

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم
العلمي والبحث

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار -
عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénierie
Département : Génie Mécanique
Domaine : Sciences et technologie
Filière : Génie mécanique
Spécialité : Génie des Matériaux

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

**Corrosion des matériaux composites à matrice d'alliage
d'aluminium renforcé par des fibres de carbone.**

Présenté par : *GABLI Maher*

Encadrant : *KALLOUCH Abdel Kader* Grade *McB* Université d'Annaba

Devant le jury : *Pr. KHADRI Youcef*
McA. TEKILI Sabrina

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

En préambule à ce mémoire je remercie ALLAH qui m'a donné la patience et le courage

durant ces longues années d'études.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement mon encadrant Mr.KALLOUCH Abdel Kader pour la qualité de l'encadrement, pour son soutien et pour les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Mes remerciements sincères s'adressent à mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Aussi à mes frère .

Je remercie enfin tous mes proches et amis sur tout SAADI Salim et GHOUGALI Med Haithem , qui m'ont toujours encouragé.

Merci à tous et à toutes

GABLI MAHER

DEDICACE

Je dédie ce travail....

A mon très cher père, vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père.

A ma très chère mère, la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Vous m'avez aidé et soutenu pendant de nombreuses années, avec à chaque fois une attention renouvelée.

Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé,

de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mes frères que dieu les protège et leur offre la chance et le bonheur.

Au mignon **DODO** , que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A mes amis SAADI Salim et GHOUGALI Med Haithem Je leur souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

A toutes les personnes de ma grande famille. A mes meilleurs amis à l'université

d'ANNABA

Liste des figures

Figure (I.1) : Matériau composite.....	2
Figure (I.2) : Diverses formes et origines de renfort.....	3
Figure (I.3) : Procède d'étiage des fibres de verre	5
Figure (I.4) : Différentes familles de matrice.....	7
Figure (I.5): principe du moulage au contact	10
Figure (I.6): Principe du moulage par projection simultanée.....	10
Figure (I.7): principe de moulage par infusion	11
Figure (I.8) : principe de moulage par injection de résine	11
Figure (I.9) : Principe de moulage par centrifugation.....	12
Figure (I.10) : Composite monocouche.....	12
Figure (I.11) : Composite sandwich	13
Figure (I.12) : Modélisation par un système de ressorts des propriétés en traction d'un composite stratifié	15
Figure (I.13): Modélisation par un système de ressorts des propriétés en flexion d'un composite stratifié	15
Figure(I.14) : Modélisation des bornes d'après la Loi des Mélanges... ..	16
Figure (II. 1) : synoptique des compromis dans le choix des matériaux	19
Figure (II.2) : corrosion de l'acier doux en fonction de la durée d'exposition : dans l'eau de mer dans une eau agressive et une eau incrustante, extrait des matériaux	23
Figure (II.3): corrosion de l'acier doux en fonction de la durée d'exposition en atmosphère industrielle, marine et rurale (humide et sèche), extrait de des matériaux	24
Figure(II.4) : représentation schématique du mécanisme de la corrosion par frottement... ..	25
Figure (II.5): diagramme de Pourbaix simplifié à (25c°) ; a) pour le fer;b) pour l'aluminium.....	26
Figure(II.6) : la protection cathodique par soutirage de courant.....	27
Figure (II.7): quelques règles de conception et d'assemblage à respecter	30
Figure(III.1) : Base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium sur un matériau composite	34
Figure (III.2) : Bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite ..	34
Figure (III.3) : Gonflement d'un matériau composite	35
Figure (III.4) : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C.....	37
Figure(III.5) : Diagramme expérimental E – pH de l' alliage d'aluminium.....	39
Figure(III.6): Proposition de mécanisme de la piqûration l'aluminium	40
Figure (III.7) : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium	45
Figure (III.8) : Evolution de la perte de masse d'un matériau composite en fonction	47
Figure (III.9) : Schémas illustrant l'évolution des surfaces anodique et cathodique.....	48
Figure (III.10) : Image M.E.B. illustrant la corrosion d'un matériau composite.....	48
Figure (III.11) : Evolution du logarithme de i _{GALV} en fonction de VF pour un matériau ..	49
Figure (III.12) : Modèles de fibre de carbone : a) haut module b) haute résistance.....	50
Figure (III.13) : Les différents arrangements des fibres sur une section de matériau composite carbone/aluminium.....	51
Figure (III.14) : Piqûres en surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des aiguilles... ..	53
Figure(III.15) : Evolution de la perte de masse	58
Figure (III.16) : Modèle de cavité de corrosion autour d'une particule intermétallique d'un alliage	59
Figure (III.17) : Mesure directe du courant galvanique par la technique ZRA	60

Figure (III.18): Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transfert de matière	62
Figure (III.19) : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges	62
Figure (III.20) : Superposition de la branche anodique de l'aluminium et de la branche cathodique du carbone.....	63
Figure(III.21) : Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode	64
Figure (III.22) : Diagramme de Bode de matériaux composites carbone/aluminium	65

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre.....	5
Tableau (I.2) : Quelques propriétés mécaniques des fibres	7
Tableau (III.1) : Données électrochimiques concernant un matériau composite P130/606...	36
Tableau (III.2) : Observations qualitatives sur la corrosion de matériaux composites C/Al...	38
Tableau (III.3) : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages	41
Tableau (III.4) : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques	42
Tableau (III.5) : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent	44
Tableau (III.6) : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique	44
Tableau (III.7) : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage.....	46
Tableau (III.8) : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C.....	55
Tableau (III.9) : Densités de courant de corrosion galvanique, en milieu aéré et désaéré, obtenues par différentes techniques de mesures.....	67
Tableau (III.10) : Résistivité et modes de dépôts des revêtements sur fibre envisagés	68
Tableau (III.11) : Densités de courant de corrosion de matériaux composites	69
Tableau (III.12) : Perte de masse de matériaux composites	69
Tableau (III.13) : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de SiC ou de pyC	70
Tableau (III.14) : Densité de courant de corrosion de matériaux composites	71

Sommaire

Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux composites

Introduction général	1
1. Introduction	2
2. Définition	2
3. Constituants des matériaux composites:	2
3.1. Le renfort.....	3
3.2. La matrice	7
3.2.1. Résines thermodurcissables.....	8
3.2.2. Résines thermoplastiques	8
3.2.3. Résines thermostables... ..	8
3.3. Les charges et les additifs.....	9
4. Mise en oeuvre et architecture des matériaux composites	9
4.1. Moulage au contact	9
4.2. Moulage par projection simultanée	10
4.3. Moulage sous vide.....	10
4.4. Moulage par projection de résine	11
4.5. Moulage par centrifugation:	12
5. Structure des matériaux composites	12
5.1 Les monocouches	1
5.2 Les Stratifiés.....	12
5.3 Sandwichs.....	13
6. Les domaines d'utilisation	14
7. La loi de mélange pour les composites stratifiés	14

CHAPITRE 2 : Corrosion des Matériaux

1. Introduction	17
2. Généralités	17
2.1 Définition	17
2.2 Processus de la corrosion... ..	17
2.3 Aspect économique de la corrosion... ..	18
2.4 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau... ..	18
3. Les différents types de corrosion	19
3.1 La corrosion uniforme.....	19
3.2 Les corrosions localisées... ..	19
3.2.1 La corrosion galvanique	19
3.2.2. La corrosion par plaques... ..	20
3.2.3. La corrosion caverneuse... ..	20
3.2.4. La corrosion par piqûres... ..	20
3.2.5. La corrosion inter granulaire	20
3.2.6. La corrosion sous contraintes... ..	21
3.2.7. La fragilisation par hydrogène	21
3.2.8. La corrosion érosion.....	21
3.2.9. La corrosion bactérienne	22
4. Les facteurs de corrosion	23
4.1. La corrosion par les eaux	23
4.2. La corrosion atmosphérique.....	23
4.3. La corrosion par les sols.....	24
4.4. Les conditions d'utilisation... ..	25
5. La lutte contre la corrosion	26

5.1. La protection électrochimique.....	26
5.1.1. La protection cathodique.....	27
5.1.2. La protection anodique.....	27
5.2. La protection par revêtement et traitement de surface.....	28
5.2.1. Les revêtements non métalliques... ..	28
5.2.2. Les revêtements métalliques... ..	28
5.2.3. Traitement des surfaces par voie chimique... ..	28
5.3. L'action sur le milieu corrosif... ..	29
5.4. Le choix des matériaux.....	29
5.5. La conception et le tracé des assemblages... ..	29

CHAPITRE 3 :Corrosion Des Matériaux Composites Mécanismes, évaluation et protection

1. Introduction.....	31
2. CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/ALUMINIUM.....	32
2.1. L'électrochimie de la corrosion galvanique.....	32
2.2. Influence du milieu corrosif.....	36
2.3. La matrice d'aluminium : métallurgie et corrosion.....	38
2.3.1. Les formes de corrosion de l'aluminium.....	38
2.3.2. Influence des éléments d'alliages.....	41
2.3.3. Influence des traitements thermiques.....	45
2.4. Renforcement de l'aluminium et corrosion.....	46
2.4.1. Fraction volumique de fibres.....	47
2.4.2. Morphologie et texture des renforts.....	50
2.4.3. Arrangement des renforts.....	51
2.4.4. L'interface fibre/matrice.....	52
a) Interphase de carbure d'aluminium.....	52
b) Prétraitement des fibres.....	53
c) Couche d'alumine.....	54
3.EVALUATION DE LA CORROSION GALVANIQUE.....	55
3.1. Potentiels de corrosion.....	55
3.2. Perte de matière.....	57
3.2.1. Mesures expérimentales de perte de matière.....	57
3.2.2. Etude théorique de perte de matière.....	59
3.3. Mesure du courant galvanique.....	59
3.4. Courbes de polarisation.....	61
3.5. Mesures d'impédance.....	63
3.6. Analyse critique de ces méthodes de mesure.....	65
4. PROTECTION DES MATERIAUX COMPOSITES C/Al DE LA CORROSION.....	67
4.1 Une nouvelle voie : le revêtement sur les fibres.....	67
4.1.1 Influence d'un dépôt d'interphase sur la corrosion galvanique.....	67
4.1.2. Revêtements envisagés et techniques de dépôt.....	67

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux composites se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de haute technologie. Ils sont doués d'un potentiel illimité, à cause de leur caractère façonnables à volonté au gré du concepteur. Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels tels que la légèreté, la résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, possibilités de mise en forme.

La corrosion est un problème industriel important : le coût de la corrosion, qui recouvre l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, est estimé à 2 % du produit brut mondial.

C'est dans ce contexte qu'apparaît la double importance de l'étude de la corrosion. La première est économique, elle concerne la réduction des pertes de matériels qui résultent détérioration ou de rupture soudaines des tubulures, de réservoirs,...etc. la seconde est la conservation appliquée premièrement au ressources du métal, dont les réserve mondiale sont limités, et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserve d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.

la corrosion galvanique des matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone en milieu salin. Il s'agit de justifier les choix proposés dans la suite de ce travail, concernant l'étude des mécanismes de corrosion sous une approche expérimentale locale et l'amélioration de la tenue à la corrosion de ces matériaux. Les mécanismes de corrosion et les facteurs susceptibles d'intervenir dans le processus de dégradation sont passés en revue, qu'ils soient liés à l'environnement ou la microstructure.

Notre étude porte sur la corrosion des matériaux composites carbone / aluminium

Le présent travail est composé de 3 chapitres.

- ❖ Le premier chapitre est consacré aux matériaux composites.
- ❖ Le deuxième chapitre consacré a la Corrosion des Matériaux.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré à la corrosion des Matériaux Mécanismes, évaluation et protection

Chapitre 1 :

Généralité sur les matériaux composites

1. Introduction :

Il existe différentes familles de matériaux : les métaux, les plastiques, les composites... Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont été utilisés par l'homme depuis très longtemps, citons par exemple le bois, le béton.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différents constituants des matériaux composites. Dans la deuxième partie, on va présenter le procédé de fabrication de ce type de matériaux et leurs structures.

2. Définition:

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Les matériaux composites disposent d'avantages importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels :

- légèreté
- résistance mécanique et chimique
- maintenance réduite
- liberté de forme et une bonne isolation électrique

3. Constituants des matériaux composites :

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont :

- La matrice.
- Le renfort.
- Les charges et les additifs.

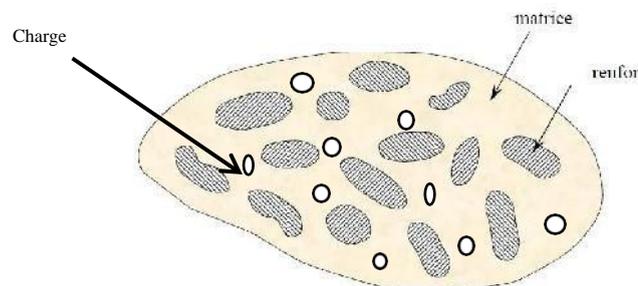


Figure (I.1) : Matériau composite

3.1. Le renfort :

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté.

Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les plus employées sont les fibres de verre. Les fibres de carbone sont privilégiées

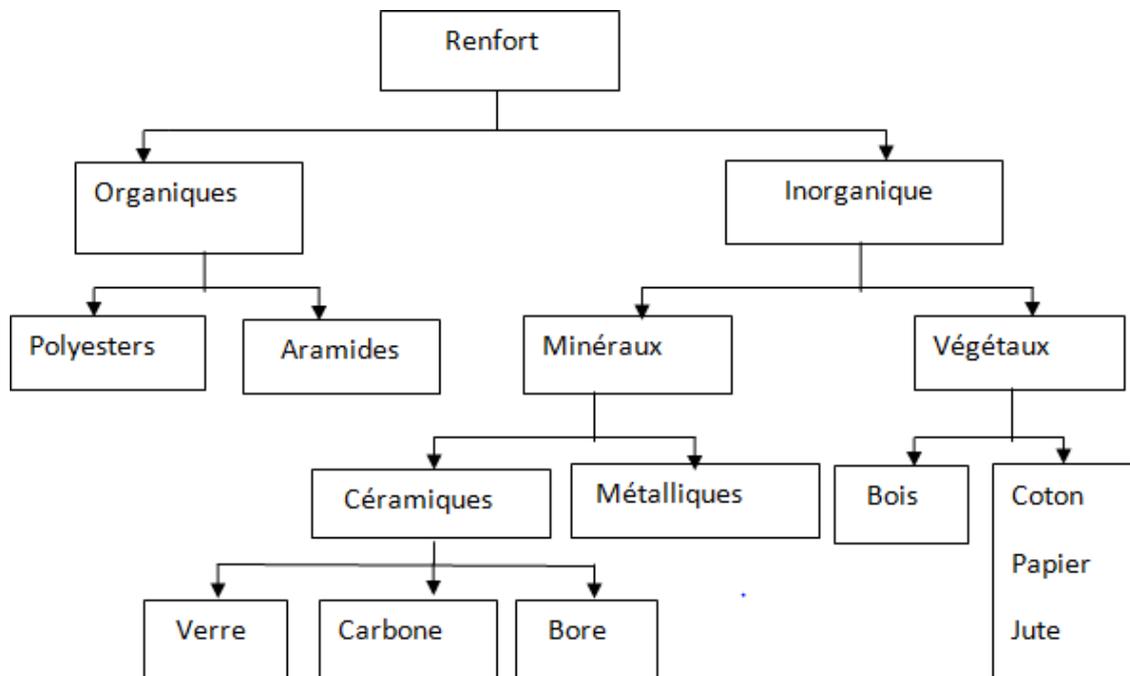


Figure (I.2) : Diverses formes et origines de renforts

Architecture des renforts :

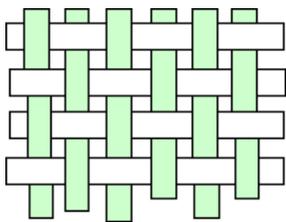
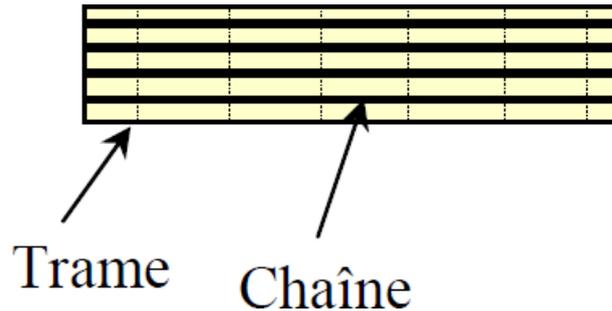
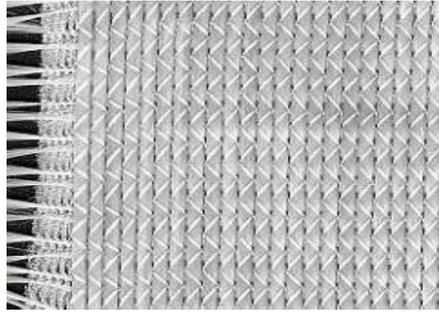
Il existe différentes géométries et textures de renforts

Les unidirectionnels (UD) :

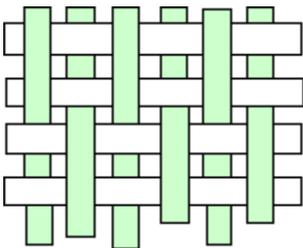
Dans une nappe UD, les fibres sont assemblées parallèlement les unes par rapport aux autres à l'aide d'une trame très légère. Taux de déséquilibre très grand.

Les tissus se composent de fils de chaîne et de trames perpendiculaires entre eux.

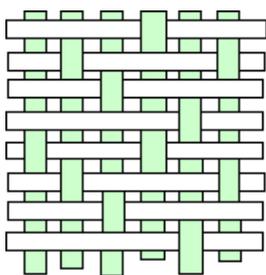
Le mode d'entrecroisement ou armure les caractérise.



Toile ou taffetas : Chaque fil de chaîne passe dessus puis dessous chaque fil de trame, et réciproquement. Le tissu présente une bonne planéité et une relative rigidité, mais est peu déformable pour la mise en œuvre. Les nombreux entrecroisements successifs génèrent un embuvage important et réduisent les propriétés mécaniques.



Serge : Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n) fils de trame et chaque fil de trame flotte au-dessus de (m) fils de chaîne. Armure de plus grande souplesse que le taffetas ayant une bonnedensité de fils. Ci-contre, un sergé 2/2.



Satin : Chaque fil de chaîne flotte au-dessus de plusieurs (n-1) fils de trame et réciproquement. Ces tissus ont des aspects différents de chaque côté. Ces tissus sont assez souples et adaptés à la mise en forme de pièces à surfaces complexes. Ce type de tissus présente une forte masse spécifique.

a) Fibre de verre : Elle constitue le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elle est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs

b) (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). On distingue trois

c) types de fibres:

- E : pour les composites de grande diffusion et les applications courantes ;
- R : pour les composites hautes performances ;
- D : pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques).

Les caractéristiques mécaniques des fibres de verre décrites ci-dessus sont résumées dans le **Tableau (I-1)**.

Caractéristiques	Type E	Type D	Type C	Type R	Type S
Contrainte à la rupture (Mpa)	3500	2450	2800	4650	4650
Module d'Young (Gpa)	73,5	52,5	70	86,5	86,5
Allongement à la rupture (%)	4,5	4,5	4	5,3	5,3

Tableau (I-1) : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre[4]

✚ Fabrication des fibres de verre :

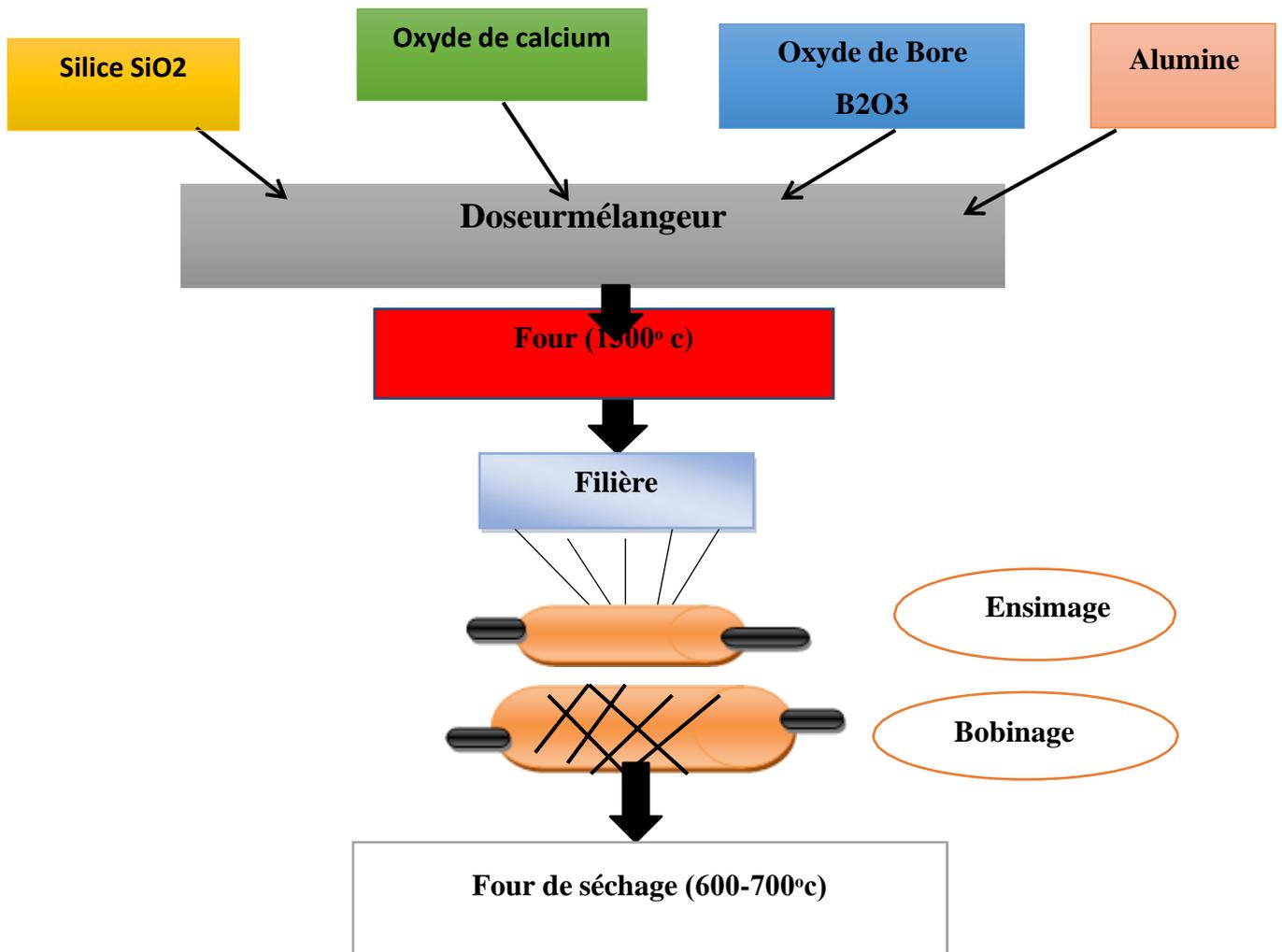


Figure (I-3) : Procédé d'étirage des fibres de verre

d) Fibre de carbone

C'est la fibre la plus utilisée dans les applications hautes performances. Elle est obtenue à partir de PAN (PolyAcryloNitrile) ou à partir de Brai.

e) Fibre d'aramide

Souvent appelée KEVLAR, la fibre d'aramide est issue de la chimie des polyamides aromatiques. Il est possible de trouver deux types de fibres d'aramide de rigidités différentes :

- Les fibres à bas module : utilisées pour les câbles et les gilets pare-balles
- Les fibres à haut module : employées dans le renforcement pour les composites à hautes performances.

f) Fibre de bore:

Fibre de haut module et insensible à l'oxydation à hautes températures, elles sont obtenues par dépôt en phase gazeuse sur un substrat en tungstène

g) Fibres de silicium:

Elles sont produites comme le verre, par fusion, et sont essentiellement utilisées pour leur haute tenue chimique et thermique dans les tuyères pour moteur de fusée

Fibre	Densité	Diamètre du filament (mm)	Charge de rupture en traction (Mpa)	Charge de rupture en compression (Mpa)	Allongement à la rupture (en %)	Module d'élasticité (Mpa)
Verre E	2.25	3-30	3400	1200	4.8	73000
Verre R	2.48	3-30	4400	1300	5.4	86000
Aramide bas module	1.45	12	3100	500	2	70000
Aramide haut module	1.45	12	3100	500	1	130000
Carbone haut module	1.8	8	2800	1800	0.5	200000
Bore	2.63	100-200	3500	3500	0.8	400000

Tableau(I.2) : Quelques propriétés mécaniques des fibres

3.2. La matrice :

La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres.

La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure (I-4)

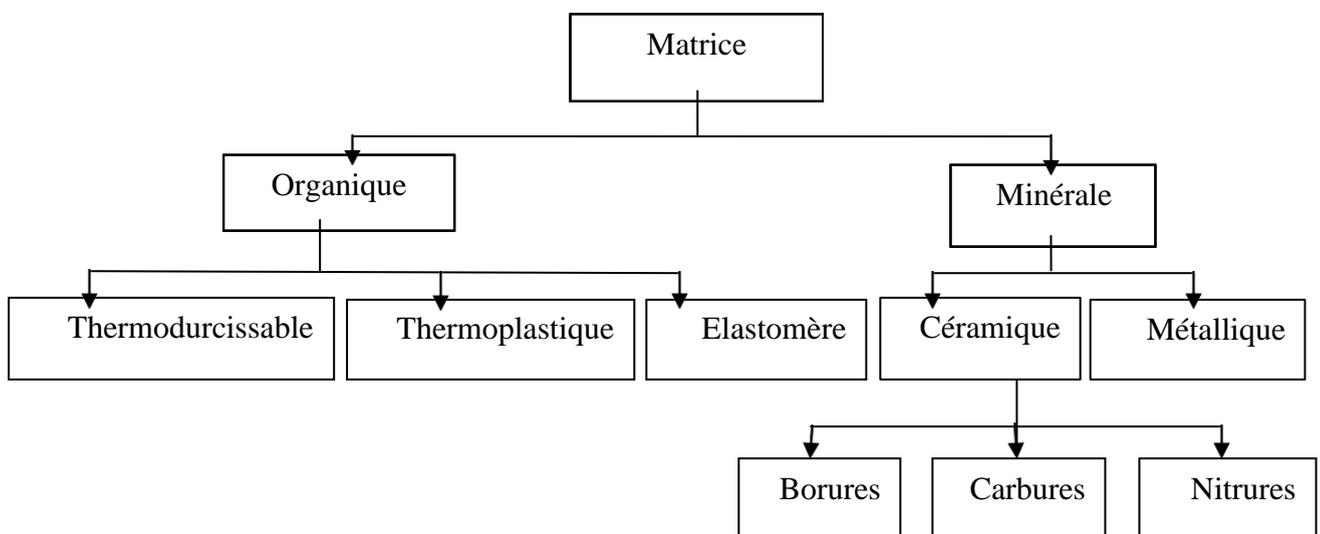


Figure (I.4) : Différentes familles de matrice.

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques

a) Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables ont des propriétés mécaniques élevées (traitement thermique ou physico-chimique). Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois. Les principales résines thermodurcissables utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites sont par ordre décroissant en tonnage : les résines polyesters insaturées, les résines de condensation, les résines époxydes.

Les résines époxydes

Les résines les plus utilisées après les résines polyesters insaturées sont les résines époxydes. Elles ne représentent cependant que 5 % du marché composite, à cause de leur prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters)

Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, les résines époxydes, généralement utilisées sans charges, sont les matrices des composites à hautes performances (constructions aéronautiques, espace, missiles, etc.).

Les caractéristiques mécaniques générales des résines époxydes sont les suivantes :

- Masse volumique 1 100 à 1 500 kg/m³
- Module d'élasticité en traction 3 à 5 GPa
- Contrainte à la rupture en traction 60 à 80 MPa
- Contrainte à la rupture en flexion 100 à 150 MPa
- Allongement à la rupture 2 à 5 %
- Résistance au cisaillement 30 à 50 MPa
- Température de fléchissement sous charge 290 °C

b) Résines thermoplastiques

Ce sont des polymères pouvant être alternativement ramollis par chauffage et durcis par refroidissement dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. Les résines thermoplastiques présentent l'aptitude à l'état ramolli, de se mouler aisément par plasticité

c) Résines thermostables

Ce sont des polymères présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (>200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000h sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques.

3.3. Les charges et les additifs [2] :

-les charges: [1]

➤ Charges renforçantes

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en

- Charges sphériques
- Charges non sphériques

➤ Charges non renforçantes :

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines. Parmi ces classes on trouve :

- Charges de faible coût.
- Charges ignifugeantes.
- Charges conductrices et antistatiques

-Les additifs :

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme

- Lubrifiants et agents de démoulage,
- Pigments et colorants,
- Agents anti-retrait,
- agents anti-ultraviolets

4 Mise en œuvre et architecture des matériaux composites :

4.1. Moulage au contact:

Procédé manuel pour la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression. Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.

