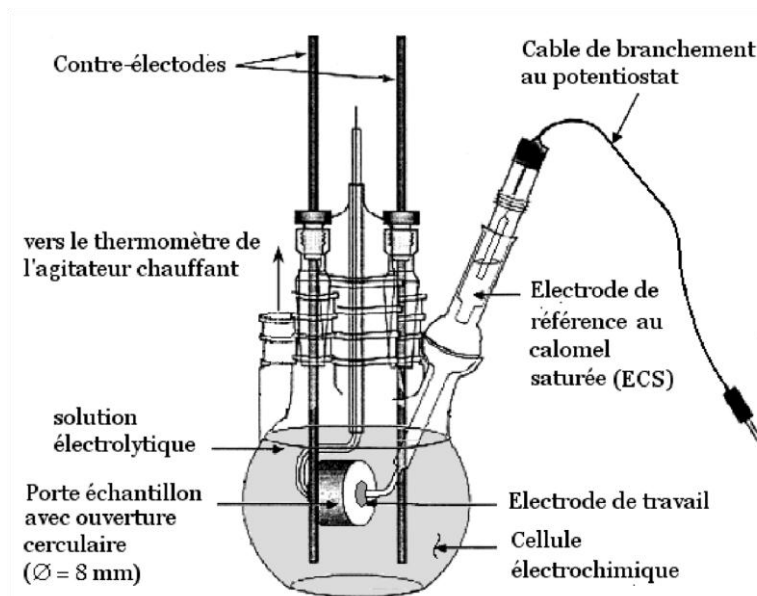


Figure III. 5 : Montage de la cellule électrochimique

III. 8. Méthodes d'analyse électrochimique

III.8. 1. Polarisation d'électrode [17]

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation linéaire de l'électrode d'aluminium (2024T3). 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'abandon 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'abandon 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. 6 : 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

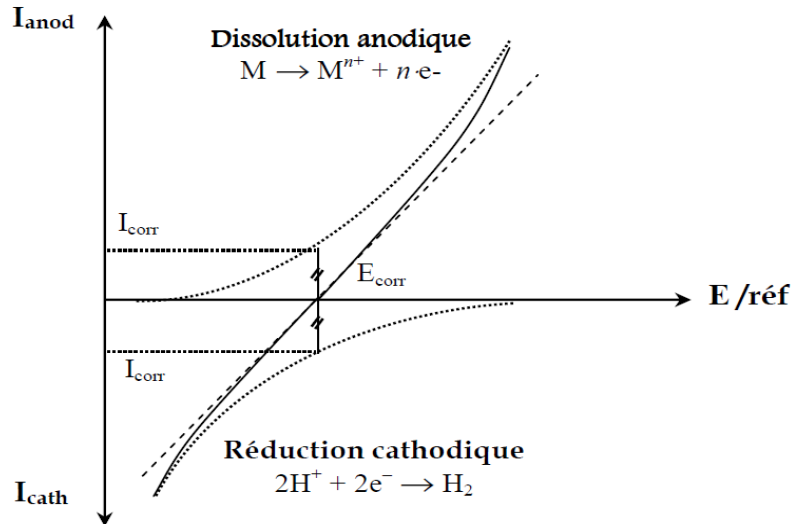


Figure III. 6 . Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [16].

III.8. 2. Exploitation de la courbe courant – tension [22, 17]

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. 8. 2.1. Extrapolation des droites de Tafel

En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. La (figure III. 7. A) illustre l'extrapolation des branches anodique (ba) et cathodique (bc).

Lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne, ou par chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} (**figure III. 7. B**). Le courant de corrosion I_{corr} est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en E_{corr} comme l'illustre la **figure III. 8**.

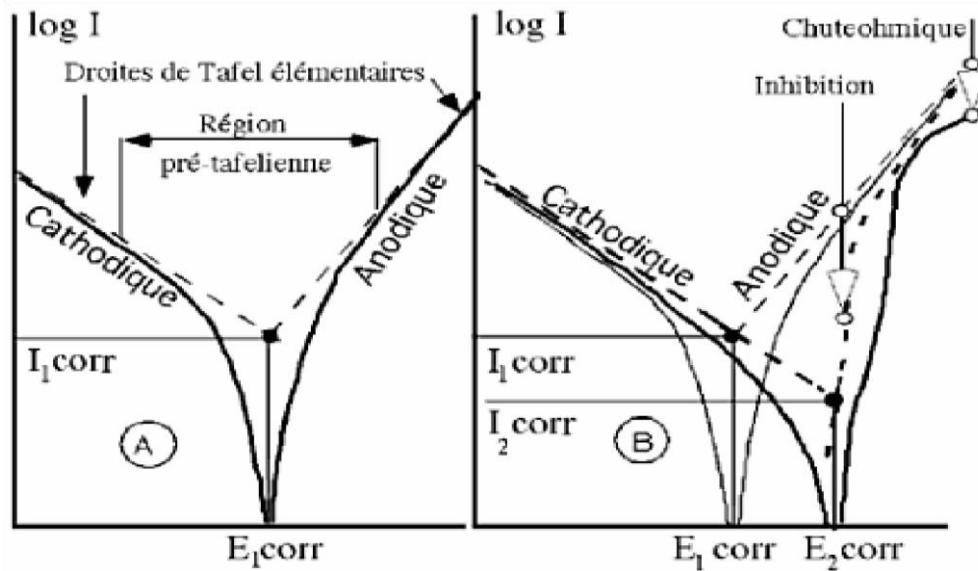


Figure III. 7 : Extrapolation des droites de Tafel [17].

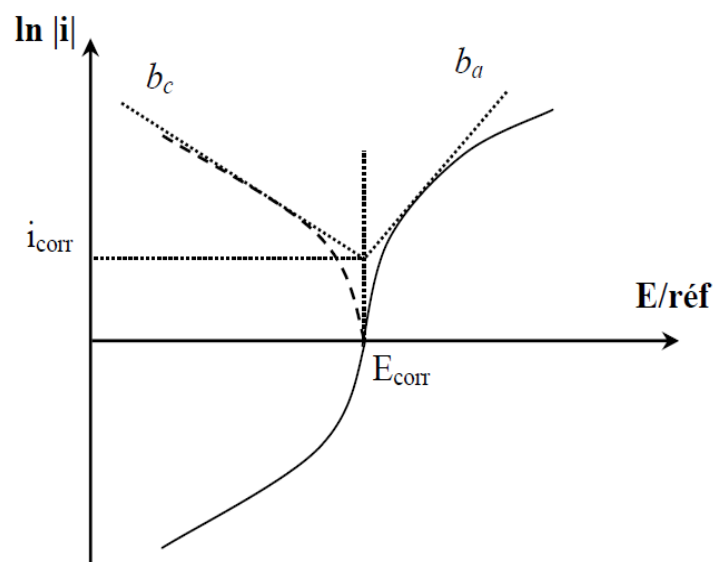


Figure III. 8 : Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique d'après [16]

III. 8.2. 2. Polarisation linéaire

Cette technique permet de déterminer de la valeur du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point $I = 0$

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0}$$

La connaissance des coefficients b_a et b_c permet d'établir la relation (4.9) ou (4.11), dite de Stern et Geary :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p (B_a + B_c)}$$

Les constantes B_a et B_c [V-1] sont reliées aux pentes de Tafel ; b_a et b_c [V/unité de logdécimal (i)] tels que :

$$B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b}$$

De sorte que (4.9) s'écrit aussi :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

III. 8.2. 3. La vitesse de corrosion

Loi de FARADAY : permet d'accéder à la vitesse de corrosion

$$\begin{array}{l} Q = n \cdot A \cdot F \\ \text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e^- \end{array} \longrightarrow M(\text{corr}) = \frac{A j t}{nF}$$

A = masse atomique (g/mol)
j = densité de courant (A/cm²)
F = 96 500 C
T = temps (s)



Chapitre IV.
Résultats et interprétation

L'interaction des matériaux avec l'environnement, susceptible de provoquer la corrosion, se produit à la surface de ces matériaux. Il paraît donc évident qu'une bonne connaissance de la microstructure des matériaux est indispensable à la compréhension des phénomènes de corrosion. De ce fait, une analyse de la structure métallurgique de l'alliage 2024-T3 utilisé dans notre étude a été effectuée. Cette partie présente donc les résultats obtenus par des observations réalisées au microscope optique.

IV.1. Analyse microstructurale

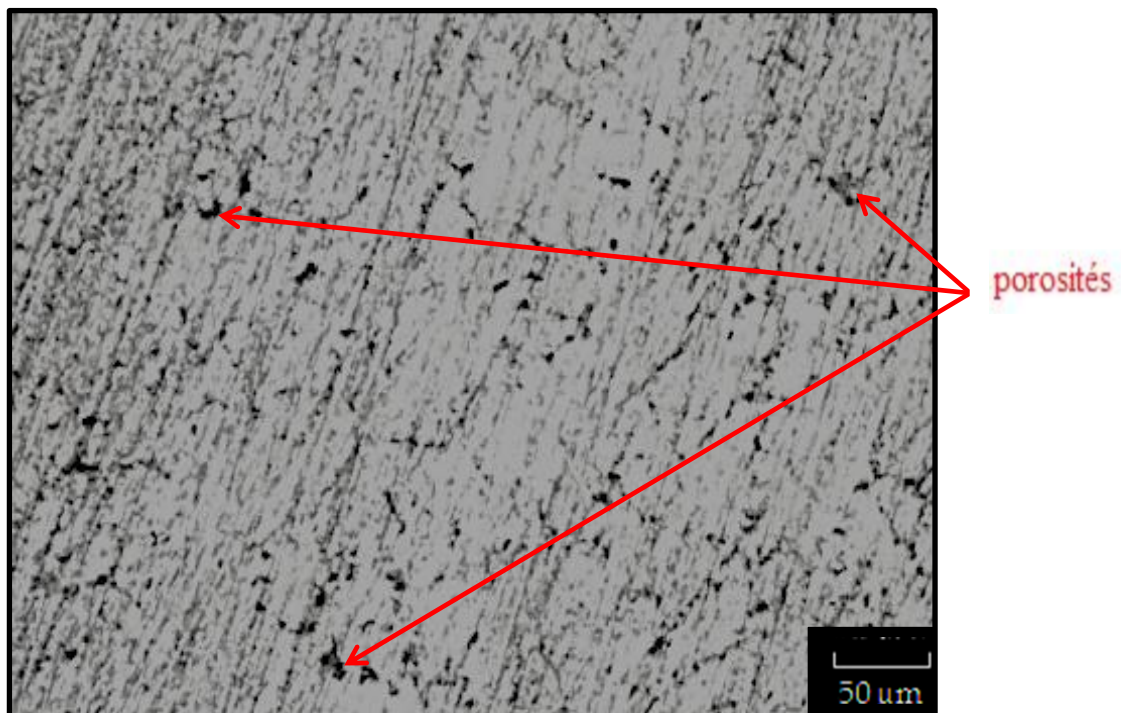


Figure IV. 1 : *Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]avant l'Attaque chimique*