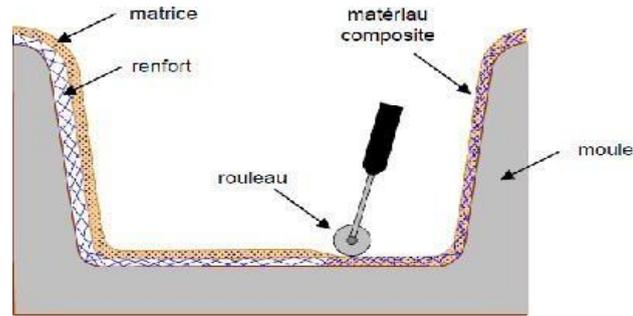


Figure (I.5): Principe du moulage au contact

4.2. Moulage par projection simultanée :

Procédé manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables à température ambiante et sans pression. Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

un dispositif de coupe - projection du renfort (fibre)

- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine

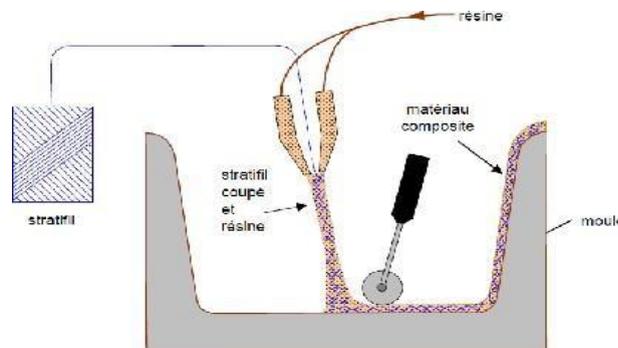


Figure (I.6): Principe du moulage par projection simultanée

4.3. Moulage sous vide:

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mise en œuvre.

Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.

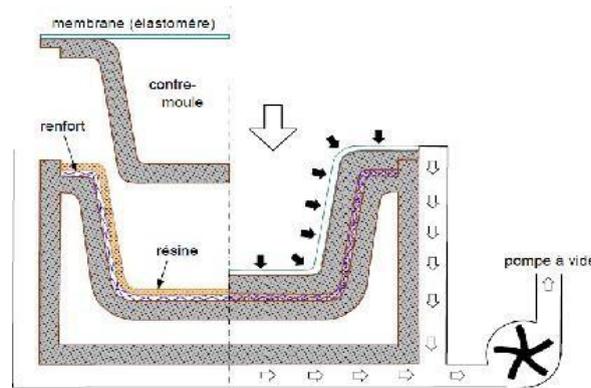


Figure (I.7): Principe de moulage par infusion

Avantages et inconvénients :

➤ Avantages :

- Taux de renfort pouvant atteindre 65 %.
- Bon compactage des tissus
- Bonne imprégnation

➤ Inconvénients :

- Difficulté de mise en œuvre et de la gestion des paramètres
- Matériel non réutilisable

4.4. Moulage par projection de résine :

Le moulage par injection de résine RTM (Résine Transfert Molding). Une nappe de fibre (tissus, mats) est déposée dans un moule fermé étanche et la résine est injectée à basse

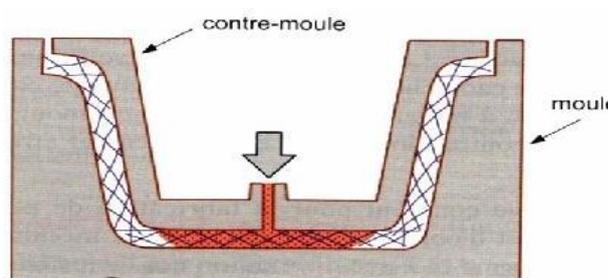


Figure (I.8) : Principe de moulage par injection de résine

4.5. Moulage par centrifugation:

Procédé de moulage limité aux enveloppes cylindriques. Le renfort (fibres longues coupées) et la résine sont déposés dans un moule cylindrique chauffé tournant à grande vitesse.

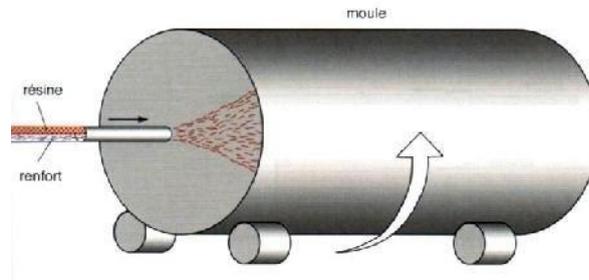


Figure (I.9) : Principe de moulage par centrifugation

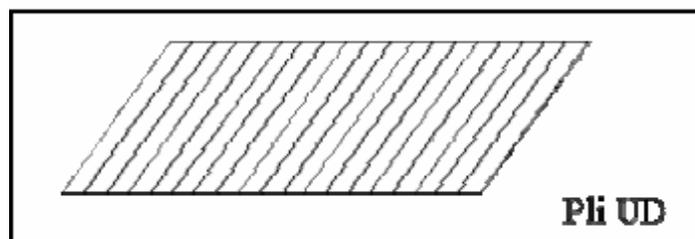
5. Structure des matériaux composites :

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types

- Les monocouches
- Les stratifiées
- Les sandwichs

5.1. Les monocouches:

Les monocouches sont les éléments de base des structures composites. Des fibres unidirectionnelles placées dans le plan médian sont emprisonnées dans une matrice polymère. Ils sont caractérisés par le type de renfort utilisé : des fibres longues (unidirectionnelles ou non), courtes, sous forme de tissus, de rubans



Figure(I.10) : Composite monocouche.

5.2 Les Stratifiés :

On appelle stratifié un matériau composé d'un ensemble ordonné de couches d'orientation et d'épaisseur données, constituées de divers matériaux (figure I.12). Une couche d'un stratifié est souvent appelée une strate. Le type de stratifié est défini généralement par sa séquence d'empilement, information qui fournit de manière synthétique l'orientation des diverses couches d'un stratifié. L'avantage que présentent les composites stratifiés est de permettre de créer des matériaux aux propriétés mécaniques orientées de manière optimale afin de mieux répondre aux sollicitations de la structure

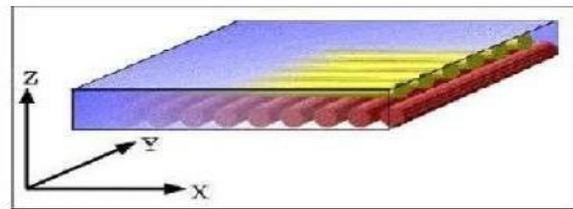
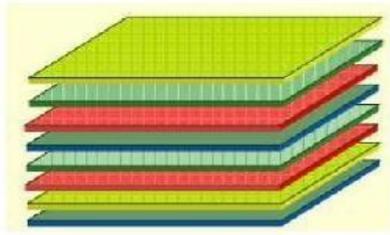


Figure (I.11): Plaque stratifiée.

5.3. Sandwichs:

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté isolant en flexion et c'est un excellent thermique [4].

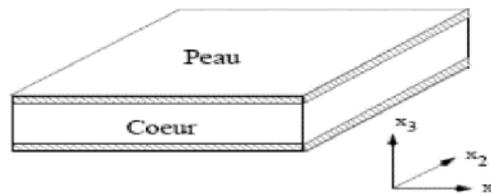


Figure (I-12): Composite sandwich.

6 Les domaines d'utilisation :

Les matériaux composites de nos jours prennent une place prépondérante dans différents domaines :

- Électricité et électronique,
- Bâtiment et travaux publics ,

- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire,)
- Santé (instrumentation médicale)

7. La loi de mélange pour les composites stratifiés :

Les déformations des matériaux homogènes et isotropiques peuvent être décrites assez simplement à l'aide des modules d'élasticité et des contraintes de déformation, qui sont les propriétés de base des matériaux bruts. Dans le cas des composites, chaque élément joue un rôle différent et c'est l'association de ces propriétés qui confère au matériau final ses caractéristiques propres. Bien que ces caractéristiques finales soient le résultat d'interactions complexes entre le renfort et la matrice, il est possible d'en donner une estimation simple à l'aide de la Loi des Mélanges appliquée aux composites stratifiés :

$$P_c = \rho_c * V_c = \rho_f * V_f + \rho_m * V_m \text{ où } V_f + V_m = 1 \dots\dots$$

Avec :

- ✓ V_f = fraction volumique de fibres
- ✓ V_m = fraction volumique de matrice
- ✓ P_c = poids estimé du composite
- ✓ ρ_f = masse volumique de la fibre
- ✓ ρ_m = masse volumique de la matrice

Il s'agit de valeurs théoriques, en réalité la présence de vides fait que $V_f + V_m \leq 1$. Par exemple, le module d'élasticité en traction peut être estimé en se basant sur les modules respectifs de la fibre et de la matrice. Cette équation peut être modélisée par un système de ressorts associés en parallèle Figure (I-13).

$$E_{c,t} = E_{f,t} * V_f + E_{m,t} * V_m \dots$$

Avec :

$E_{c,t}$ = module d'élasticité en traction estimé du composite
 $E_{f,t}$ = module d'élasticité en traction de la fibre
 $E_{m,t}$ = module d'élasticité en traction de la matrice
 V_f = fraction volumique de fibres

V_m = fraction volumique de matrice 14

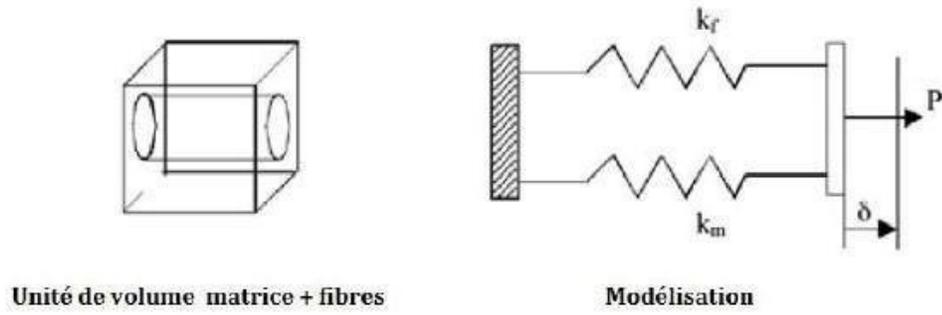


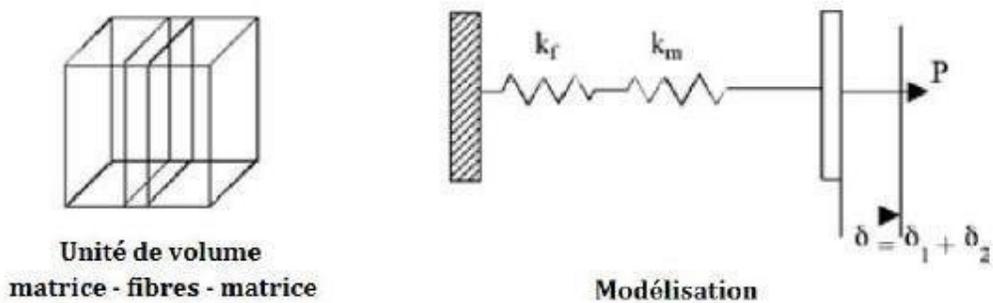
Figure (I-12): Modélisation par un système de ressorts des propriétés en traction d'un composite stratifié.

Dans le cas du module d'élasticité en flexion, le modèle correspond à une association en série des ressorts (Figure 13). L'équation correspondante serait alors (I-3)

$$E_{c,f} = \frac{E_{f,f} * E_{m,f}}{a E_{f,f} * V_m + E_{m,f} * V_f} \quad (I-3) \dots\dots\dots$$

Avec :

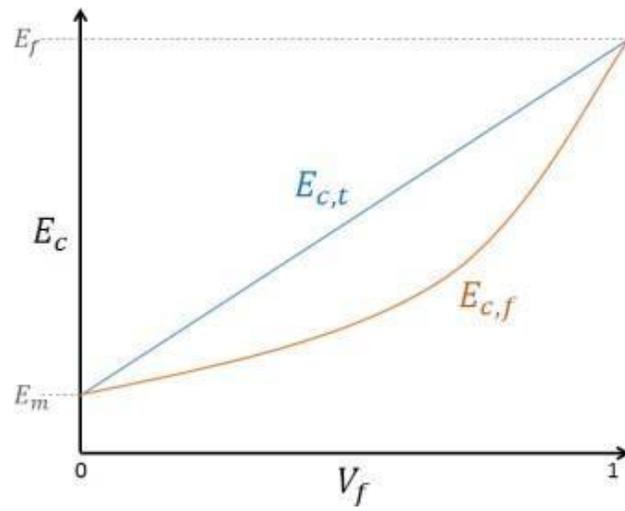
- ✓ $E_{c,f}$ = module d'élasticité en flexion estimé du composite
- ✓ $E_{f,f}$ = module d'élasticité en flexion de la fibre
- ✓ $E_{m,f}$ = module d'élasticité en flexion de la matrice
- ✓ V_f = fraction volumique de fibres
- ✓ V_m = fraction volumique de matrice



Figure(I-13): Modélisation par un système de ressorts des propriétés en flexion d'un composite stratifié

Ces deux équations permettent de déterminer les bornes supérieure ($E_{c,t}$) et inférieure ($E_{c,f}$) au module d'élasticité du composite, modélisées respectivement par une courbe linéaire et par

une hyperbole (Figure I-14). Le module réel du composite se situe alors entre ces deux courbes.



Figure(I-14) :Modélisation des bornes d'après la Loi des Mélanges.

Chapitre 2 :

Corrosion des Matériaux

1. Introduction :

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement

2. Généralités :

2.1. Définition:

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métallique par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate...etc. Plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés [05].

Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent être gonflé ou craquer, le bois peut s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux.

2.2. Processus de la corrosion :

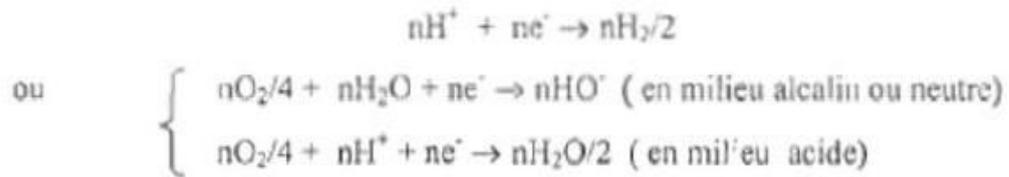
La distinction peut être faite entre deux processus ;

- La corrosion en milieu humide ou corrosion aqueuse : le milieu est constitué par un liquide ou par des vapeurs humides,
- La corrosion par voie sèche ; elle est généralement associée aux hautes températures.

Pratiquement tous les cas de corrosion peuvent être décrit ou expliqués à partir de concepts électrochimique même si au premier abord ils apparaissent comme ayant un caractère chimique. Ainsi la réaction fondamentale d'un métal M est la réaction anodique:



A laquelle est couplée une réaction cathodique qui sera dans la plupart des cas:



Il en résulte que le métal attaqué sera l'anode couplée à une cathode sur laquelle se produira l'une des trois réactions précédentes. Il y a donc constitution d'une pile électrochimique.

La plupart des réactions de corrosion ont lieu en présence de l'eau dans la phase liquide ou sous forme de vapeur condensée. Certaines corrosions « sèches » en l'absence d'eau ont lieu dans un électrolyte solide et sont aussi considérées comme électrochimiques.

2.3. Aspect économique de la corrosion :

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion sont quelque peu trompeurs car le niveau 0 (zéro) de corrosion est inaccessible. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après:

- arrêt de la production.
- coût de l'entretien et du contrôle.
- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- perte du produit.
- perte d'efficacité.
- augmentation des coefficients de sécurité (surdimensionnement).

2.4. Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau :

Le choix d'un matériau pour la construction d'un équipement résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs:

- compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés comme la résistance mécanique, la facilité de mise en oeuvre, le soudage
- compromis entre la durée de vie de l'équipement et la durée de vie estimée du matériau La synoptique de la figure I.1, résume les différents compromis qui règlent le choix d'un matériau dans la construction d'un appareil ou d'une installation.

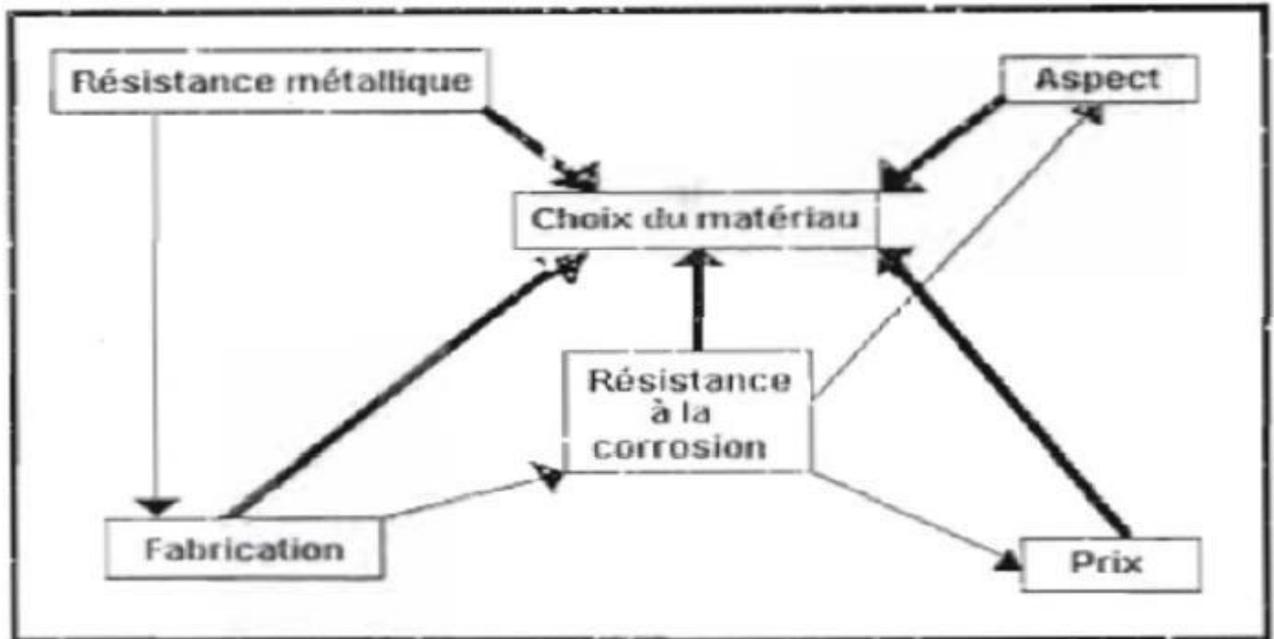


Figure (II . 1) : synoptique des compromis dans le choix des matériaux.

3. Les différents types de corrosion :

3.1. La corrosion uniforme :

Un enlèvement uniforme, régulier de matière provenant et de la surface du métal est le modèle habituel de corrosion uniforme. Pour la corrosion uniforme, toutes les parties de la surface du métal sont exposées de la même manière à l'environnement corrosif. Ces conditions ne prévalent pas généralement dans les équipements utilisés aussi un certain degré de non-conformité est toléré par la définition.

Dans ce cas la vitesse de corrosion est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil.

3.2. Les corrosions localisées :

À la corrosion uniforme, on oppose un ensemble d'autres formes de corrosion dites localisées. En effet, il y a la différence de la situation précédente ces formes de corrosion n'intéressent que certains sites de la surface; ces derniers ne comportent que des zones anodiques par opposition aux parties non attaquées qui sont des zones cathodiques. Dans la plupart des cas, la perte de matière est faible voire insignifiante.

3.2.1. La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique se produit donc quand deux métaux sont en contact dans un milieu humide. Le moins noble, se corrodera, il est dit anode alors que le second, la cathode sera en partie protégé de la corrosion. Ce phénomène s'appelle aussi effet de piles métalliques. Une condition indispensable pour l'apparition du phénomène de corrosion galvanique est la présence d'un électrolyte et ce, même si le contact n'est pas direct entre deux métaux, De l'eau légèrement

acide voire faiblement minéralisée peut constituer cet électrolyte.

3.2.2. La corrosion par piqûres :

L'aire des surfaces anodiques prises individuellement est suffisamment importante, Ce type d'attaque peut être décelé par de simples observations macrographiques ou à l'œil nu. A ce type de corrosion on peut rattacher l'attaque d'une des phases d'un système biphasé, lorsque celle-ci occupe une surface importante.

3.2.3. La corrosion caverneuse :

Ce type de corrosion se rencontre dans toutes les parties où il y a confinement du milieu: sous des joints non étanches, dans des interstices, dans les recoins etc. On parle aussi de corrosion par crevasses. Par suite de ce confinement, la composition du milieu est différente de celle du reste de la solution, ce qui entraîne la constitution d'une pile, d'où un phénomène de corrosion. Le confinement du milieu peut être dû, soit à l'absence d'oxygène (avec formation d'une pile d'Evans), soit à une acidification du milieu par hydrolyse des sels:



Cette acidification entraîne une dépolarisation de la réaction cathodique de l'hydrogène



Et par conséquent une augmentation du courant de corrosion.

Dans cette forme de corrosion une meilleure conception des pièces peut constituer un moyen efficace pour lutter contre la corrosion (prévention par le design).

3.2.4. La corrosion par piqûres :

Cette corrosion est une attaque ponctuelle qui, dans le cas de l'acier se produit sous l'effet d'ions halogènes particulièrement les chlorures en présence d'un oxydant et qui peut aboutir à la perforation du métal. Cette corrosion progresse rapidement et peut mener en peu de temps à la destruction du matériau.

3.2.5 La corrosion inter granulaire :

Ce phénomène se rencontre dans le cas d'alliages qui sont à l'état de solution solide à haute température et dans le cas d'un système biphasé à basse température avec précipitation d'une seconde phase pouvant être par exemple un carbure ou un composé intermétallique.

C'est le cas des aciers inoxydables austénitiques et des alliages légers Al-Cu qui donnent respectivement naissance à une précipitation de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) et à un composé

intermétallique (Al₂Cu).

Ces précipités se forment préférentiellement dans les joints de grains qui constituent des centres de germination plus faciles. Dans le cas de l'acier austénitique, la précipitation de carbure entraîne un appauvrissement en chrome de part et d'autre du joint de grain. Cette zone est alors dépassivée et l'acier est dit sensibilisé.

3.2.6 .La corrosion sous contrainte :

La corrosion fissurant sous contrainte conduit à une fissuration du métal résultant de l'action combinée d'une contrainte mécanique d'extension et d'un milieu électrolytique. C'est une des formes les plus graves de corrosion car le métal est soumis à une dégradation rapide sans manifestation extérieure visible, c'est-à-dire sans formation de produit de corrosion, ni de variation de poids.

3.2.7. La fragilisation par hydrogène :

C'est une fissuration du matériau provoquée par la diffusion de l'hydrogène dans le réseau de l'alliage. Cela se produit lorsque la réaction de l'évolution de l'hydrogène:



Produit de l'hydrogène atomique en surface pendant la corrosion, ou pendant l'électrodéposition, la protection cathodique ou encore pendant le nettoyage électrochimique des pièces. On la distingue de la fissuration sous contrainte par le fait que la polarisation cathodique l'accélère alors qu'elle supprime la corrosion sous contrainte.

Différents modes d'action ont été identifiés :

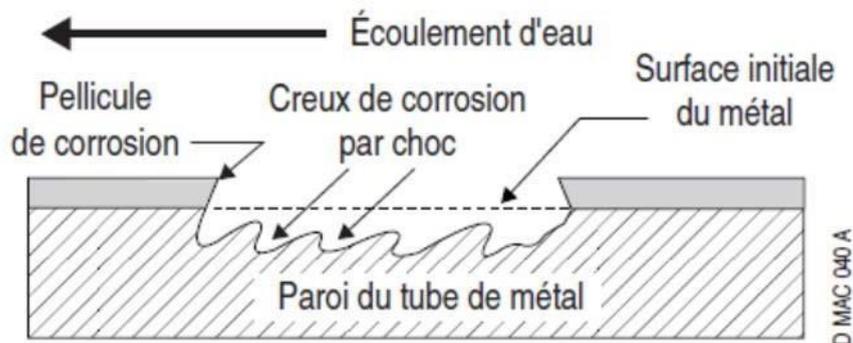
- ✓ «l'attaque hydrogène» action chimique à haute température: décarburation des aciers;
- ✓ les flocons: précipitation d'hydrogène à la solidification;
- ✓ la fissuration des soudures.
- ✓ le cloquage (blistering) ou fissuration induite par l'hydrogène: création de défauts sans action de contraintes;
- ✓ la fragilisation proprement dite: dégradation des propriétés mécaniques (allongement, striction, ténacité) en présence d'hydrogène.
- ✓ Etc

3.2.8. La corrosion – érosion :

Ce type de corrosion est produit par le mouvement du fluide sur la surface d'un métal.

L'aspect mécanique du mouvement est important. Des phénomènes de turbulence, de collision,

de couplage galvanique, peuvent contribuer à détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux par ailleurs très résistants à l'état statique.



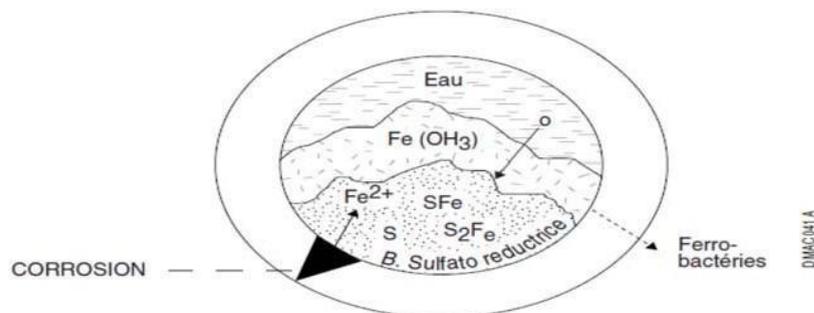
La surface endommagée est marquée de sillons, de ravins, de trous ayant un aspect directionnel Caractéristique.

3.2.9. La corrosion bactérienne :

La corrosion d'origine bactérienne peut affecter des métaux au contact d'eaux industrielles soit brutes soit obtenues par déminéralisation.

Un très grand nombre d'alliages, de compositions très différentes, sont susceptibles d'être atteints :

- aciers non alliés
- aciers inoxydables austénitiques
- alliages cuivreux (cupronickel, bronze)
- Le développement de ce type de corrosion dépend :
- du pH.
- de la température.
- de la teneur en oxygène dissous.



4. Les facteurs de corrosion :

4.1. La corrosion par les eaux :

La nature de l'eau en contact avec les métaux peut être très déterminante.

L'eau de mer est un milieu particulièrement agressif, on peut définir l'eau d'un océan à partir de sa salinité ou de sa conductivité. La solubilité de l'oxygène dans l'eau de mer est fonction de la température.

Les eaux douces dont l'eau de distribution des villes possèdent des caractéristiques diverses selon leur composition (pourcentage des minéraux dissous, teneur en oxygène et en gaz carbonique, pH, etc.). La résistance à la corrosion d'un métal mis au contact de l'eau douce peut varier considérablement selon le type d'eau. Les eaux peuvent être incrustantes ou agressives. On les nomme respectivement eau dure et eau douce. Dans le premier cas l'eau est très minéralisée et laisse un dépôt de calcaire et de carbonate provoquant l'entartrage des conduites. Ce dépôt, qui isole le métal de l'eau, ralentit ainsi la corrosion; cependant, s'il n'est pas uniforme, il peut y avoir corrosion localisée par piqûres. Les eaux agressives, quant à elles, sont peu minéralisées ; elles sont donc plus corrosives que les eaux incrustantes, car elles ne favorisent pas la formation d'un dépôt protecteur.

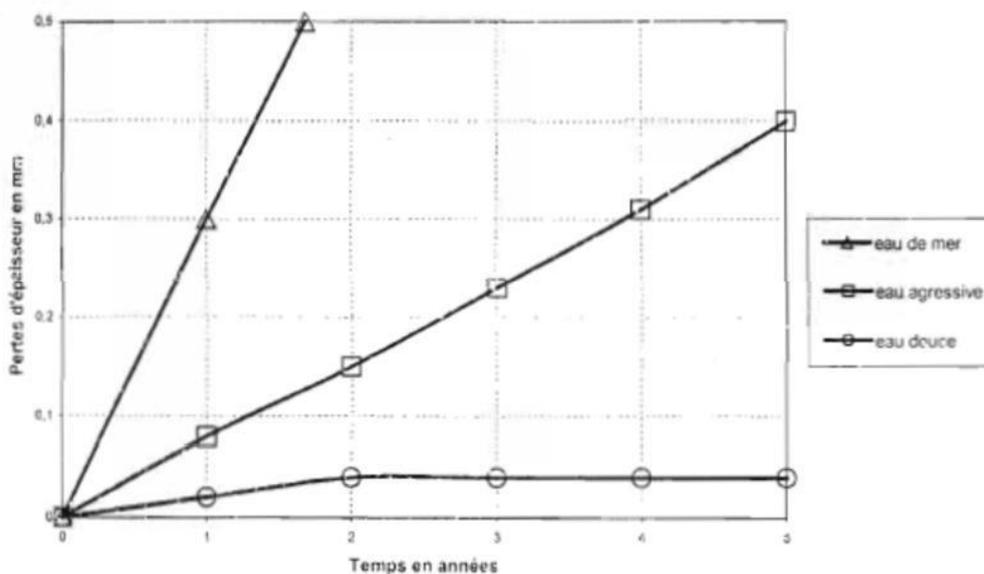


Figure (II.2) : corrosion de l'acier doux en fonction de la durée d'exposition : dans l'eau de mer dans une eau agressive et une eau incrustante, extrait des matériaux.