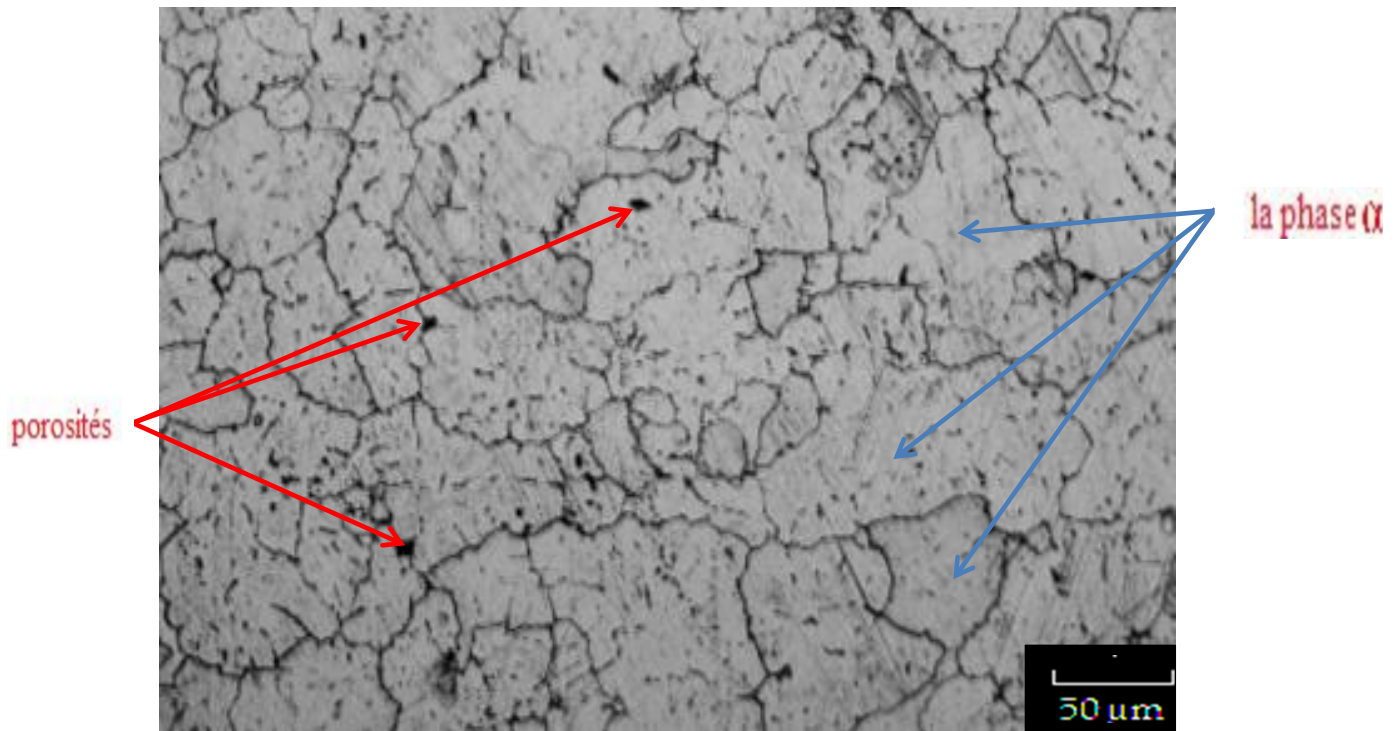


Figure IV. 2 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3] après l'Attaque chimique*

IV.2. Résultats des tests d'immersion

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des tests d'immersion d'échantillon L'alliage d'aluminium 2024 T3 présente donc une microstructure dans deux milieu acide H_2SO_4 l'un a une concentration de 1M et l'autre 0.1M .et que les temps d'immersion sont de 3h , 10h , 24h , 48h , 96h ,192h successivement.

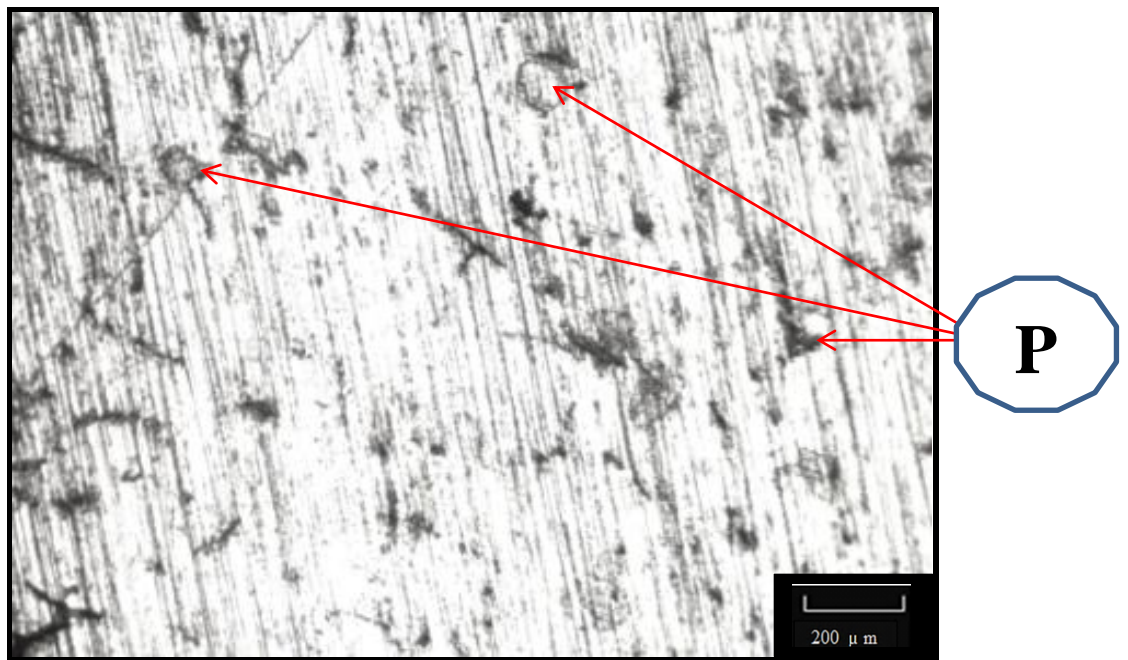


Figure IV. 3 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 3heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

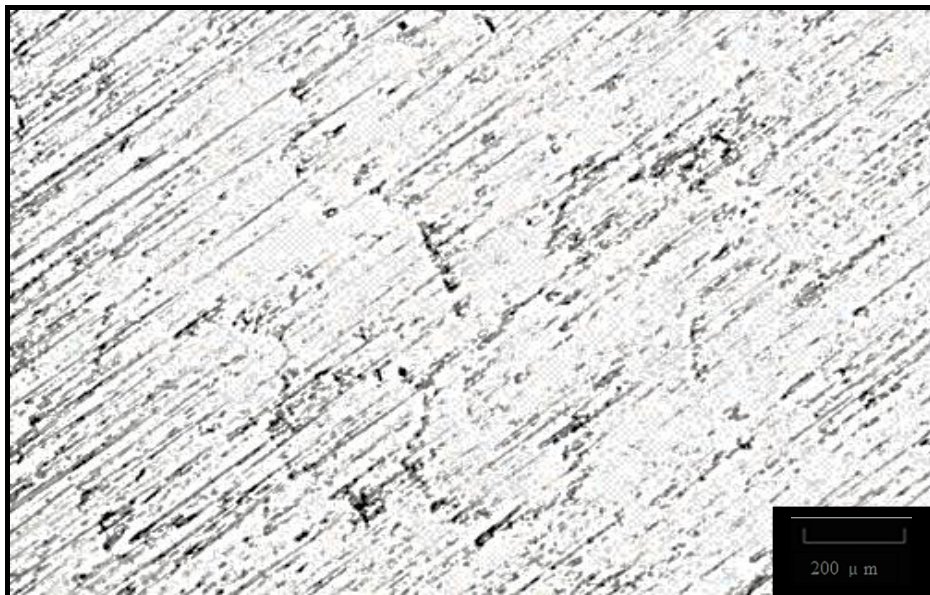


Figure IV. 4 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 3heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*

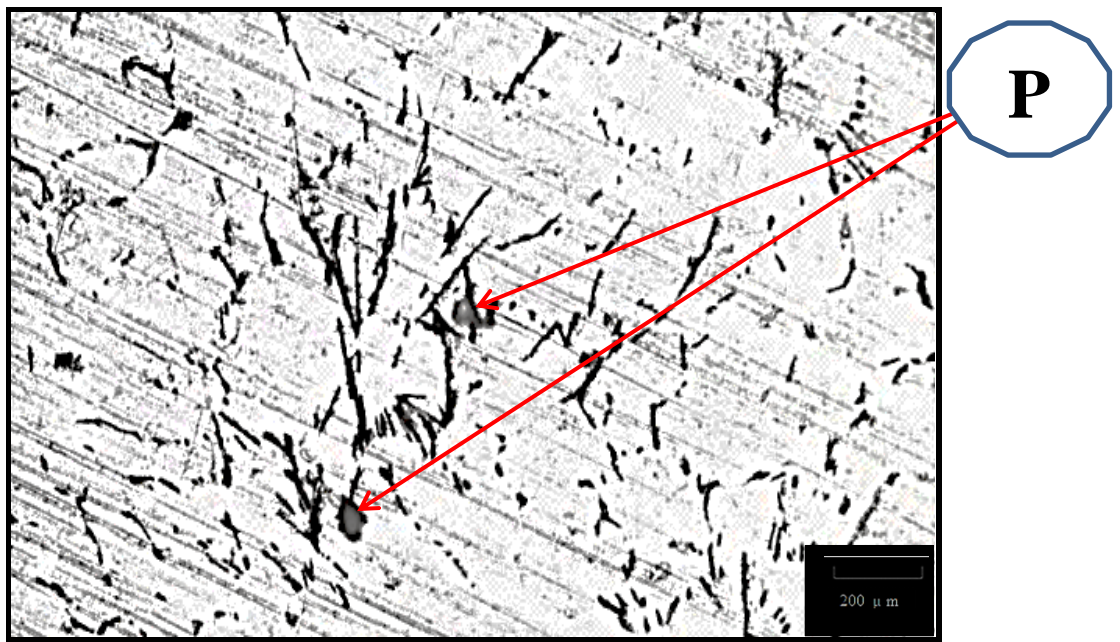


Figure IV. 5 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 10 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

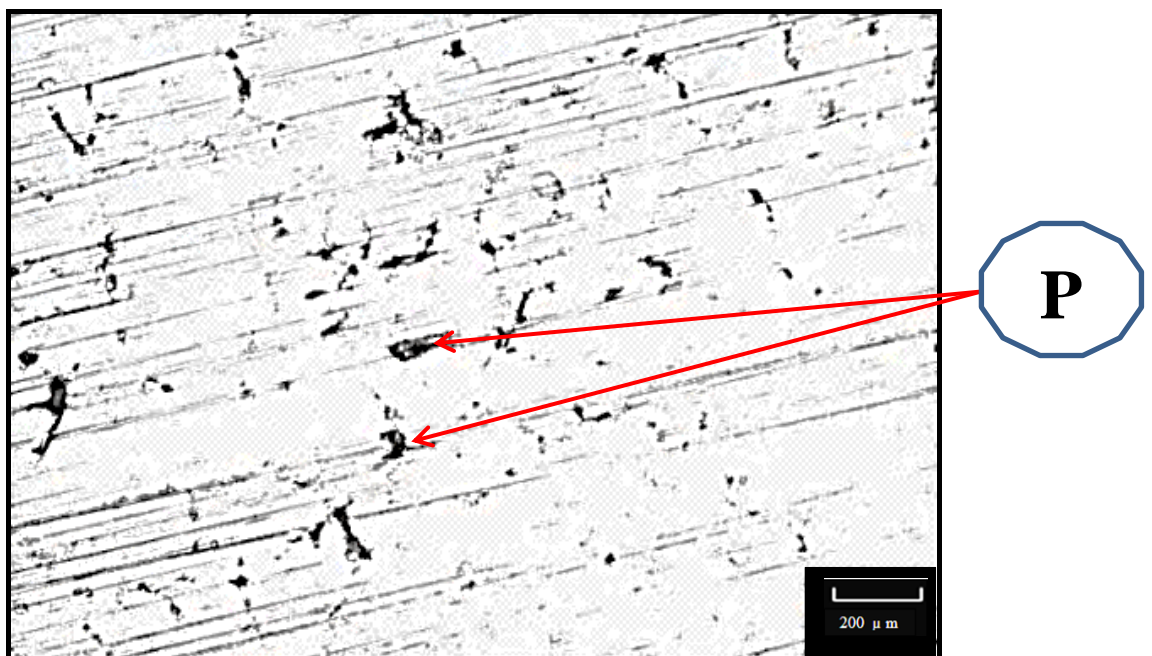


Figure IV. 6: *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 10heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*

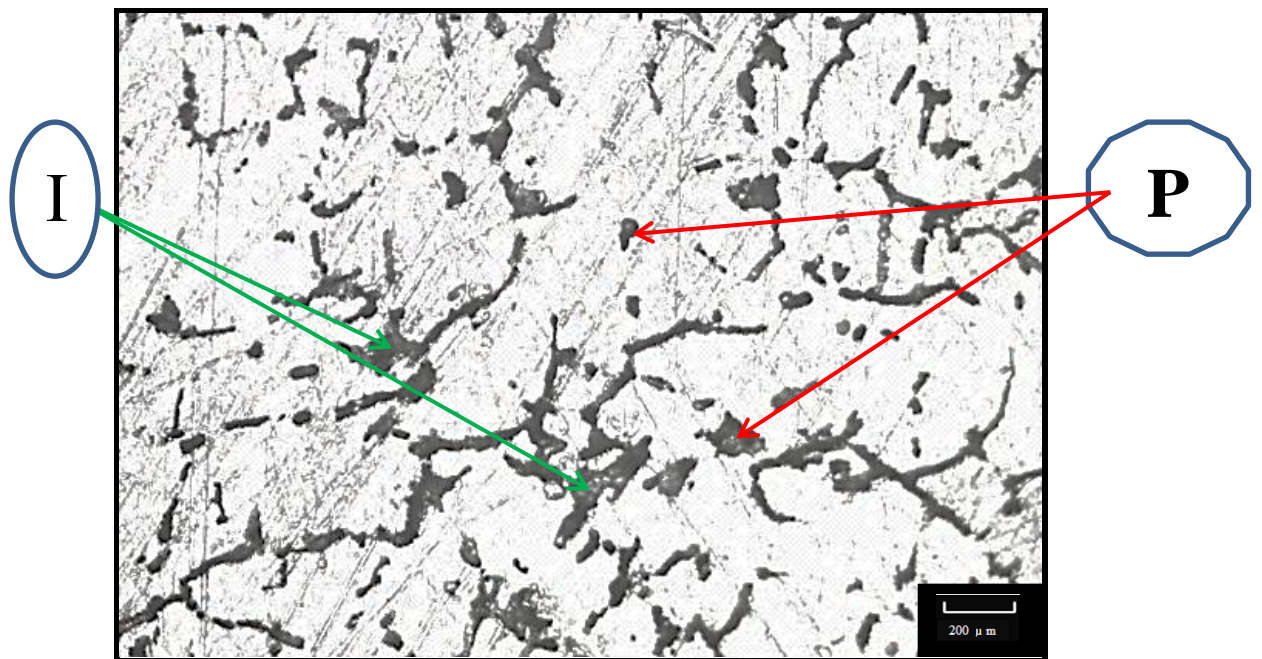


Figure IV. 7 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 24 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

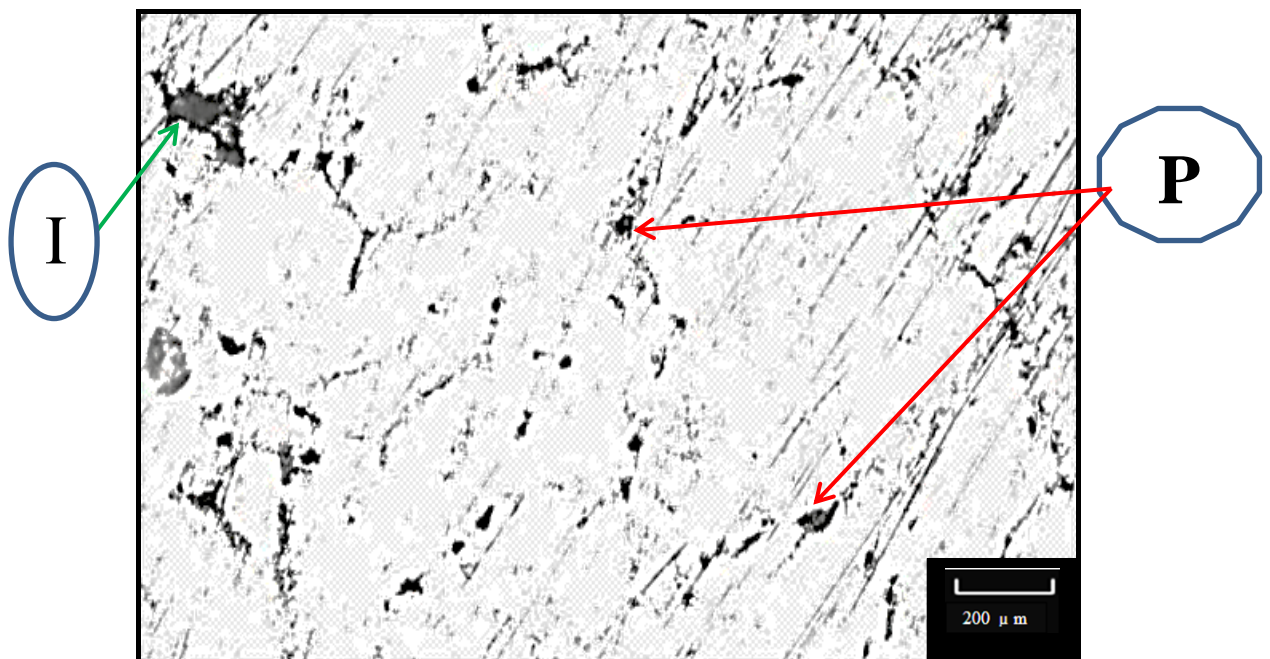


Figure IV. 8 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 24 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*

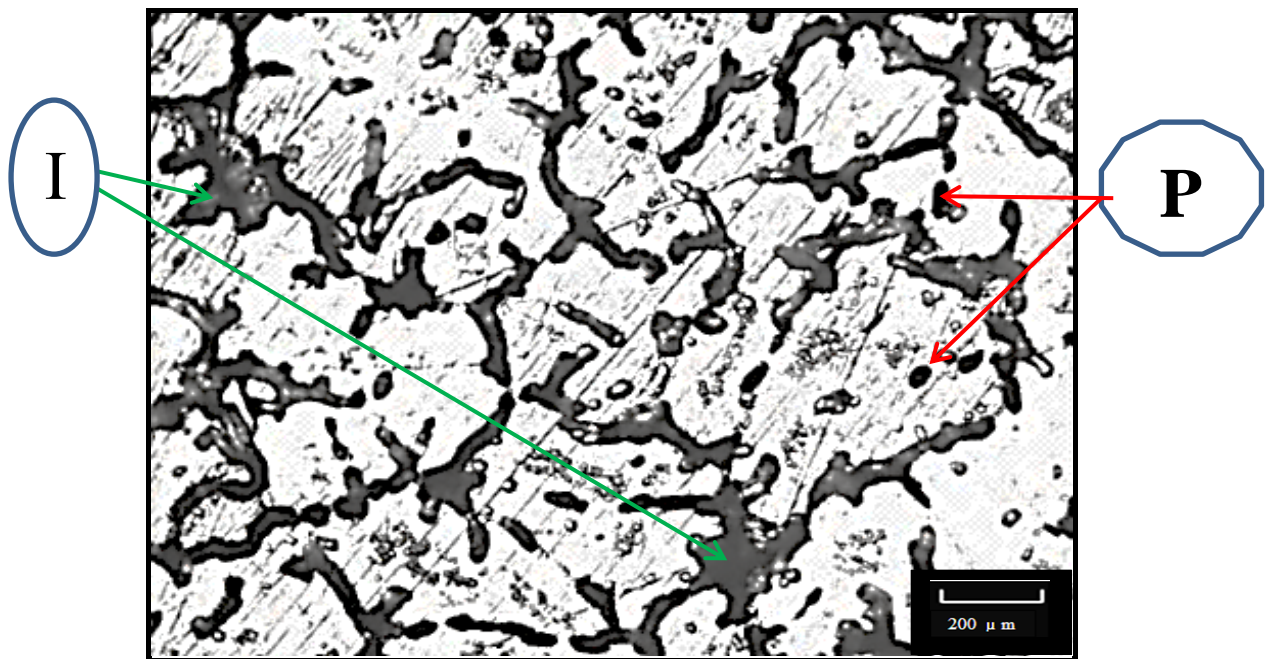


Figure IV. 9 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 48 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

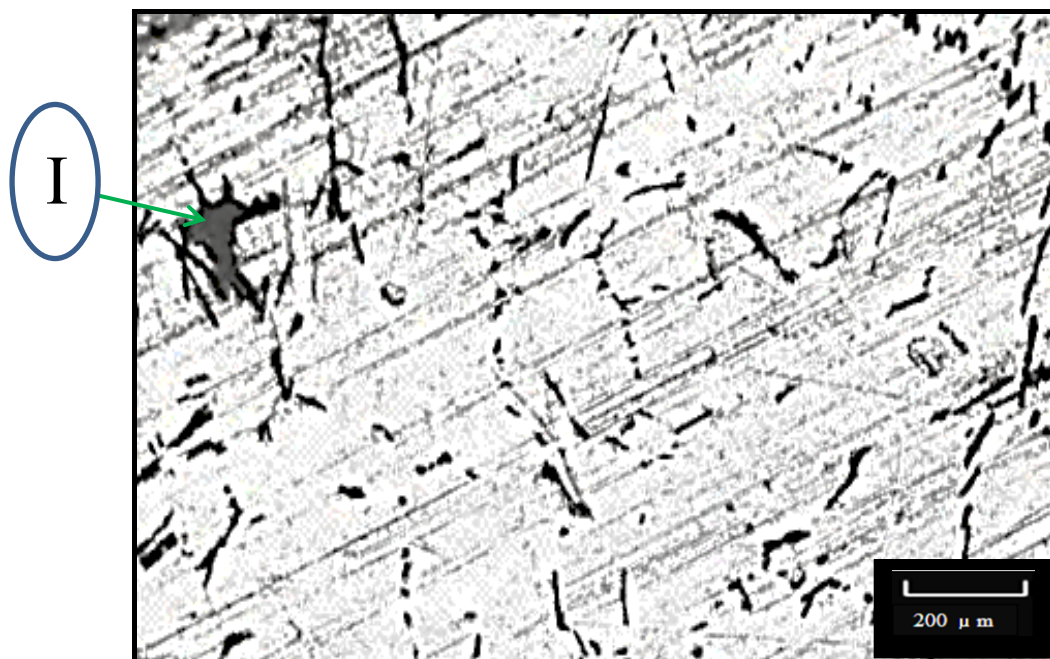


Figure IV.10 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 48 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*