4.2. La corrosion atmosphérique :

Au contact d'une atmosphère humide les aciers au carbone non protégés se recouvrent d'une couche d'oxydes de fer uniforme dont l'épaisseur croît de façon parabolique avec le temps.

L'atmosphère devient corrosive dès que le taux d'humidité de l'air est supérieur à 30%. Sa corrosivité dépend essentiellement de trois paramètres :

- l'humidité relative
- la teneur en SO₂
- la teneur en Cl

La corrosion dépend également beaucoup de l'agressivité locale : atmosphère rurale, industrielle ou marine.

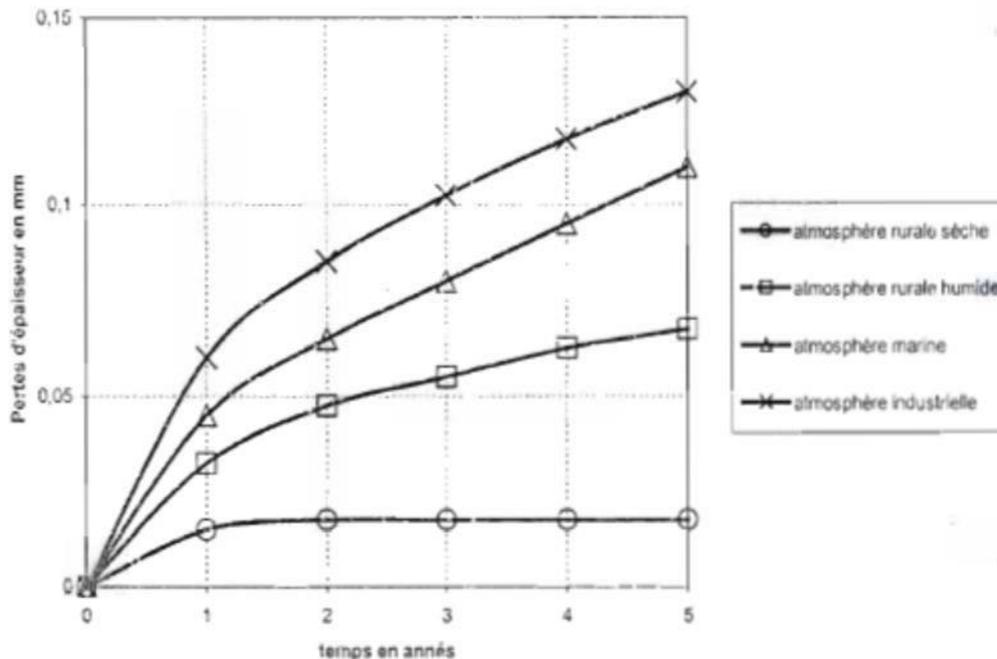


Figure (II.3): corrosion de l'acier doux en fonction de la durée d'exposition en atmosphère industrielle, marine et rurale (humide et sèche), extrait de des matériaux.

4.3. La corrosion par les sols :

Les sols sont loin d'être des milieux homogènes ; ils présentent en effet, d'un site à l'autre, des caractéristiques très variées. Le caractère corrosif des sols est fonction des paramètres suivants:

- leur perméabilité à l'air et à l'eau, qui dépend de leur porosité et de la granulométrie des matériaux constitutifs.
- leur taux d'humidité.
- leur teneur en sels.
- leur alcalinité ou leur acidité (c'est à dire leur pH).
- leur conductibilité électrique.

En général ce sont ces deux derniers paramètres (pH et conductibilité électrique) que l'on mesure. Dans la grande majorité des cas, le pH des sols est compris entre 6 et 9.

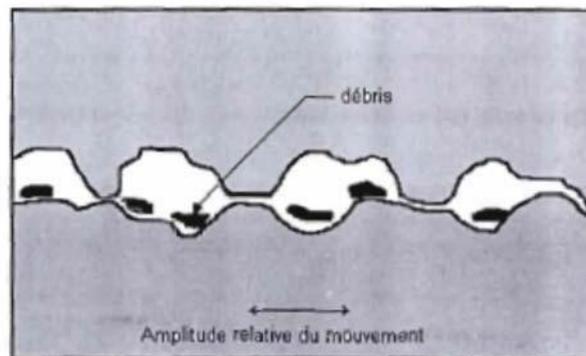
Quand une canalisation traverse des sols de natures différentes, le potentiel d'équilibre du métal avec chacun de ces milieux peut être différent, ce qui entraîne la formation de zones cathodiques et de zones anodiques.

4.4. Les conditions d'utilisation :

Certaines conditions d'utilisation ont pour effet d'accélérer la corrosion et de raccourcir ainsi la vie des pièces ou des assemblages.

En milieu corrosif la résistance à la tension mécanique de beaucoup d'alliages se trouve diminuée. Cette diminution est due à l'effet combinée de facteurs électrochimiques et de facteurs mécaniques; c'est la corrosion par fatigue.

Des déplacements de très faible amplitude (inférieurs au micromètre) entre les pièces sont la cause, aux points de contact, de la corrosion par frottement. Puisque les surfaces ne sont jamais complètement lisses, elles sont en contact par leurs aspérités.



Figure(II.4): représentation schématique du mécanisme de la corrosion par frottement.

Dans une pièce métallique, un gradient de température entraîne un gradient de potentiel électrochimique entre la partie froide et la partie chaude. La zone froide, qui est anodique par rapport à la zone chaude, peut être le siège de corrosion.

Quand on fait une installation de mise à la terre par le sol d'une installation électrique, il y a passage de courants dans le sol. Si des conduites métalliques sont enterrées à proximité de cette installation, le courant (courant vagabond) peut circuler car leur résistance est inférieure à celle du sol. Il y a alors formation de zones anodiques sur les conduites et, par conséquent, accélération de la corrosion.

5. La lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières, le but recherché est d'enrayer la dégradation des équipements pour augmenter leur durée de vie.

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont:

- La protection électrochimique.
- La protection par revêtement et traitement de surface.
- L'action sur le milieu de corrosion.
- Le choix des matériaux.
- La conception et le tracé des assemblages.

5.1. La protection électrochimique :

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection cathodique ou anodique

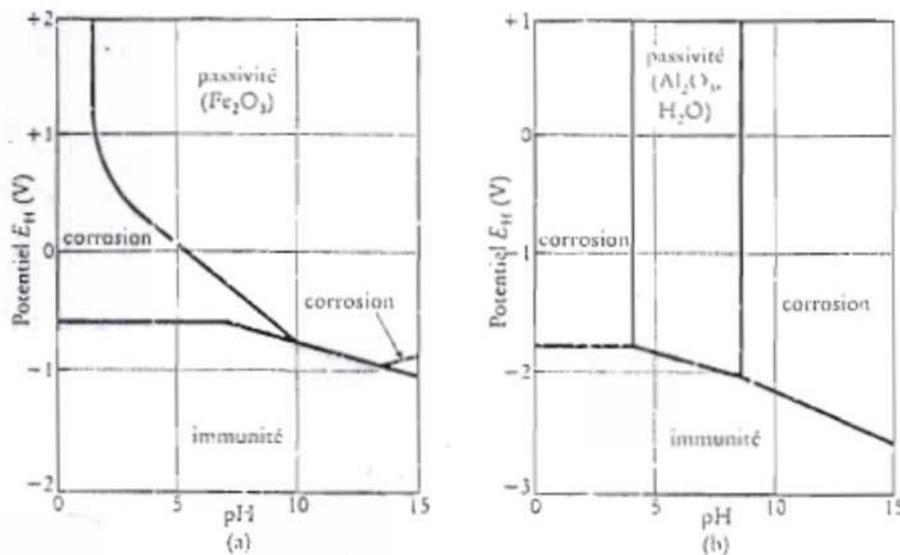


Figure (II.5): diagramme de Pourbaix simplifié à (25c°) ; a) pour le fer ;b) pour l'aluminium.

5.1.1. La protection cathodique :

La protection cathodique est la technique qui permet de conserver sans son intégrité la surface extérieure des structures en acier enterrées ou immergées, en s'opposant au processus électrochimique d'attaque du métal par le milieu ambiant. Les canalisations en acier constituent le champ d'application principal de cette protection. Les réseaux en acier, même anciens et dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques admissibles.

La protection cathodique pourra donc se faire soit par :

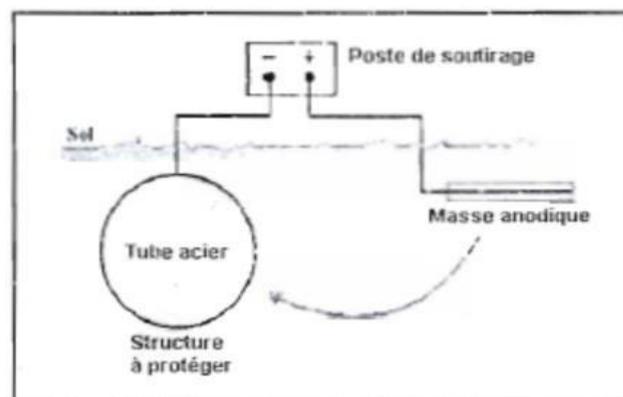
- anodes sacrificielles :

Le métal à protéger est couplé à un métal moins noble c'est à dire plus électrochimiquement négatif (Magnésium, aluminium, zinc). Celui-ci devient alors l'anode et la structure à protéger la cathode du système. L'anode se corrode alors et il faut la remplacer périodiquement.

- le soutirage de courant

Cette méthode consiste à coupler le métal à protéger avec une anode inerte.

On impose à l'équipement à protéger son potentiel (qui donne le critère de protection en tous points) à l'aide d'un générateur de courant. Cette méthode est aussi appelée protection cathodique par courant extérieur imposé.



Figure(II.6) : la protection cathodique par soutirage de courant.

5.1.2 La protection anodique :

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive (voir diagramme de Pourbaix figure 1.5). Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passivés.

5.2 La protection par revêtement et traitement de surface :

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons

5.2.1. Les revêtements non métalliques :

Les revêtements non métalliques sont soit des peintures, soit des polymères soit des goudrons qui sont des produits organiques. En ce qui concerne les peintures, il faut en appliquer au moins deux types différents: une couche de fond et des couches de finition. La peinture utilisée pour les couches de fond, doit mouiller parfaitement la surface à peindre et y adhérer fortement ; Ces peintures contiennent souvent des poudres de zinc ou d'aluminium, qui agissent comme anode, ou des pigments (comme le chromate de zinc), qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteur.

Les polymères utilisés comme revêtement sont soit thermoplastiques (PET, PVC, etc.), soit thermodurcissables (poly époxydes).

Les structures enfouies sont souvent protégées par des revêtements à base de goudron, d'asphalte ou de bitume.

5.2.2. Les revêtements métalliques :

Par rapport au métal à protéger, les revêtements métalliques peuvent être soit anodiques, soit cathodiques. Ainsi, le zinc, qui est anodique par rapport à l'acier. Joue le rôle de d'anode sacrificielle dans les pièces en tôles galvanisées. Le chrome par contre est cathodique par rapport à l'acier par conséquent, au niveau de chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous le chrome.

5.2.3. Traitement des surfaces par voie chimique :

Les traitements de surface par voie chimique modifient chimiquement les surfaces des métaux de façon à leur conférer une meilleure résistance à la corrosion. Ainsi lorsqu'on trempe une pièce d'acier dans un bain d'acide phosphorique, il se forme à sa surface, du phosphate de fer. On utilise ce procédé, la phosphatation. Pour traiter les carrosseries d'automobiles avant de les peindre. La chromatisation d'aluminium et de magnésium est un autre exemple de modification chimique des surfaces métalliques.

Dans certains cas on protège les métaux grâce à une couche d'oxyde formée artificiellement à leur surface. Le bronzage de l'acier et l'anodisation de l'aluminium sont des exemples de ce procédé.

5.3. L'action sur le milieu corrosif :

On peut exercer une action sur le milieu essentiellement en modifiant la cinétique de corrosion. Ce type de protection ne peut par conséquent s'appliquer qu'à un système fermé. Une façon d'agir sur le milieu est de diminuer le pouvoir oxydant de l'électrolyte, quand la réaction électrochimique de réduction est celle de l'oxygène, la vitesse de corrosion est nettement réduite lorsqu'on élimine préalablement l'oxygène dissous.

L'addition d'inhibiteurs peut aussi être utilisée car ceux-ci agissent sur la polarisation cathodique de la pile de corrosion fonctionnant alors sous contrôle cathodique, et le courant en est diminué. Les inhibiteurs agissent en très faible concentration et leur nature varie en fonction du métal à protéger et du milieu corrosif avec lequel celui-ci est en contact.

Une troisième action pouvant être menée est l'addition de *passivateurs* qui agissent en surtension anodique. Ce sont des agents oxydants (chromates, nitrites), qui élèvent la valeur du potentiel de corrosion des métaux passivables jusque dans leur domaine de passivité. Les *passivateurs* pour aciers au carbone et pour aciers inoxydables sont les plus utilisés.

5.4. Le choix des matériaux :

Le souci d'éviter la corrosion pousse à choisir avant tout des matériaux qui ne se dégradent pas dans leur environnement ou, du moins, qui se corrodent de façon uniforme afin qu'on puisse connaître le plus exactement possible la durée de vie utile de l'équipement. Il faut en outre porter une attention spéciale aux conditions d'utilisation (combinaison matériau-milieu corrosif-contraintes) qui entraînent des types particulièrement pernicious de corrosion, comme la corrosion sous contraintes ou la corrosion par piqûres.