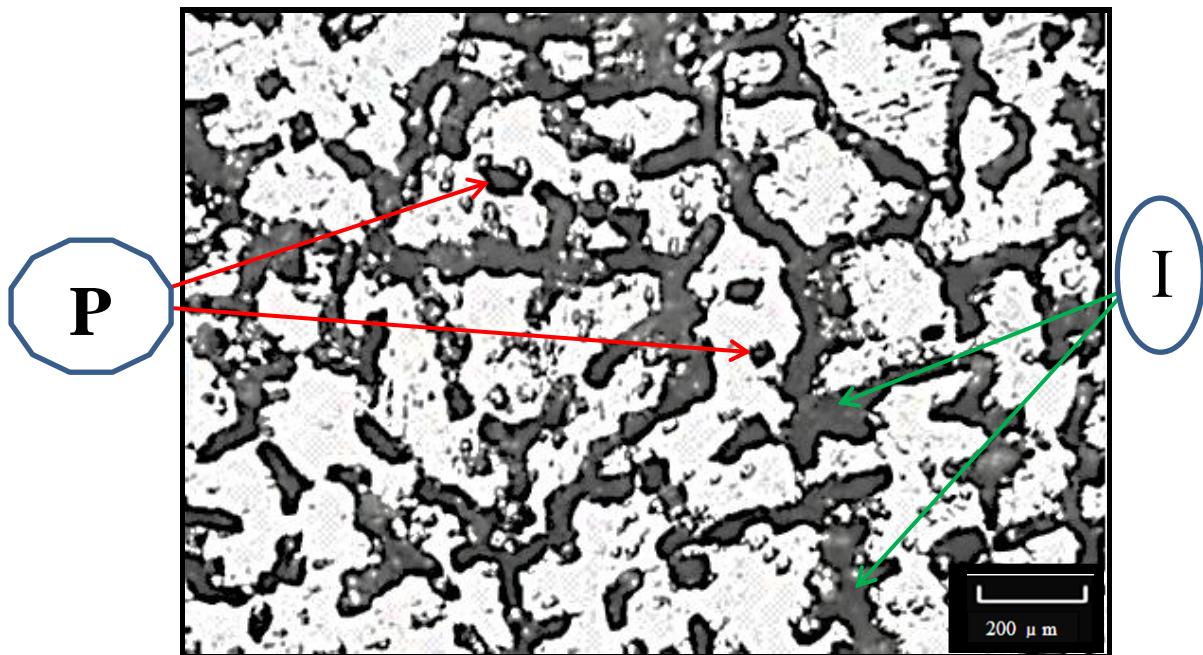


Figure IV. 11: *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 96 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

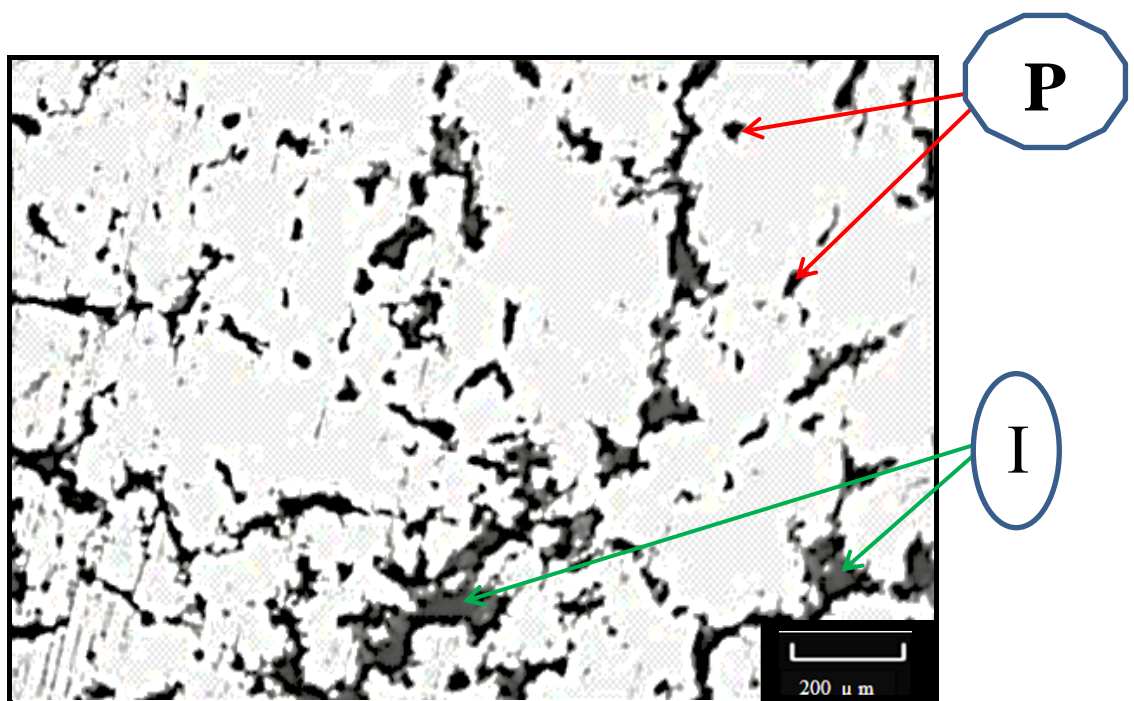


Figure IV.12 : *Microstructure d 'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 96 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*

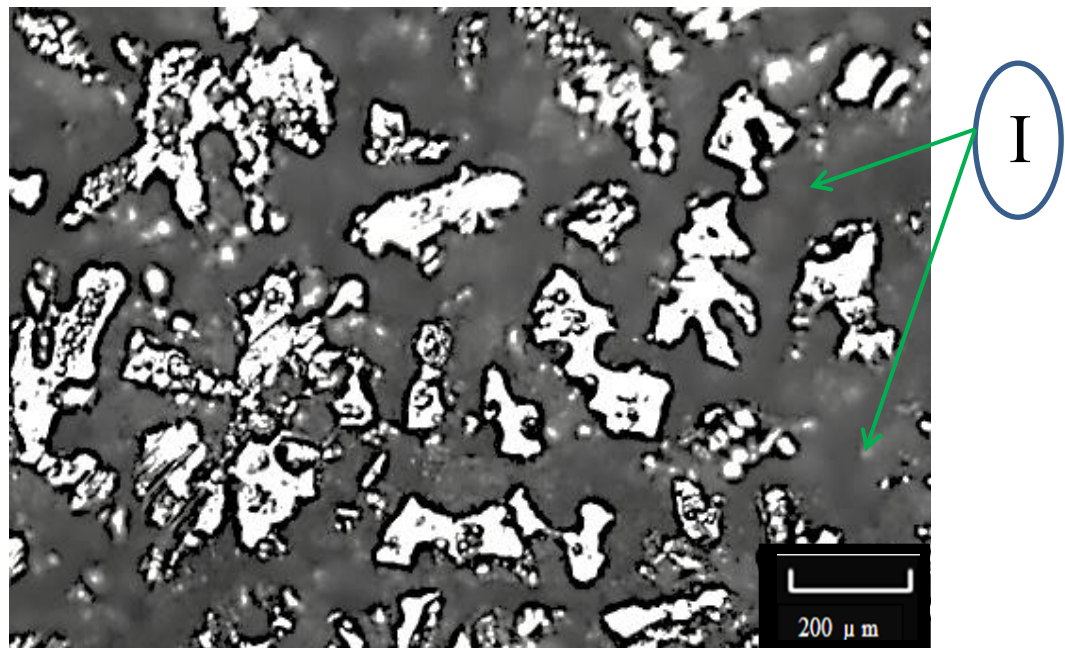


Figure IV. 13 : *Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 192 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 1M*

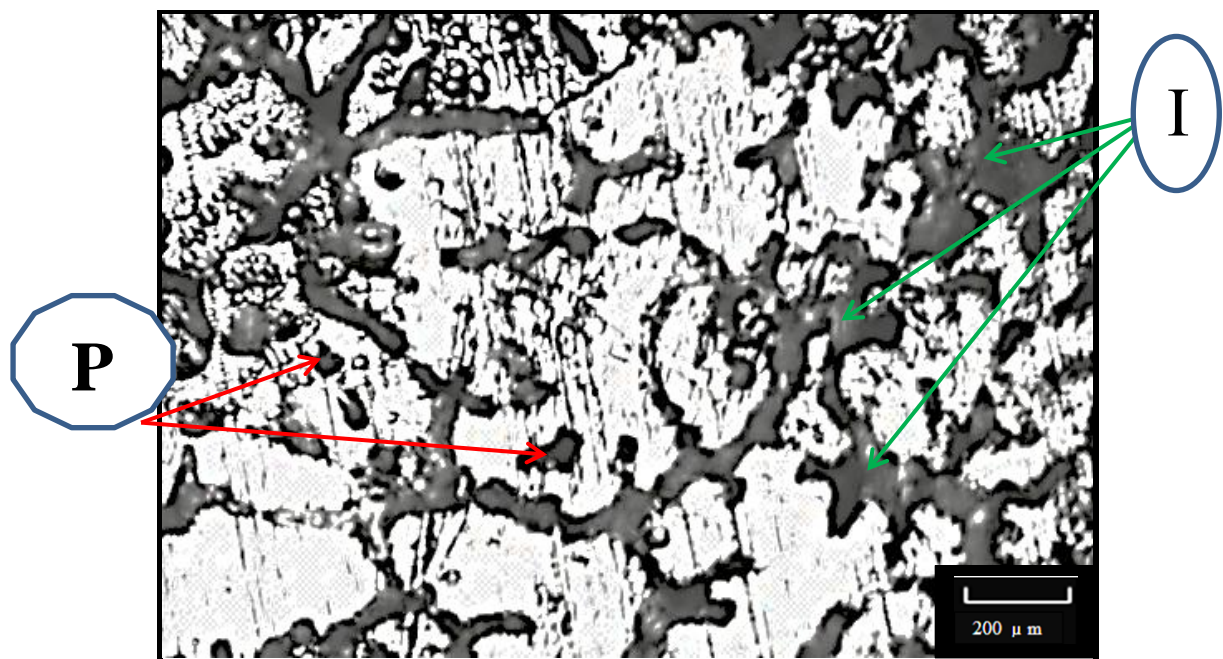
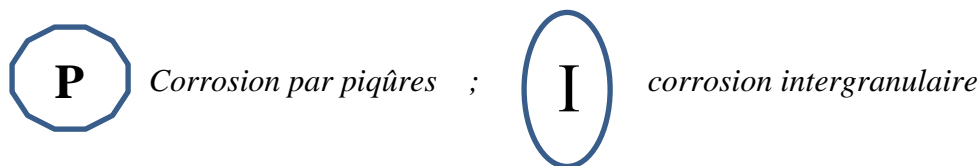


Figure IV. 14 : *Microstructure d'alliage d'aluminium [2024-T3]. pendant 192 heures d'immersion dans milieu acide H₂SO₄ a une concentration de 0.1M*



Après les tests d'immersion on peut remarquer :

Les alliages séries 2000 ont une résistance à la corrosion bien inférieure à celle des alliages sans cuivre.

L'alliage 2024 est sensible à la corrosion, des observations en microscopie optique mettent en évidence la présence de piqûres et de la corrosion inter granulaire.

Corrosion par piqures :

Dans notre cas l'échantion est bien subit une corrosion par piqures qui apparaitre plus rapide pour les fortes concentrations.

La corrosion par piqûres de l'aluminium se produit principalement dans des milieux contenant des éléments halogène, mais un agent oxydant est également nécessaire (c'est souvent l'oxygène dissous).

Les principales étapes sont :

- l'absorption de (S²⁻) dans les défauts de la couche d'oxyde.
- la réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité).
- la rupture de la couche passive aux points faibles.
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.

Ces étapes d'amorçage forment un grand nombre de micro piqûres.

Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est directement liée à la précipitation de particules intergranulaires riches en cuivre, souvent de type Al₂Cu, et dont la formation entraîne l'appauvrissement en cuivre de la zone adjacente au joint de grains considéré. Ces précipités riches en cuivre constituent des cathodes locales qui stimulent la dissolution de la zone appauvrie.

Des paramètres microstructuraux et notamment la morphologie des grains peuvent contribuer au ralentissement de la corrosion intergranulaire après 200 µm de pénétration en moyenne. Dans le sens long, l'arrêt de la corrosion intergranulaire correspondrait alors à la fin du grain et à la difficulté de changer de joint de grains ou alors à la division de ce sillon entre plusieurs joints de grains.

Deux hypothèses peuvent être formulées : soit la corrosion intergranulaire s'arrête car les grains voisins ne sont pas de bons candidats du point de vue de l'orientation cristallographique, de la microstructure (précipitation intergranulaire, zone dénudée en cuivre...), le sillon va alors s'élargir sans progresser en profondeur ; soit elle donne l'impression de ralentir car elle se partage entre plusieurs joints de grains.

Des paramètres électrochimiques, notamment la formation d'un milieu confiné avec un appauvrissement en oxygène peuvent être à l'origine du ralentissement de la corrosion intergranulaire. A partir d'une certaine profondeur, il se crée un milieu confiné dont la composition est totalement différente et indépendante de la composition de la solution.

Effets de l'hydrogène sur la corrosion

La réaction cathodique de réduction du proton $2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$, sont associés des mécanismes basés sur les **effets de l'hydrogène**. L'effet de l'hydrogène dans les mécanismes de corrosion sous contrainte dans les alliages d'aluminium a longtemps été rejeté pour deux raisons. Tout d'abord, l'aluminium ne peut être fragilisé en présence d'hydrogène sec, même sous de très fortes pressions. De plus, la solubilité et la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans l'aluminium sont, à première vue, trop faibles par rapport aux vitesses de propagation des fissures.

Tableau IV.1. *L'évolution du taux de corrosion de différents temps d'immersion*

temps	3h	10h	24h	48h	96h	192h
Taux corrosion dans (1M)	9.33	16.21	23.60	31.92	42.69	64.65
Taux corrosion dans (0.1M)	4.26	7.74	12.21	15.16	21.25	32.63

IV.3. Effet du milieu

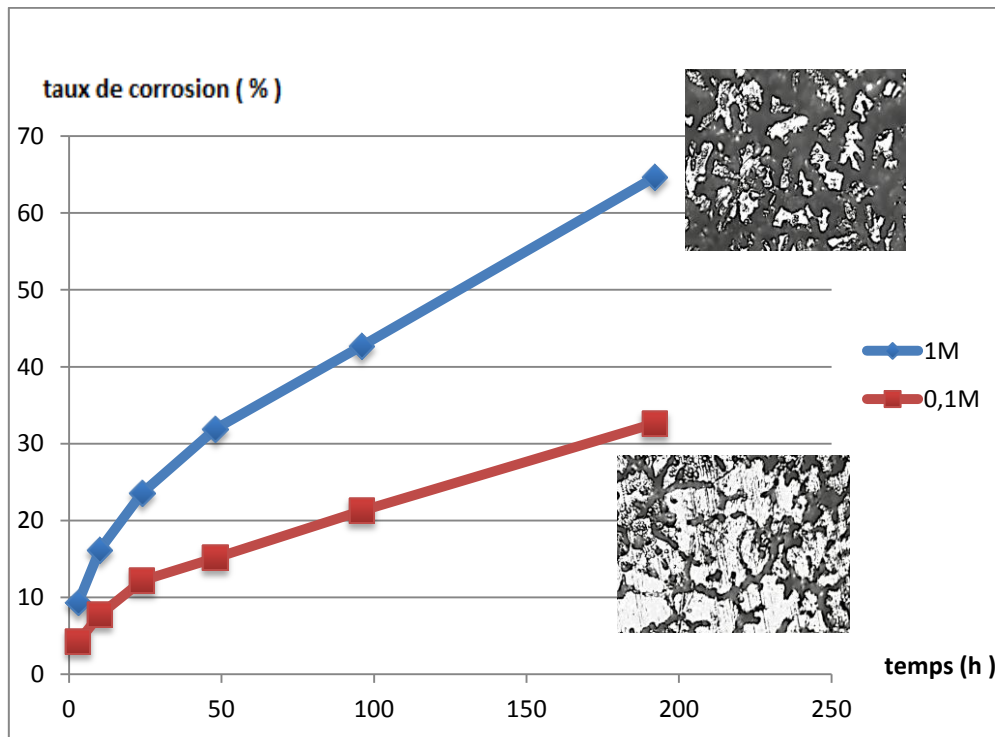


Figure IV.15: évolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion

D'après les **figures (IV.15)** ci-dessus, on voit que le taux de corrosion dans la solution 1M est plus important que celui dans la solution 0.1 M à tout temps, on remarque aussi que les deux courbes ont pratiquement la même pente, ce qui veut dire que l'augmentation du taux de corrosion est la même dans les deux solutions.

La nature chimique du milieu agressif est l'un des paramètres qui déterminent la sensibilité à la corrosion inter granulaire et par piqûres de l'alliage 2024 T3.

IV.4. Essais électrochimiques

IV.4.1. Méthode stationnaires

L'évolution du potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) à la cour d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

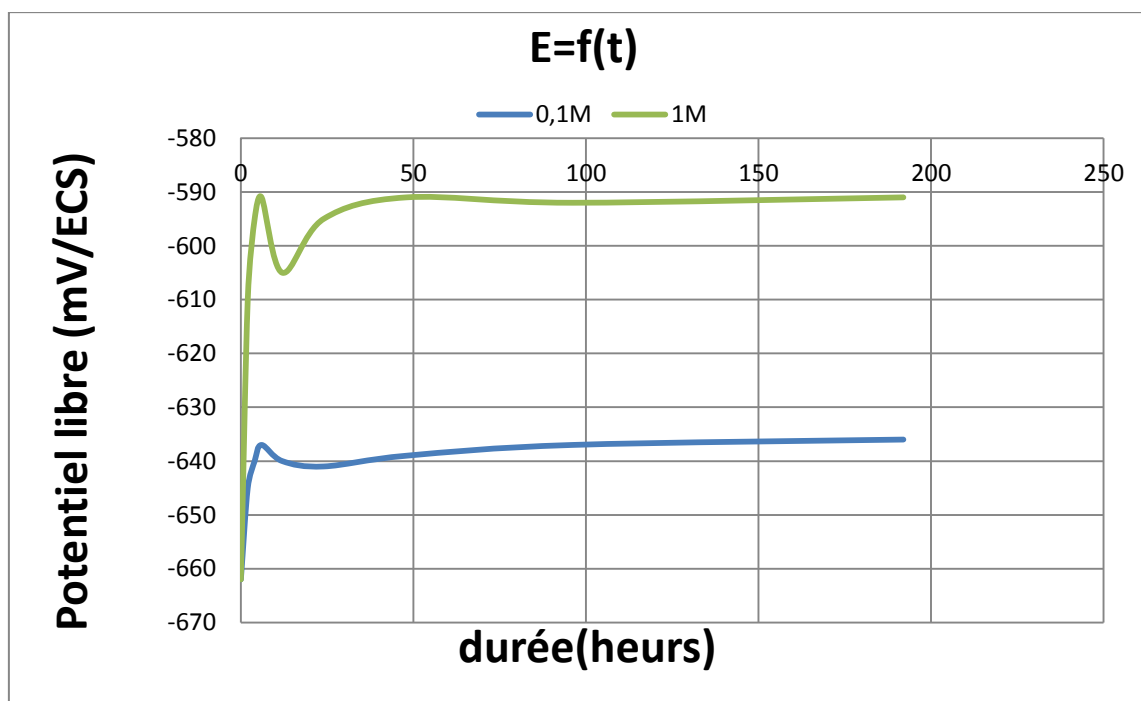


Figure IV.16 : L'évolution du potentiel de corrosion (potentiel d'abandon)

Ces courbes montrent, après une étape d'importante évolution du potentiel vers des valeurs plus élevées, une grande stabilité du potentiel libre.

La forte évolution du potentiel libre au début de l'immersion est liée soit à l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion, soit à un abaissement de l'activité de la réaction anodique. Puis, la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant / réducteur qui participent à la corrosion au long de l'immersion.

IV.4.2. Caractérisation par la technique du bruit électrochimique (BE)

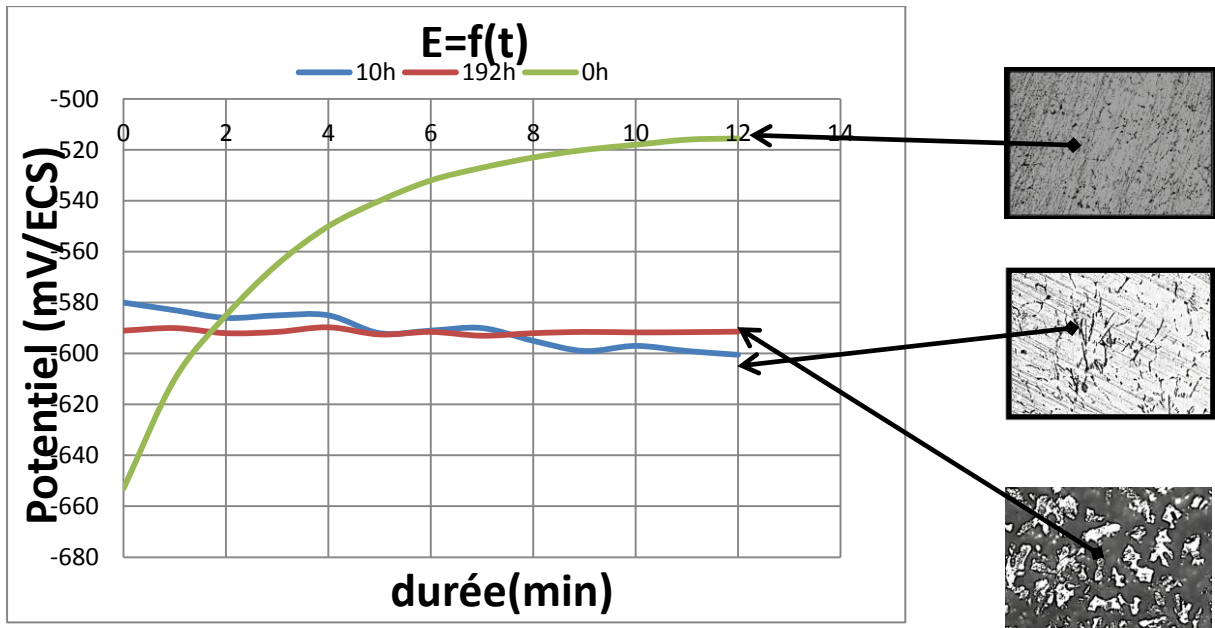


Figure IV.17 Evolution du potentiel enregistré sur l'alliage 2024 T3 obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 1M