5.5. La conception et le tracé des assemblages :

Avant d'utiliser les méthodes décrites précédemment, il est possible de lutter contre la corrosion dès le début c'est-à-dire sur la table de dessin. En fait, pour minimiser les possibilités de corrosion, il faut étudier très soigneusement la conception des équipements et des assemblages. Les règles à respecter sont aussi nombreuses que variées, car chaque assemblage est en soi un cas d'espèce; on peut toutefois les regrouper comme suit:

- a) Eviter la formation de couples galvaniques entre des métaux différents: pour des métaux différents, les isoler électriquement l'un de l'autre
- b) Eviter la formation d'interstices dans les assemblages afin de ne pas favoriser la corrosion cavernueuse, les obturer à l'aide de mastic hydrofuge ou de cordon de soudure.
- c) Eviter, où que ce soit, l'accumulation d'eau stagnante ou de résidus de boues afin d'éviter la

corrosion par aération différentielle. Pour les mêmes raisons, éviter de créer des espaces renfermés et difficiles d'accès, qui rendent l'entretien et les inspections presque irréalisables.

d) Eviter tout tracé qui risque d'entraîner des concentrations de contraintes dans les matériaux sensibles à la corrosion sous contrainte.

e) Eviter dans les conduites, les changements brusques de section, les vannes trop petites ou les irrégularités, qui peuvent engendrer des zones de turbulences et favoriser ainsi la corrosion par érosion.

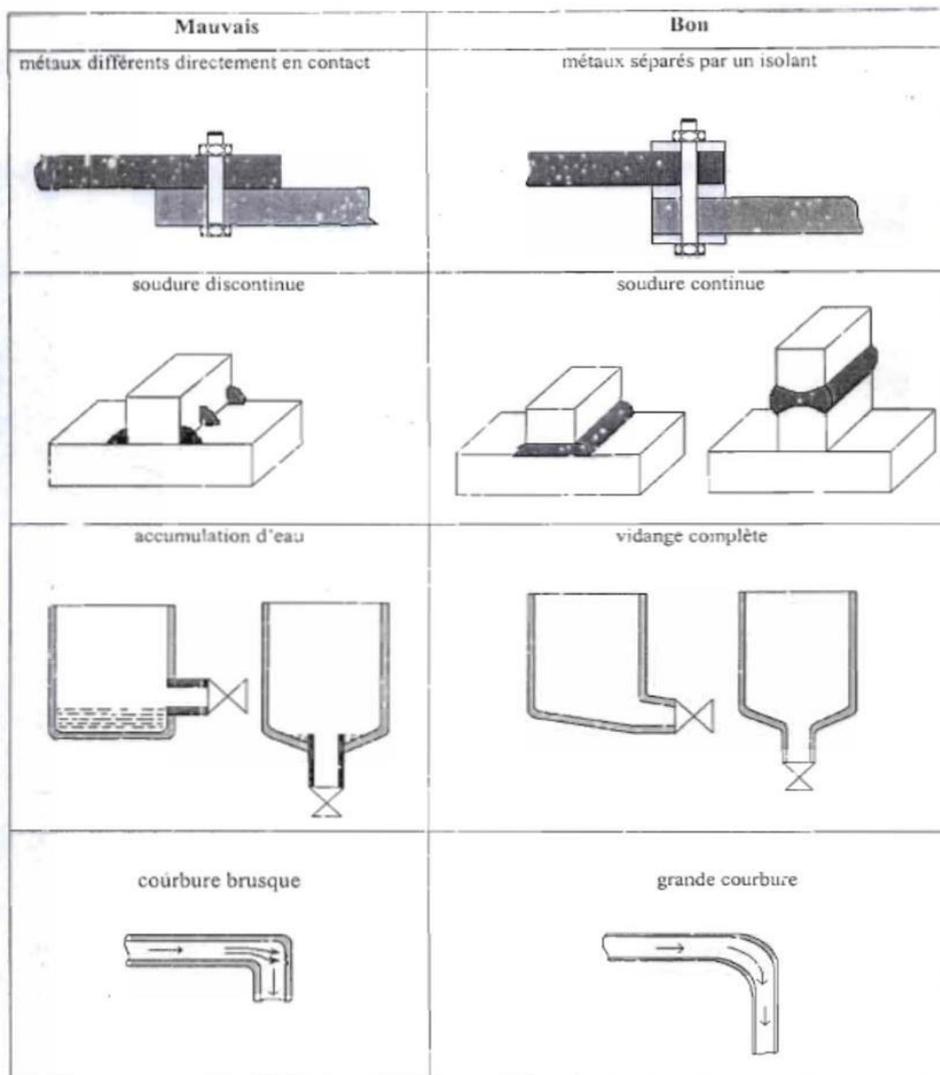


Figure (II.7): quelques règles de conception et d'assemblage à respecter.

Chapitre 3 :

Corrosion des matériaux

Composites

Mécanismes, évaluation et protection

1. INTRODUCTION

La première étude publiée sur la corrosion des matériaux composites à matrice métallique (CMM) fut probablement celle de Porter et Wolff . Les publications actuelles ayant pour thème la tenue à la corrosion des CMM portent, pour la plupart, sur les matériaux à matrice d'aluminium renforcée par du carbone ou du carbure de silicium, sous forme fibreuse ou particulaire. L'objectif commun à ces études est d'estimer la durée de vie de ces matériaux et éventuellement d'anticiper une perte de leurs propriétés mécaniques.

Des techniques de mesures électrochimiques sont appliquées pour accéder aux cinétiques de corrosion et prévoir ainsi la dégradation des matériaux au cours du temps.

Les matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone (C/Al) font l'objet de ce travail de thèse. Ce premier chapitre présente un état des connaissances sur leur comportement en environnement salin, en prenant en compte tant l'aspect électrochimique de la corrosion que l'influence des facteurs métallurgiques et microstructuraux sur leur dégradation. Les moyens d'évaluation de la corrosion et de protection des matériaux font également l'objet de cette synthèse bibliographique. Les perspectives d'étude seront définies à partir d'une analyse critique des résultats présentés.

L'introduction de renforts dans une matrice induit un couplage tant chimique et mécanique que galvanique entre les deux constituants du matériau. Les matériaux composites C/Al montrent clairement une très faible résistance à la corrosion dans les milieux chlorurés, que ce soit en atmosphère marine, en brouillard salin ou en immersion dans de l'eau de mer. Les différentes revues, rassemblant les résultats obtenus sur ce thème avant distinguent deux formes principales de corrosion dans ces matériaux

2. CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES

CARBONE/ALUMINIUM

2.1. L'ELECTROCHIMIE DE LA CORROSION GALVANIQUE

La corrosion galvanique est considérée comme responsable des forts taux de corrosion observés sur matériau composite à matrice d'aluminium, renforcée par des fibres de carbone, comparé à l'alliage matricie Une simple comparaison de corrosion E_{CORR} des alliages d'aluminium renforcés et non renforcés confirme ce constat le potentiel de corrosion d'un alliage 357 est par exemple plus faible que celui du matériau composite C/357, ce qui est un indicateur decorrosion galvanique ($E_{CORR}(357) = -995 \text{ mV}_{ECS}$; $E_{CORR}(C/357) = -880 \text{ mV}_{ECS}$

Cette forme de corrosion se développe, en milieu aqueux, aux interfaces fibre/matrice dans les matériaux composites du fait de la conduction électronique des deux constituants. Les conditions de ce processus électrochimique rappellent celles de la pile que Volta réalisa en 1800, avec du cuivre, du zinc et du vinaigre. Le courant de corrosion galvanique n'est observé que si les trois conditions suivantes sont simultanément satisfaites :

-*deux métaux de nature différente* (ou un métal et un matériau plus noble, conducteur comme le carbone). Ils forment les électrodes du système : le plus noble est la cathode, siège des réactions de réduction ; le moins noble, l'anode, siège de l'oxydation. Leur différence de potentiel, est à l'origine des réactions d'oxydoréduction.

-*un électrolyte en contact avec les deux phases.* Sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant dans le milieu liquide.

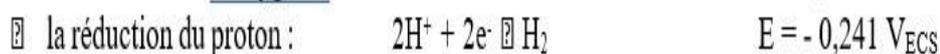
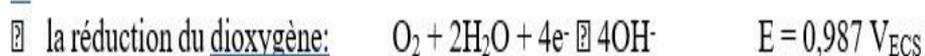
-*un contact électrique entre les deux matériaux.* Cette continuité électrique assure le transport des électrons entre les deux phases.

Dans les matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone, le métal est plus électronégatif que le carbone, qui est le siège de réactions de réduction à potentiels plus élevés; l'aluminium est donc le matériau anodique, siège de la réaction d'oxydation. Leur contact direct, inhérent à leur structure, mouillé par un électrolyte aqueux, conduit à la dissolution accélérée du métal à l'interface fibre/matrice.

Les réactions électrochimiques associées à ce couple rédox sont donc l'oxydation de



et deux réactions de réduction sur le carbone:



Des réactions chimiques de recombinaison des ions interviennent suite à cette oxydoréduction. La réduction du dioxygène sur le carbone produit des ions hydroxydes OH^- , qui alcalinisent localement la solution à proximité des fibres. Les ions aluminures Al^{3+} , issus de l'oxydation de l'aluminium, s'accumulent dans la zone confinée de la cavité interfaciale et diffusent vers son ouverture. Ils rencontrent le milieu alcalin près des fibres et l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite lorsque son produit de solubilité est atteint. Le dihydrogène gazeux H_2 , provenant de la réduction des protons H^+ , se dégage en microbulles et pousse les précipités d'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la cavité où ils se déposent sous forme de dômes blanchâtres. Les figures III.1 et III.2 illustrent la base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium et une bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite C/Al, immergé en milieu chloruré à 0,5M NaCl.

A l'échelle d'observation macroscopique, ces dégagements de dihydrogène gazeux et précipités blancs d'hydroxyde d'aluminium sont associés à un gonflement du matériau, dû à la décohésion de l'interface fibre/matrice (figure III.3).

La concentration des espèces chargées du milieu varie du fait de la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$; deux phénomènes à effets contraires se produisent :

- 1) Un déficit en ions chargés négativement apparaît, entraînant la migration des ions chlorures Cl^- vers l'interface carbone/aluminium; la disparition des ions OH^- provoque de plus une augmentation de la concentration en protons H^+ . Chaque ion existe donc dans la cavité avec un gradient de concentration du fond jusqu'au bord de la cavité. La diminution du pH et la forte concentration en ions chlorures sont des facteurs favorisant la cinétique de dissolution anodique de l'aluminium en milieu confiné
- 2) Parallèlement, la formation du dôme d'hydroxyde d'aluminium au-dessus de la fibre de carbone obstrue progressivement la cavité formée à l'interface et gêne les transferts ioniques, notamment des ions Cl^- . Ce phénomène ralentit le processus de corrosion galvanique.

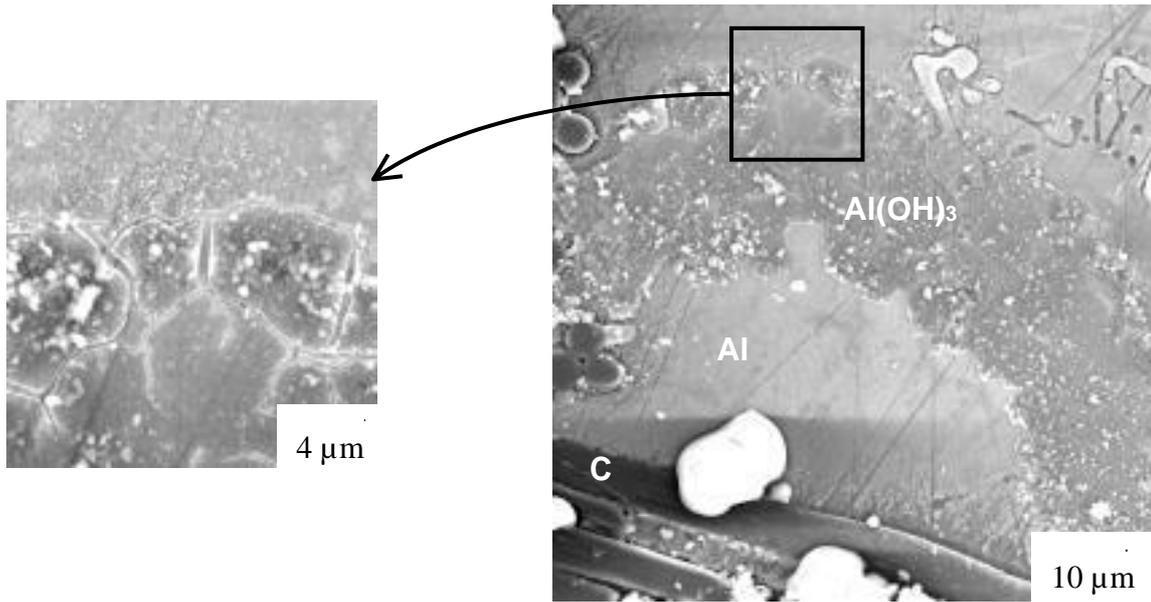
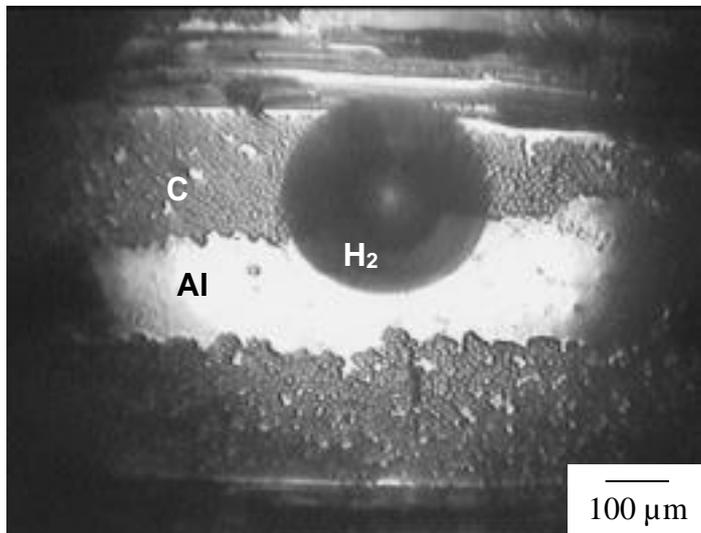
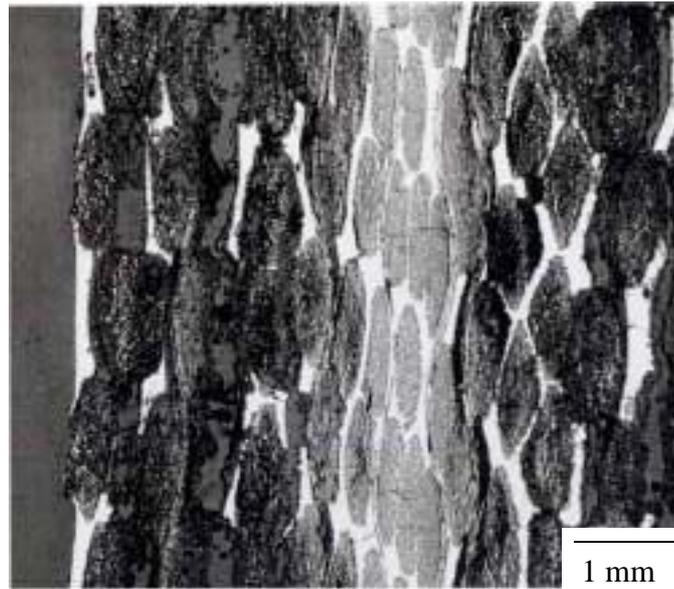


Figure (III.1) : Base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium sur un matériau composite



Figure(III.2) : Bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite



Figure(III.3) : Gonflement d'un matériau composite

2.2.INFLUENCE DU MILIEU CORROSIF :

Les processus chimiques et électrochimiques décrits précédemment se produisent au sein de l'électrolyte. Les facteurs inhérents au milieu peuvent donc influencer sur leur déroulement: l'aération, l'acidité, et la salinité du milieu. Des paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion.

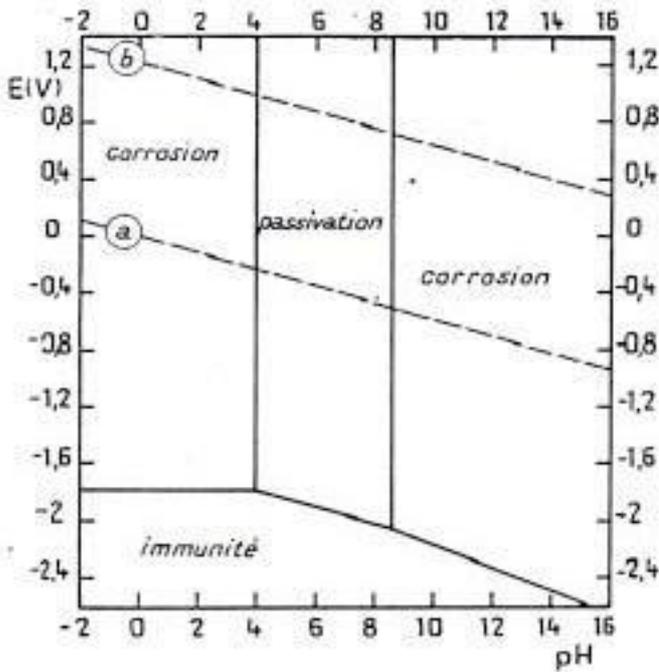
Aération : La cinétique de la corrosion galvanique dépend de la cinétique des demi réactions d'oxydoréduction sur la cathode et l'anode. En solution aérée, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à la réduction des protons, induisant une différence de potentiel d'oxydoréduction élevée entre le carbone et l'aluminium. Les densités de courant de corrosion i_{CORR} et galvanique i_{GALV} augmentent, rendant le matériau composite plus sensible à la corrosion localisée (galvanique, notamment) et généralisée. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans cette oxydoréduction: cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion galvanique]. En effet, le courant galvanique mesuré par polarisation pour le couple carbone / aluminium est 100 fois plus important dans un électrolyte chloruré aéré que dans un électrolyte chloruré désaéré

Acidité: La susceptibilité du matériau composite C/Al aux corrosions galvanique et généralisée est fonction du pH de l'électrolyte. En effet, le potentiel de corrosion du matériau est plus les densités de courant électrochimiques plus élevées en milieu acide (tableau I.1).

pH de l'électrolyte	E_{CORR} mV	i_{CORR} $\mu A.cm^{-2}$	i_{GALV} $\mu A.cm^{-2}$
4	-811	0,704	2,975
8	-950	0,115	0,870

Tableau III.1 : Données électrochimiques concernant un matériau composite P130/606 dans un milieu chloruré à 3,5% NaCl désaéré

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques citées précédemment. La migration d'ions Cl^- vers les zones fortement concentrées en ions H^+ conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (figure III.4) indique que l'alumine devient soluble lorsque le pH s'écarte de la neutralité. L'acidification du milieu au voisinage de la surface du matériau ne permet ainsi plus à l'aluminium de rester passif et entraîne donc une dissolution importante du métal



Figure(III.4) : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C

Salinité: Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion. Finalement, les variations de concentration en ions Cl^- n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de corrosion, comparées à celles causées par la température ou l'aération.

Température: Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau composite C/Al (tableau III.2):

Température	95% d'humidité	0,5 M NaCl
25°C	pas de traces de corrosion	forte corrosion galvanique
66°C	gonflement du matériau	forte corrosion galvanique

Tableau III.2 : Observations qualitatives sur la corrosion de matériaux composites C/Al en milieux chlorurés ou non chlorurés, à différentes températures.

Hydrodynamique : La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [Bard, 1983]. La cinétique de la réaction cathodique est le plus souvent limitée par l'arrivée du dioxygène à l'interface matériau/électrolyte et le courant global de corrosion galvanique en dépend. L'influence de l'agitation de l'électrolyte a été étudiée sur des métaux lors d'essais en laboratoire, mais aucune parution ne concerne les matériaux composites à matrice métallique.

2.3.LA MATRICE D'ALUMINIUM : METALLURGIE ET CORROSION

La corrosion des matériaux composites à base d'aluminium est d'origine principalement galvanique. Cette forme de corrosion est liée à l'introduction des renforts dans l'alliage. D'autres formes de corrosion peuvent cependant intervenir et modifier le comportement en milieu salin de ces matériaux ; elles sont généralement liées à l'alliage matriciel. Diverses études ont porté sur l'influence de paramètres relatifs au métal sur la tenue à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone. Les éléments d'alliages, les traitements thermiques et les phases secondaires sont autant de facteurs susceptibles d'être décisifs en terme de corrosion, par leur capacité à délocaliser la corrosion de l'interface fibre/matrice vers la matrice.

Ce paragraphe présente les formes de corrosion principales observées sur les matrices d'alliage d'aluminium des matériaux composites à renforts de carbone : la corrosion généralisée et la piqûration. L'influence des éléments d'alliage et des traitements thermiques sur la corrosion de l'aluminium, renforcé et non renforcé, est également développée.

2.3.1 Les formes de corrosion de l'aluminium

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, lors de son utilisation

La corrosion généralisée, par exemple, se développe dans les milieux acides ou alcalins. Elle est caractérisée par une diminution quasi uniforme de l'épaisseur du métal, du fait de la dissolution du film protecteur d'alumine en surface du métal. La résistance de l'aluminium à la corrosion généralisée est en fait conditionnée par l'évolution de ce film d'oxyde, notamment de sa porosité et de son hydratation. Le diagramme de Pourbaix du potentiel E en fonction du pH est tracé pour un équilibre aluminium / eau et n'est donc pas représentatif des phénomènes apparaissant en milieu chloruré. Les différentes formes de corrosion peuvent apparaître sur un diagramme expérimental obtenu par mesures de chaque type de potentiel (corrosion, piqûration, passivation) en fonction du pH .

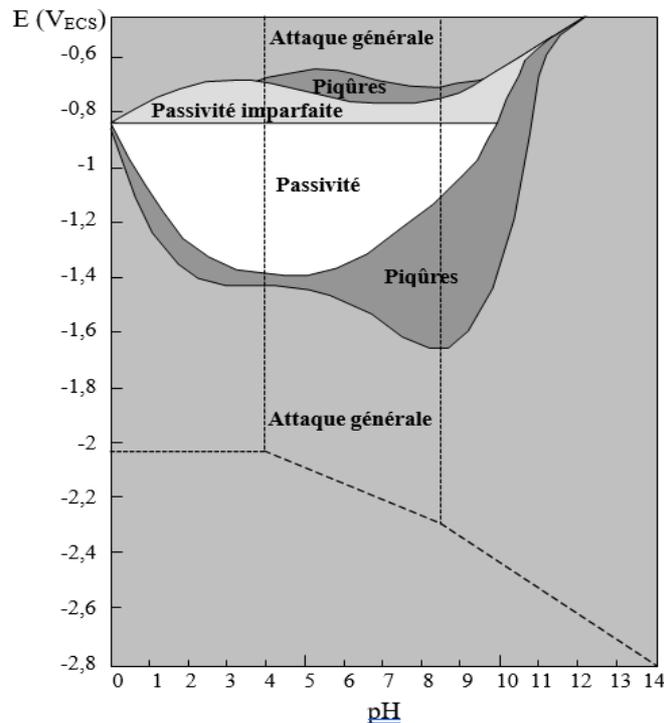


Figure (III.5) : Diagramme expérimental $E - \text{pH}$ de l'alliage d'aluminium

La corrosion par piqûres, en revanche, se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même si il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. Un mécanisme en dix étapes a toutefois été proposé pour expliquer son développement

- 1) Adsorption des ions chlorures dans les microdéfauts du film d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , assistée par un fort champ électrique à travers cette couche passive ;
- 2) Réduction lente du dioxygène sur la surface cathodique

- 3) Rupture diélectrique du film d'alumine aux microdéfauts ;
- 4) Oxydation rapide de l'aluminium exposé à l'électrolyte ;
- 5) Repassivation de la majorité des piqûres : à ce stade, la densité de micropiqûres (0,1-1µm) est forte ($10^6 / \text{cm}^2$) ;
- 6) Propagation de quelques micropiqûres.
- 7) Acidification de la solution ($\text{pH} < 3$) dans les piqûres propagées ;
- 8) Précipitation sous forme de dôme de l'hydroxyde d'aluminium au-dessus des piqûres ;
- 9) Corrosion de l'aluminium dans les piqûres, sous l'action agressive de la solution ; production de dihydrogène gazeux et dégagement sous forme de bulles ;
- 10) Repassivation des piqûres, reformation du film d'alumine en surface et dilution de la solution dans les piqûres jusqu'à la composition de l'électrolyte

La figure III.6 schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûres servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

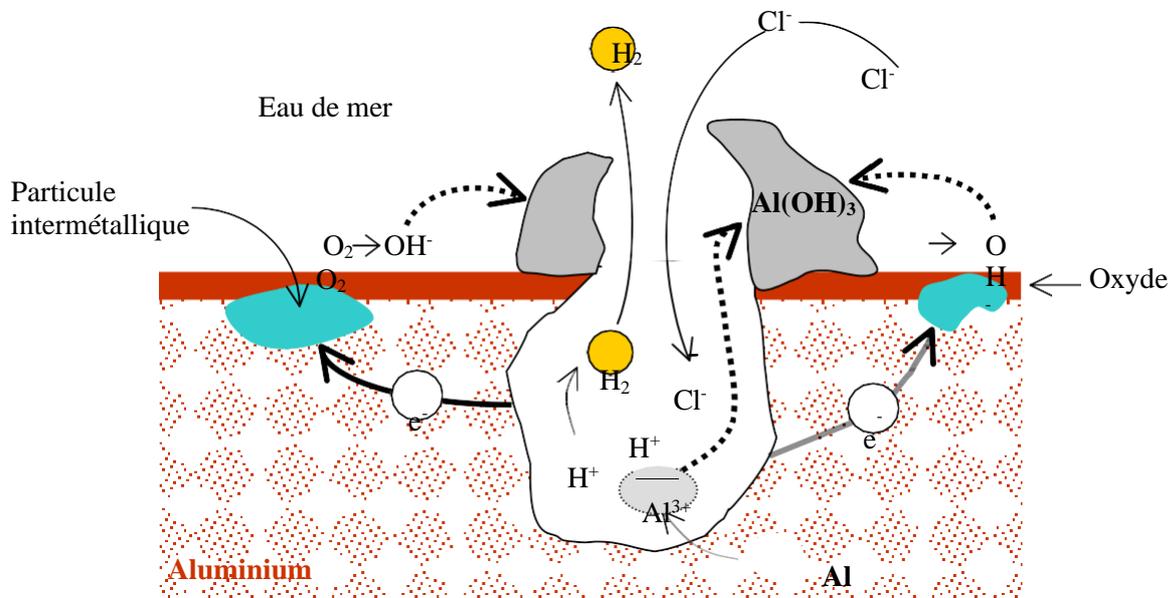


Figure (III.6) : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium.

Il n'est pas fait état dans la littérature d'autres formes de corrosion de l'aluminium, intervenant de manière significative sur les matériaux composites carbone/aluminium.

2.3.2. Influence des éléments d'alliages

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. Ces mêmes éléments sont susceptibles d'influer sur le comportement en milieu chloruré des matériaux composites carbone/aluminium. La formation de particules intermétalliques ou la ségrégation de secondes phases dans l'alliage matriciel ou autour des fibres (cas du silicium) sont responsables, soit d'une dégradation accélérée de l'aluminium, soit, au contraire, d'un ralentissement de la cinétique de corrosion du matériau.

Depuis le début du XX^e siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Différents tests ont été mis en place pour mesurer l'importance relative de chacun : observation des états de surface géométrique et physico-chimique de l'alliage, détermination de la localisation des zones corrodées (joints de grains,...), mesure de perte de masse dans un électrolyte, mesure du potentiel de corrosion de l'alliage, effet du pourcentage d'un élément ajouté sur le potentiel de corrosion de l'aluminium pur. Certaines de ces techniques seront développées au paragraphe suivant. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion d'un alliage en fonction de la nature de ses constituants minoritaires et des impuretés d'élaboration, comme le fer (tableau III.3)

Résistance à la corrosion	↑	Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
	5000		Mg	Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5	
1000		Aucun	Al_3Fe , Al_6Fe $Al_{12}Fe_3Si_2$		Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6000		Si, Mg	$FeSiAl_5$, Fe_2SiAl_8 $Al_8Si_6Mg_3Fe$, Mg_2Si		Piqûres, généralisée
3000		Mn	Al_6Mn , Al_6MnFe		Piqûres, généralisée
4000		Si	Si		
7000		Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$		Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
2000		Cu	$CuFeMnAl_6$, Al_2CuAl_2CuMg		Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Tableau III.3: Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la

corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages.

Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :

- ✓ en précipités intermétalliques avec les autres éléments présents dans le métal.
- ✓ en solution solide, suivant leur solubilité dans le métal.

Les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (tableau III.4). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ils sont une source de microgalvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille (<100 µm).

Particule intermétallique /		E_{CORR}
Seconde phase		(mV _{ECS})
particules cathodiques	Si	-170
	Al ₃ Ni	-430
	Al ₂ Cu	-440
	Al ₃ Fe	-470
	Al ₆ Mn	-760
	Al	-840
particules anodiques	Al ₂ CuMg	-910
	MgZn ₂	-960
	Al ₃ Mg ₂	-1150
	Mg ₂ Si	-1190
	Al ₈ Mg ₅	-1240

Tableau III.4 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques

Précipités intermétalliques cathodiques

Les nombreuses particules formées à base de fer (environ une sur deux) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Ce constituant est présent en faible quantité dans l'alliage, mais sa teneur peut augmenter lors de l'élaboration, lorsque le métal liquide est en contact avec les parois du moule, généralement en acier.