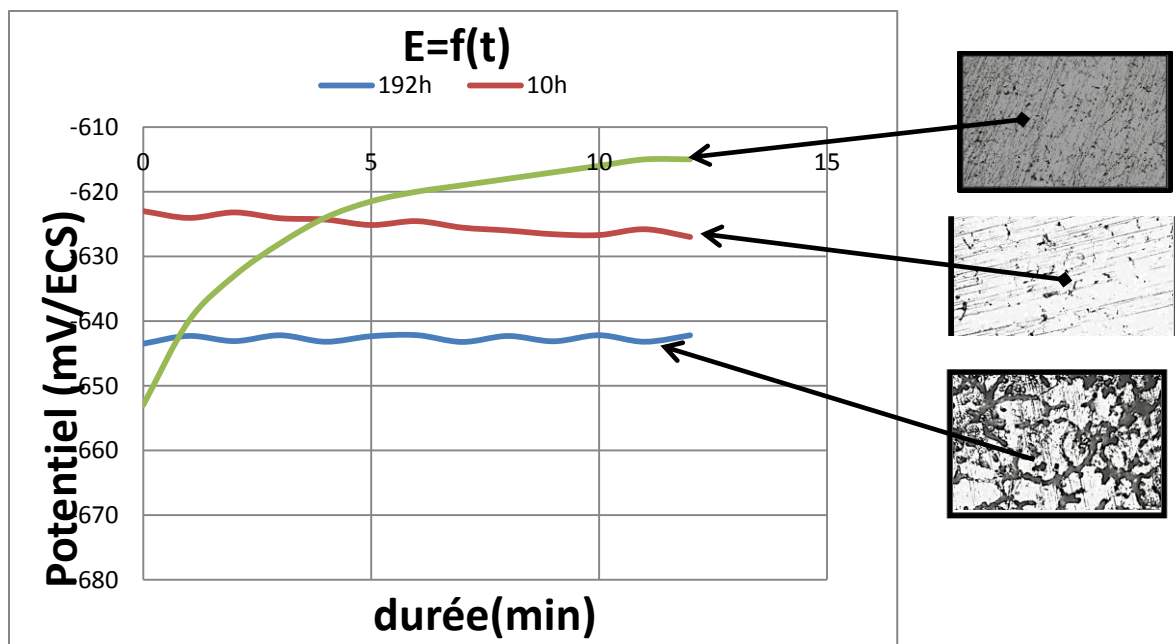


Figure IV.18: Evolution du potentiel enregistré sur l'alliage 2024 T3 obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M

Dans un premier temps, le potentiel libre présente une grande dérive, analogue à celle observée sans immersion

Dans un deuxième temps (après quelques heures d'immersion), le potentiel se stabilise sa stabilise autour des valeurs comparables à celles mesurées précédemment par électrochimie classique. Cette stabilisation du potentiel permet cependant de distinguer de faibles fluctuations de potentiel pseudo périodique. Ces fluctuations sont alors notées (I).

Dans un troisième temps, drèves impulsions vers le domaine cathodique apparaissent et s'ajoutent au bruit constitué des(I)

IV.4.3. Les courbes courant – tension :

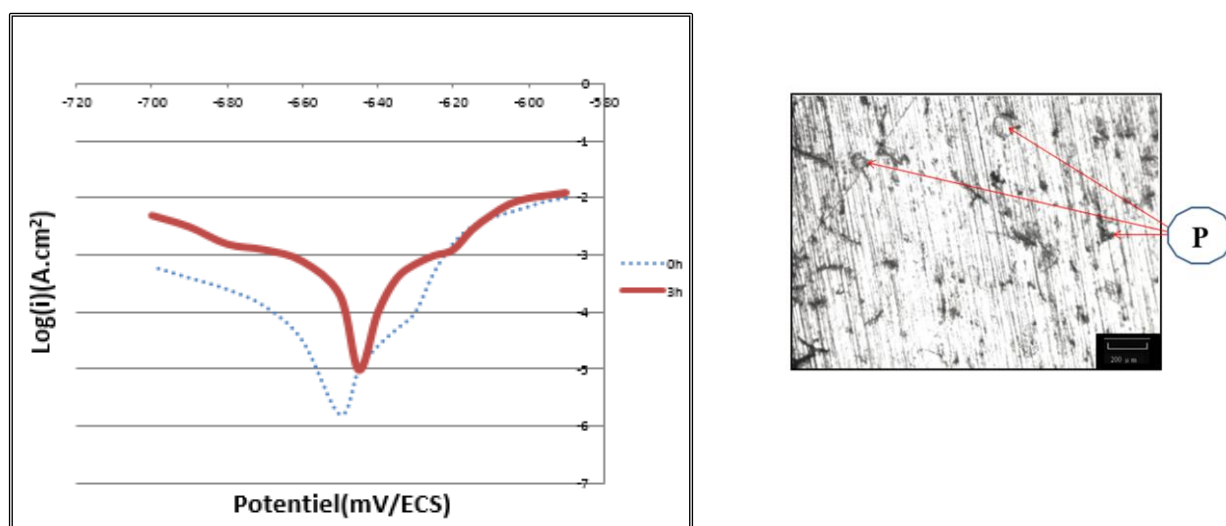


Figure IV.19: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (3h) des échantillons en H_2SO_4 à 1M

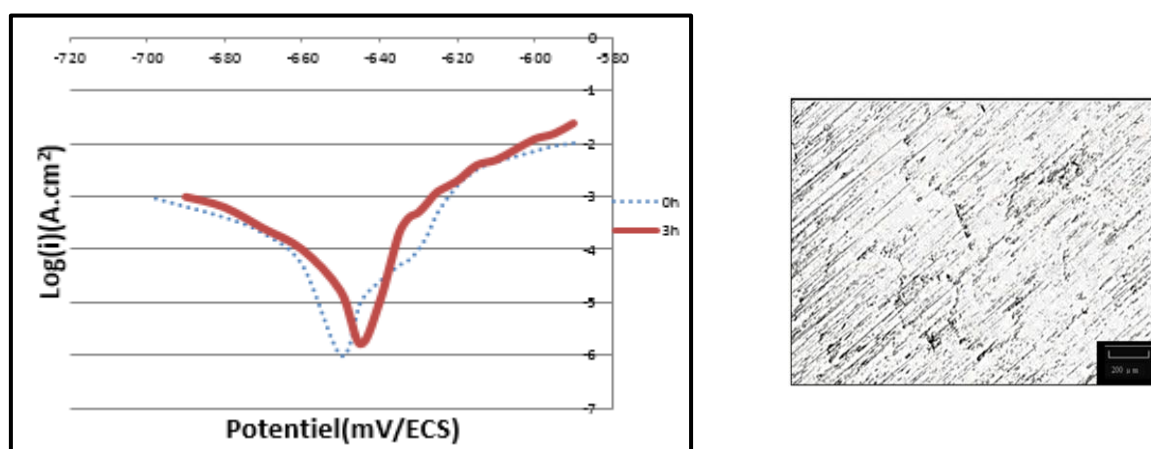


Figure IV.20: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (3h) des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M

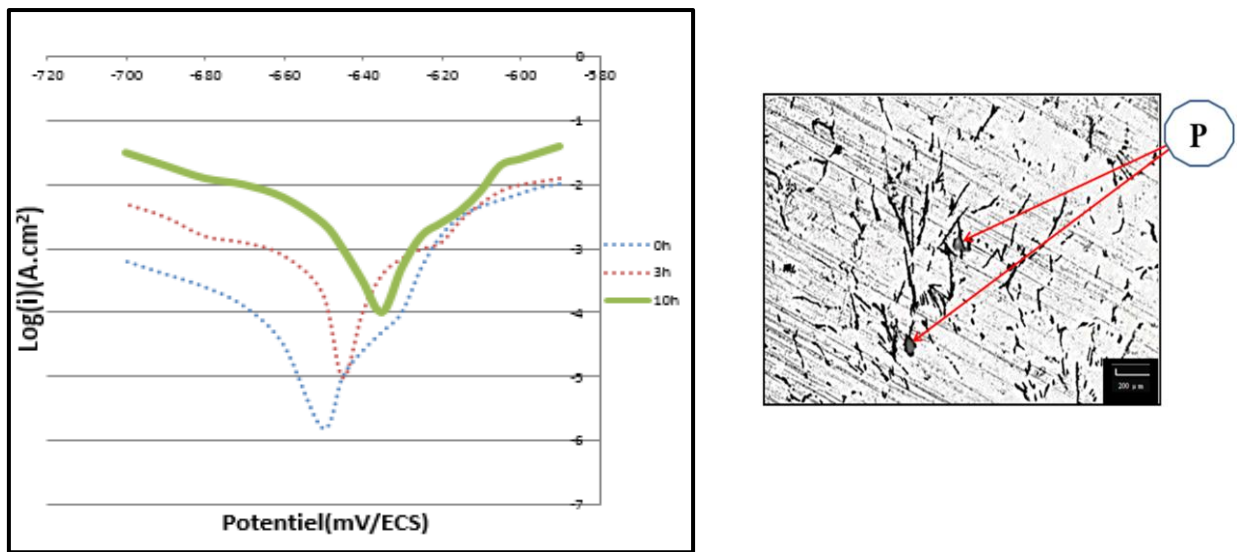


Figure IV.21: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (10h) des échantillons en H_2SO_4 à 1M

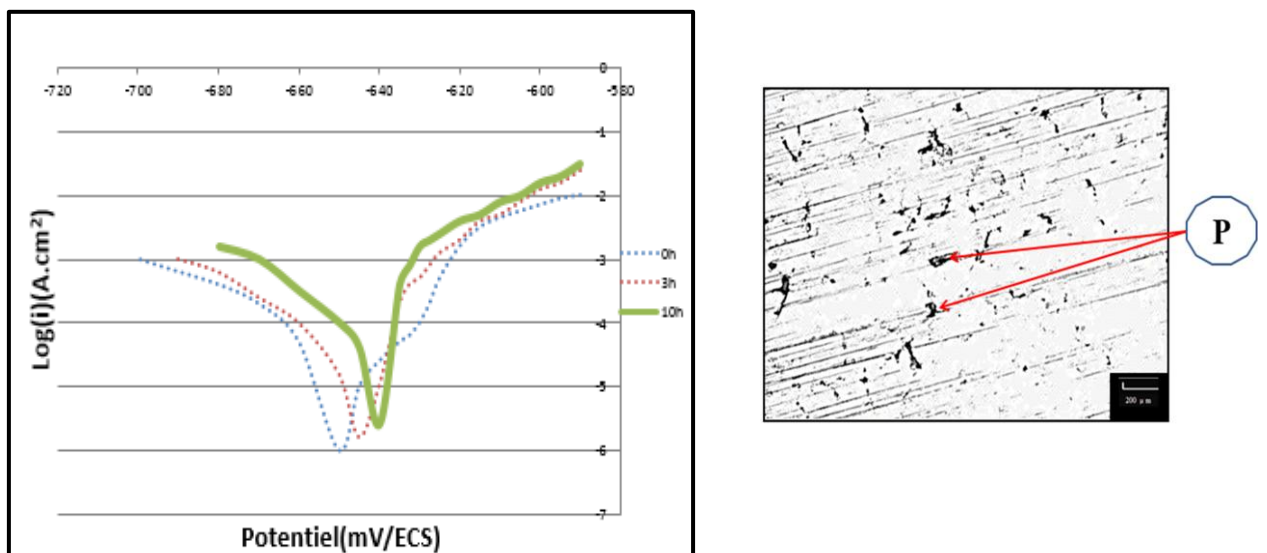


Figure IV.22: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (10h) des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M

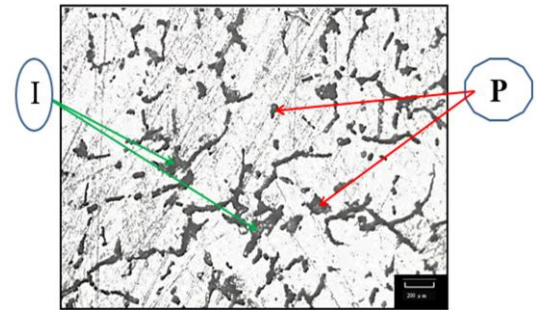
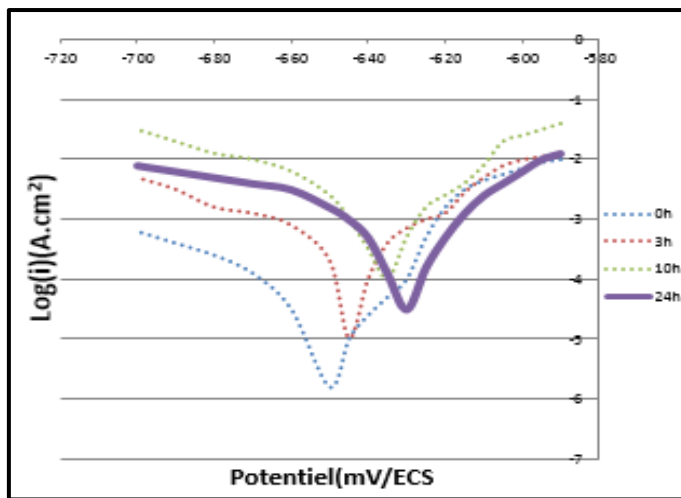


Figure IV.23: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (24h) des échantillons en H_2SO_4 à 1M

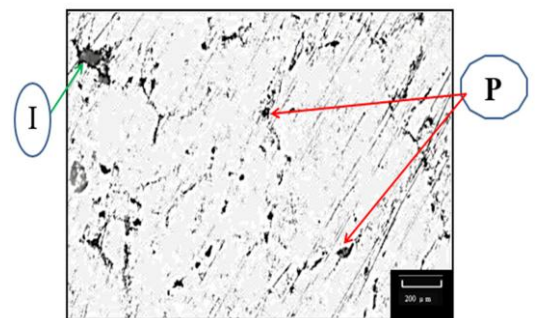
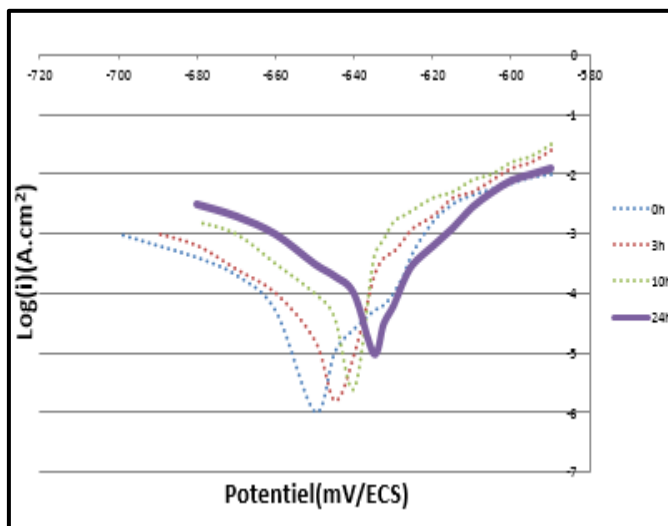


Figure IV.24: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (24h) des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M

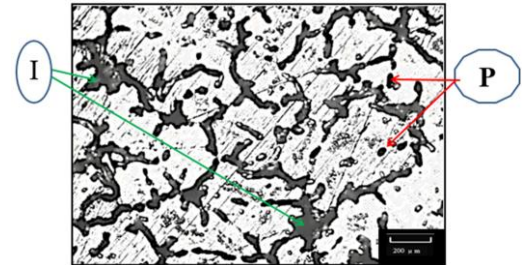
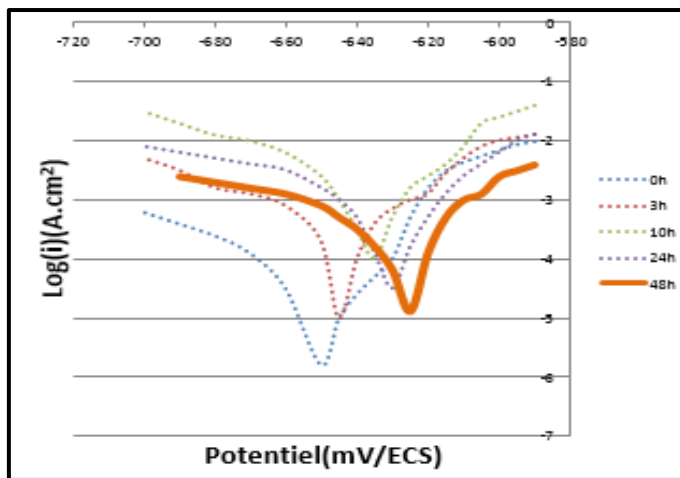


Figure IV.25: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (48h) des échantillons en H₂SO₄ à 1M

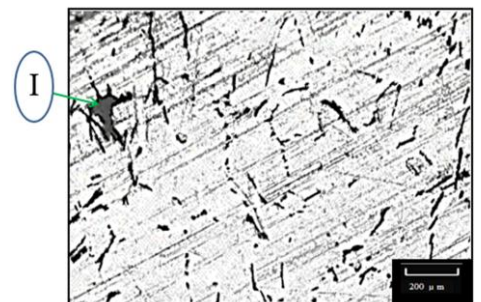
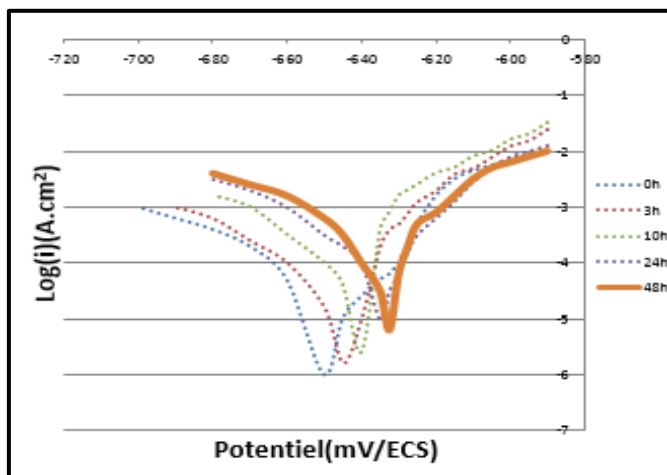


Figure IV.26: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (48h) des échantillons en H₂SO₄ à 0.1M

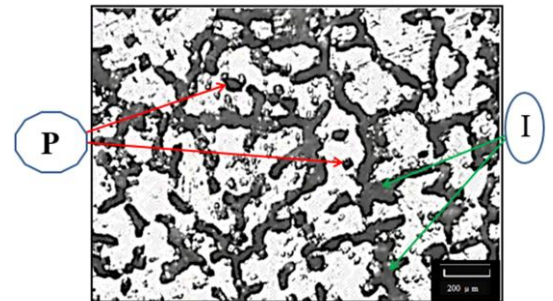
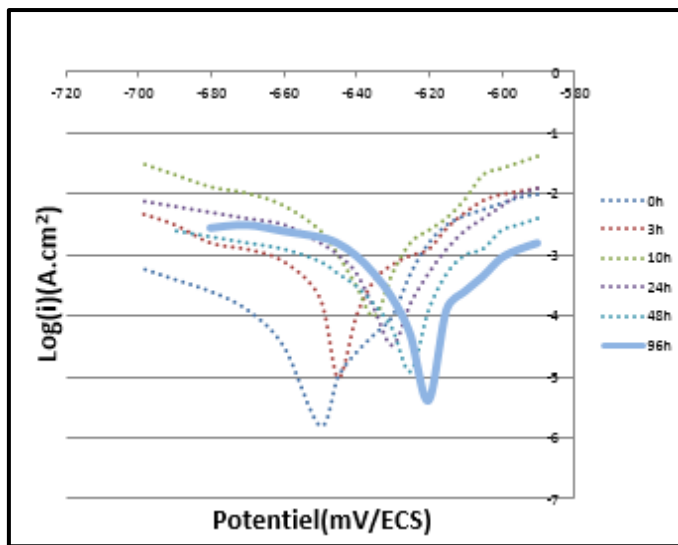


Figure IV.27: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (96h) des échantillons en H₂SO₄ à 1M

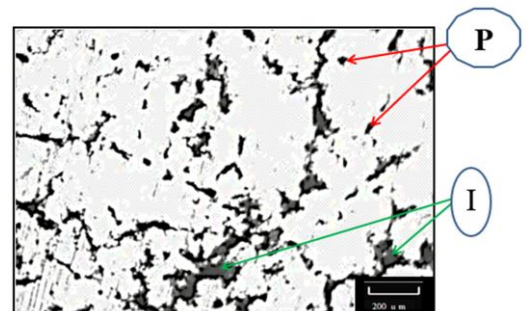
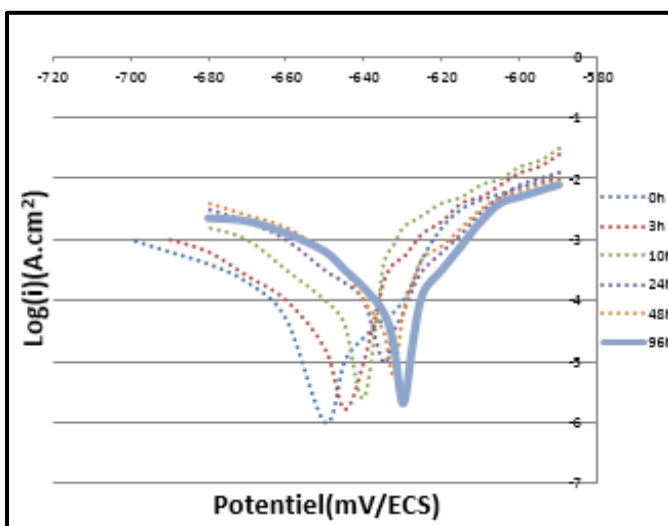


Figure IV.28: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (96h) des échantillons en H₂SO₄ à 0.1M

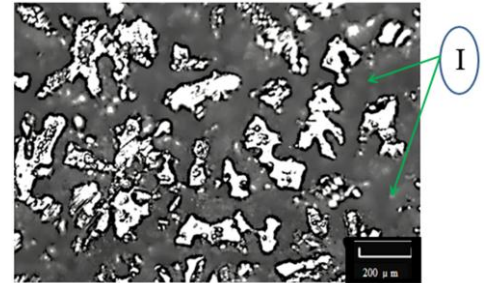
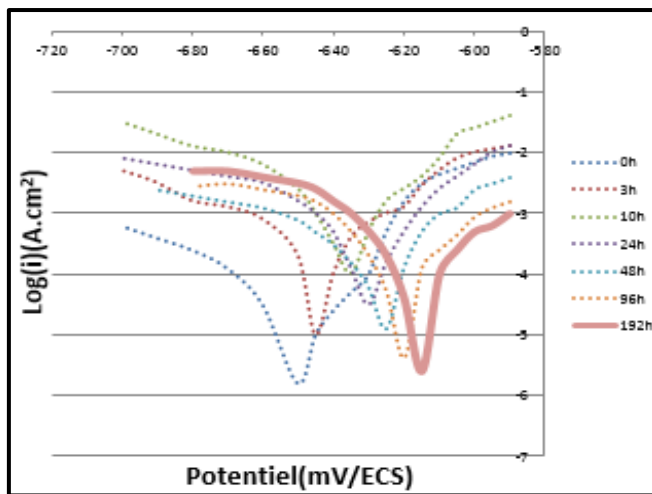


Figure IV.29: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion (192h) des échantillons en H_2SO_4 à 1M

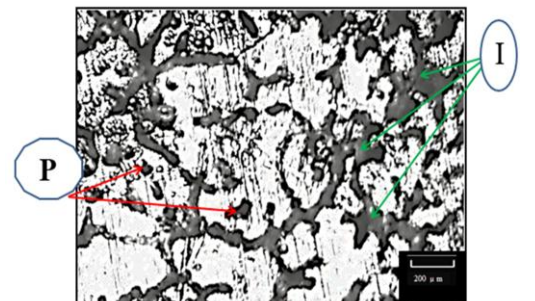
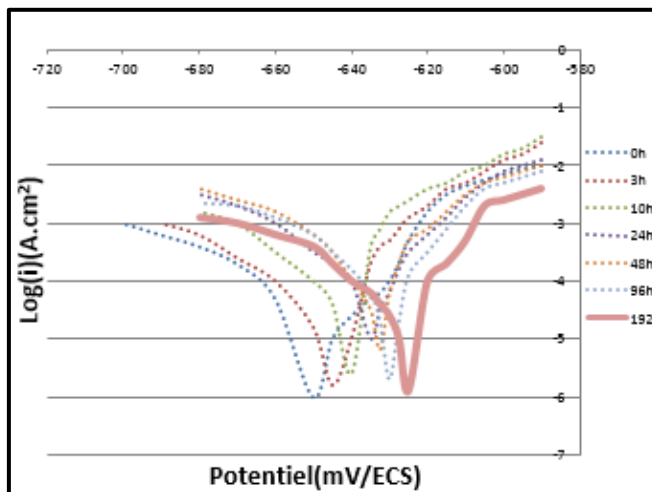


Figure IV.30: Les courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion des échantillons en H_2SO_4 à 0.1M

Les courbes de voltampérométrie 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).

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont présentées dans les tableaux.

➤ *La première méthode: (par extrapolation)*

Tableau IV.2 : Résultats des essais électrochimiques : (Méthode par extrapolation)

Durée (h)	E_{corr} (mv/ECS)		I_{corr} ($\mu\text{A. cm}^2$)	
	1M	0.1M	1M	0.1M
0	-646	-651	16.2	9.6
3	-639	-648	245.1	48.6
10	-636	-644	741.7	95.5
24	-631	-641	320.4	162.4
48	-625	-638	212.9	141.3
96	-621	-634	124.5	66.4
192	-615	-632	18.3	14.1

➤ *La seconde méthode: (par la Résistance de polarisation)*

Tableau IV.3: Résultats des essais électrochimiques : (Méthode par la Résistance de polarisation)

Durée (h)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)		I_{corr} estimée ($\mu\text{A. cm}^2$)	
	1M	0.1M	1M	0.1M
0	692.4	731.9	18.3	11.1
3	32.2	346.4	251.8	46.4
10	321.7	63.2	749.2	101.2
24	511.9	111.4	324.6	167.9
48	513.3	496.6	215.7	137.4
96	514.8	504.1	119.35	61.4
192	515.5	509.3	20.4	15.6

la Résistance de polarisation

trois étapes sont observées :

La première étape correspond à une chute de R_p celle-ci traduit une accélération de la cinétique de corrosion pour laquelle on observe simultanément une croissance du potentiel libre. La croissance du potentiel libre est alors attribuée à une activation de la réaction cathodique.

La seconde étape, une croissance de R_p . Trois phénomènes peuvent être considérés pour expliquer cette évolution :

La croissance des produits de corrosion à la surface de l'alliage ont un effet barrière qui ralentit la corrosion.

L'accentuation du caractère localisé de la corrosion entraîne une baisse de la surface active de l'alliage et induit artificiellement une croissance de R_p .

La chute d'agressivité du milieu, liée par exemple, à l'augmentation du pH entraînant ainsi un ralentissement de la corrosion.

Enfin, la troisième étape correspond à une stabilisation de R_p . Ce palier de R_p correspond à une stabilisation de la cinétique de propagation de cette corrosion.

IV.4.4. La vitesse de corrosion

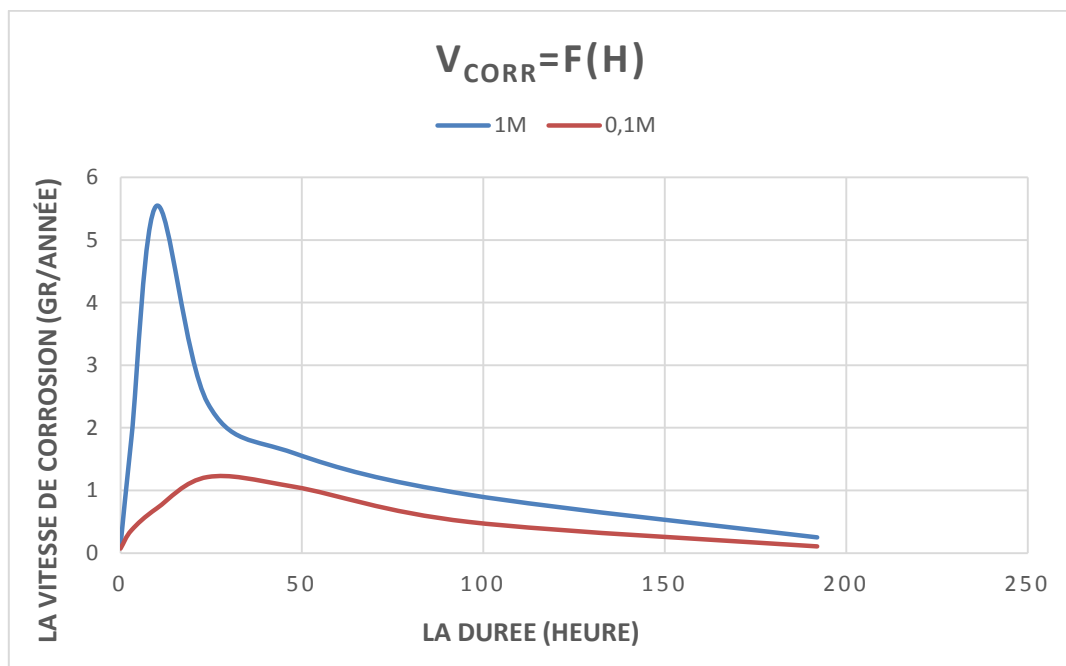


Figure IV.31 : l'évaluation de la vitesse de corrosion

Le graphe ci-dessus montre que la vitesse de corrosion augmente jusqu'à une vitesse critique où la couche d'alumine Al_2O_3 se dégrade puis une diminution progressive de la vitesse de corrosion due à la formation du film d'hydroxyde. On constate une vitesse moyenne de corrosion pour une concentration de 1M plus rapide (2 ou 3 fois) que la vitesse moyenne de corrosion pour une concentration de 0.1 M et ça est due à la présence des ions S^{2-} donc un milieu plus agressif.

Conclusion générale

On peut dire que le mécanisme de corrosion commence par des petites piqûres locales pour des temps d'immersion faibles. La corrosion devient de plus en plus importante en fonction du temps. Il apparaît que la microstructure de l'alliage 2024 T3 influence notablement leur comportement à la corrosion. En effet, les particules intermétalliques présentes dans ces alliages sont à l'origine d'attaques localisées dues à des couplages galvaniques entre la matrice, les particules et la zone adjacente à ces particules.

L'amorçage du phénomène de corrosion localisée dépend fortement de la nature des films de passivité présents sur ces alliages, ces films d'oxydes pouvant présenter des hétérogénéités à l'image de la microstructure de ces matériaux.

La vitesse de corrosion augmente jusqu'à une vitesse critique où la couche d'alumine Al_2O_3 se dégrade puis une diminution progressive de la vitesse de corrosion due à la formation du film d'hydroxyde.

Bibliographies

- [1]. **J.M.Cuntz**, Aéronautique / Prévention et lutte contre la corrosion (Théma-Cor 2002) Tome III, V 2, p. 1-20, (Oct 2002) Anglet.
- [2]. **J.M.Cuntz**, Aéronautique / Prévention et lutte contre la corrosion (Théma-Cor 2002) Tome III, V 2, p. 7, (Oct 2002) Anglet.
- [3]. **C.Blanc**, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation Des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056, (1997) INP Toulouse.
- [4]. **MF.ASHBY and DRH.JONES**, Matériaux, 2 Microstructure et mise en œuvre, DUNOD, p. 94-96, (1991).
- [5]. **Y.A.Bagaryatskii**, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 87, 559, (1952)
- [6]. **DIETER LANDOLT**. Corrosion et chimie de surfaces des métaux .Ed Presse. Polytechniques et universitaires, (1997).
- [7]. **DIETER LANDOLT**. (TRAITE DES MATERIAUX : corrosion et chimie de surfaces des métaux), presses polytechniques et universitaires romandes.
- [8]. **Paul BOURDET**. Développement d'une méthode de simulation du comportement en fatigue de pièces minces en alliage d'aluminium soumises à de la corrosion par piqûres. L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse,(2007).
- [9]. **C.AUGUSTIN**. Prévion des cinétiques de propagation des défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024. Thèse doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [10]: **K. SORAY**.
Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution à 3% en poids de NaCl. Thèse Magistère. Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- [11]: **D. LANDOLT**.
Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 1993.

[12]: K. ROUBAH.

Mémoire de magistère Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle, 2003.

[13]: J. FRIEDEL.

Crystallographica « les dislocations » Volume 10, Part 7 (July 1957).

[14]: M. REBOUL et R. DEVELAY.

Corrosion des alliages d'aluminium. Techniques de l'Ingénieur. COR325, (2005).

[15]. K. CHOUCANE. Elaboration et caractérisation des dépôts chimiques d'alliages nickel Cobalt-Phosphore», EMP, 2004. chimiques d'alliages nickel-Cobalt-Phosphore», EMP, (2004).

[16] BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion des métaux et alliages, Hermes Science Publications (2002).

[17] 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).

[18] ROUBAH. L, Mémoire de magister, Corrélation entre les comportements électrochimique et mécanique d'un acier inoxydable austénitique et sa microstructure initiale, ENSP Département Métallurgie (2009)

[19]: E.L.DIN-STIRBU.

Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage. Thèse doctorat. Université de Pitesti de Institut National des Sciences Appliquées, Lyon –France

[20]: M. R. BAYOUMI.

The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminum alloys. Engineering Fracture Mechanics, 1996.

[21]: S. AMAMI.

La Corrosion électrochimique. Science des matériaux, 2005.

[22]: R. MEHIBEL.

Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Thèse Magistère. Université de Skikda, 2008.

[23] **LANDOLT**, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press (2007).