Dans les alliages aluminium-cuivre également, les particules à base de cuivre (Al_2Cu) précipitent aux joints de grains. Elles sont plus nobles que la matrice d'autant que leur croissance appauvrit localement l'alliage en cuivre.

Une attaque agressive de la matrice anodique se développe généralement autour de ces particules selon un processus de piqûration plus ou moins sévère.

Précipités intermétalliques anodiques

Dans les alliages à base de magnésium et/ou de silicium, dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités d' Al_3Mg_2 et de Mg_2Si sont plus corrodables que la matrice. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages des séries 5000 et 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques.

La corrosion autour des particules intermétalliques est considérée par certains auteurs comme un indicateur de la cinétique de corrosion dans les matériaux composites à renforts de carbone. Les profondeurs de piqûres, liées à la présence des particules, sont comparées dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés, pour en déduire la susceptibilité des matériaux à la corrosion en milieu chloruré. Par exemple, la corrosion se développe plus rapidement autour de particules intermétalliques contenant du fer, dans les alliages au cuivre (2124) et au silicium (357) (tableau I.5), et leur renforcement par des fibres de carbone modifie les profondeurs maximales de piqûres dans la matrice (tableau III.6). Les résultats ont été confirmés par des mesures de courant et de potentiel de corrosion. L'incorporation de renforts dans les alliages d'aluminium est ainsi responsable d'une dégradation accélérée des matériaux composites.

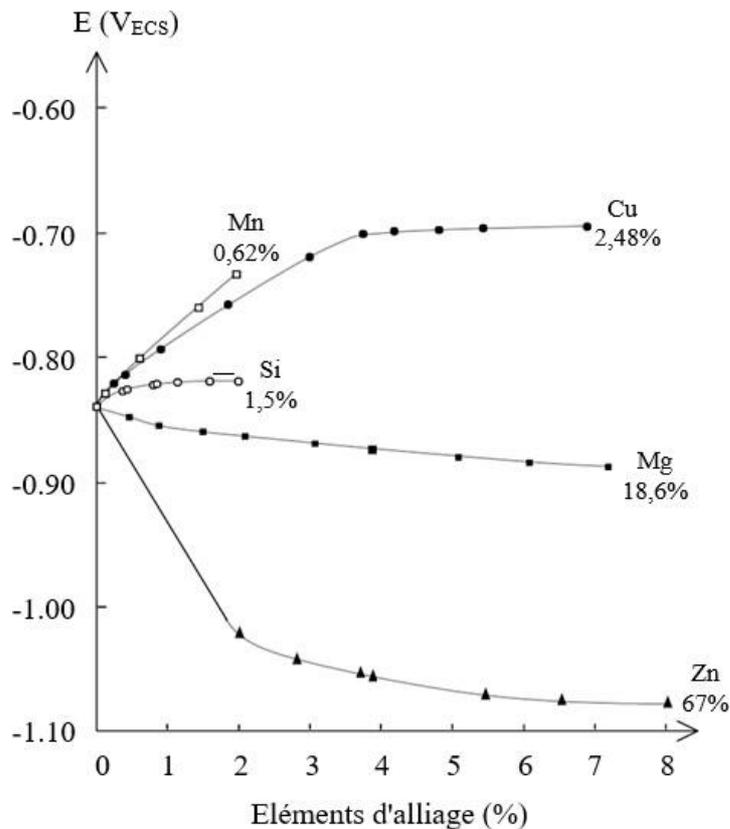
Alliage	Particule intermétallique et seconde phase	Première trace de corrosion à l'interface avec l'aluminium et commentaires	
2124	CuFeMnAl ₆	1 jour	Détachement des particules intermétalliques au bout de 3 semaines
	Al ₂ CuMg	3 jours	
357	FeSiAl ₅	< 1 jour	Evolution rapide de la corrosion
	Fe ₂ SiAl ₈	1 heure	
	Al ₈ Si ₆ Mg ₃ Fe	1 heure	
	Si	> 1 jour	

Tableau III.5 : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent Immersion des matériaux dans une solution à 0,5M NaCl

Matériau	357	C/357	2124	C/2124
Profondeur maximale de piqûres (µm)	45	300	35	50
Potentiel de corrosion (mV)	-995	-880	-1047	-958
Courant galvanique (µA)	-	465	-	320

Tableau III.6 : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés

L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique. Pour chacun, les principaux changements dans les valeurs de potentiels apparaissent surtout dans l'intervalle de pourcentage où l'élément est en solution solide dans l'aluminium (figure III.7).



Figure(III.7) : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction du pourcentage atomique d'éléments d'alliage

La mise en solution solide de certains éléments d'alliage peut avoir une influence positive sur la tenue à la corrosion d'un matériau composite à renforts de carbone.

Le cuivre, par exemple, augmente le potentiel de corrosion de l'aluminium. Jusqu'à 2,48% at., il est en solution solide ; ensuite, il précipite aux joints de grains sous forme de particules intermétalliques Al_2Cu . Tant que le cuivre est en solution solide, l'intensité du couplage galvanique entre l'alliage et le carbone est réduite, ce qui améliore la tenue à la corrosion des matériaux composites. A l'inverse, l'excès de cuivre conduit à une forte corrosion de la matrice, qui sera responsable de la dégradation du matériau.

Les alliages d'aluminium de la série 2000, fortement alliés en cuivre, ne pourront donc pas être utilisés pour élaborer des matériaux composites, sans application préalable d'un traitement

3.3.2. Influence des traitements thermiques

Peu d'études portent sur l'influence des traitements thermiques sur la tenue à la corrosion des matériaux composites à base d'alliages d'aluminium. La microstructure de la matrice apparaît pourtant comme un facteur prédominant des processus de corrosion, notamment de la piqûration.

L'addition de magnésium et de silicium à l'aluminium (série 6000), par exemple, induit la précipitation de Mg_2Si dans l'alliage. Des traitements thermiques peuvent modifier la répartition des éléments dans le métal et donc son comportement à la corrosion

- ✓ la mise en solution du magnésium, suivie d'une trempe de l'alliage 6063, diminue le potentiel de corrosion de l'alliage (figure III.7), ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion.
- ✓ le survieillissement précipite des particules intermétalliques Mg_2Si , ce qui diminue la corrosion généralisée au profit d'une corrosion localisée.

Traitement thermique	Alliage 6063		Alliage 6063/fibres de carbone	
	E_{CORR} mV _{ECS}	i_{CORR} $\mu A.cm^{-2}$	i_{GALV} $\mu A.cm^{-2}$	E_{GALV} mV _{ECS}
Sans	-798	0,37	-	-
Mise en solution/trempe	-751	15,1	250	-730
Surevenu	-766	41,1	350	-760

Tableau III.7 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063 (Al-Mg-Si). Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130. Mesures électrochimiques effectuées en solution

Les cinétiques de corrosion de la matrice 6063 et de corrosion galvanique avec le carbone augmentent avec l'importance des traitements thermiques appliquées à l'alliage

Cet exemple illustre l'intérêt de l'étude de la microstructure de la matrice, et des traitements thermiques qui la modifient, pour comprendre et améliorer le comportement à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone.

2.4. RENFORCEMENT DE L'ALUMINIUM ET CORROSION

L'incorporation de renforts de carbone dans l'aluminium modifie son comportement à la corrosion : ils créent de nouvelles interfaces dans le matériau, susceptibles de subir une corrosion galvanique, et ils perturbent la microstructure de la matrice, notamment la répartition des éléments d'alliages, qui sont majoritairement responsables des diverses formes de corrosion

Différents facteurs liés aux renforts peuvent intervenir dans la cinétique du processus de corrosion : la fraction volumique incorporée, leur morphologie et leur texture, leur arrangement dans le matériau et l'interface carbone/aluminium créée.

2.4.1. Fraction volumique de fibres

Augmenter la fraction volumique de fibres de carbone dans un alliage d'aluminium équivaut à augmenter la cinétique de corrosion du matériau composite. Des mesures de pertes de masse sur un matériau composite à matrice d'alliage 6061 (Al-Mg-Si), immergé dans une solution chlorurée, confirment ce constat. L'augmentation de la fraction volumique de renfort de carbone dans l'alliage se traduit par une augmentation du volume d'aluminium dissous (figure III.8).

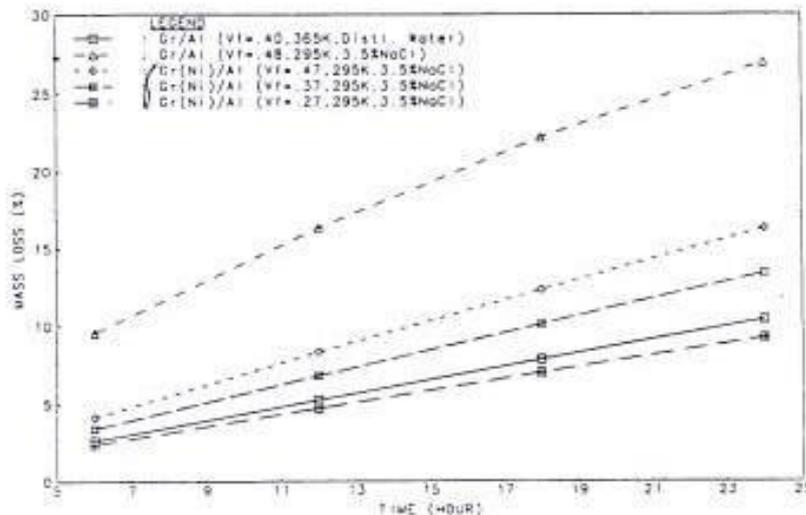


Figure (III.8) : Evolution de la perte de masse de matériaux

La corrosion galvanique est un phénomène surfacique, puisqu'elle impose un contact avec l'électrolyte des deux matériaux impliqués dans le processus électrochimique.

Les études théoriques proposent donc généralement une modélisation de la cinétique de corrosion galvanique en fonction de la densité surfacique de fibres. En supposant ensuite que les fibres sont réparties de manière homogène dans le matériau, la densité de courant de corrosion galvanique, c'est-à-dire la cinétique de corrosion galvanique, est généralisée au volume total de carbone introduit dans l'aluminium.

Ces études s'appuient ainsi sur le rapport initial de surfaces cathodique/anodique SC/SA pour déterminer la densité de courant de corrosion galvanique, mais ne prennent généralement pas en compte l'évolution de ce rapport lors de la dissolution de l'aluminium au contact des fibres (figure I.9). Or, la formation de la cavité à l'interface fibre/matrice déchausse la fibre, ce qui augmente la surface cathodique et vraisemblablement la surface anodique (figure III.10).

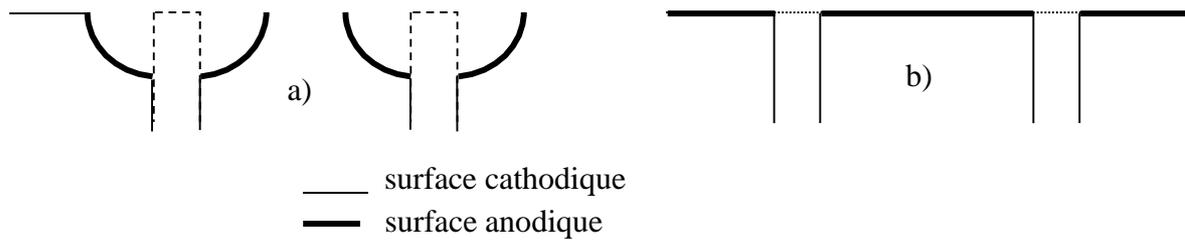


Figure (III.9) : Schémas illustrant l'évolution des surfaces anodique et cathodique :
a) dans un système réel et b) dans les modèles cinétiques proposés.

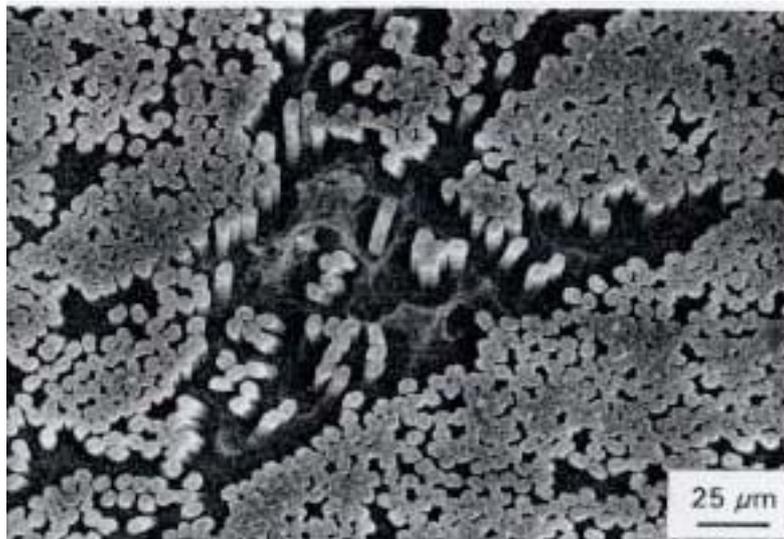


Figure (III.10) : Image M.E.B. illustrant la corrosion d'un matériau composite

Cependant, même si ces modèles sont développés avec des simplifications importantes, ils apportent des informations qualitatives intéressantes sur l'influence de la quantité de renforts introduits dans les alliages d'aluminium.

Hihara, par exemple, a relié la densité de courant de corrosion galvanique à la fraction volumique de renforts. Son modèle est basé sur la loi d'évolution de cette densité de courant en fonction du rapport des surfaces cathodique/anodique au potentiel de corrosion, largement étudiée par Mansfeld et al

$$i_A = \frac{S_C}{S_A} i_C$$

où i_A et i_C sont les densités de courant de corrosion anodique et cathodique et S_A et S_C sont les surfaces anodique et cathodique.

Cette relation est réécrite en terme de fraction volumique de renforts afin de pouvoir étudier l'évolution de la densité de courant galvanique en fonction du taux de renforts introduits. La loi (I.2) ainsi obtenue est tracée un assemblage d'alliage d'aluminium traité thermiquement et de fibres de carbone P100 (figure III.11):

$$i_{GALV} = i_{CORR}^F \frac{V_F}{1 - V_F}$$

où i_{GALV} est la densité de courant de corrosion galvanique, $F i_{CORR}$, la densité de courant de corrosion libre du renfort et V_F , la fraction volumique de renfort dans le matériau.

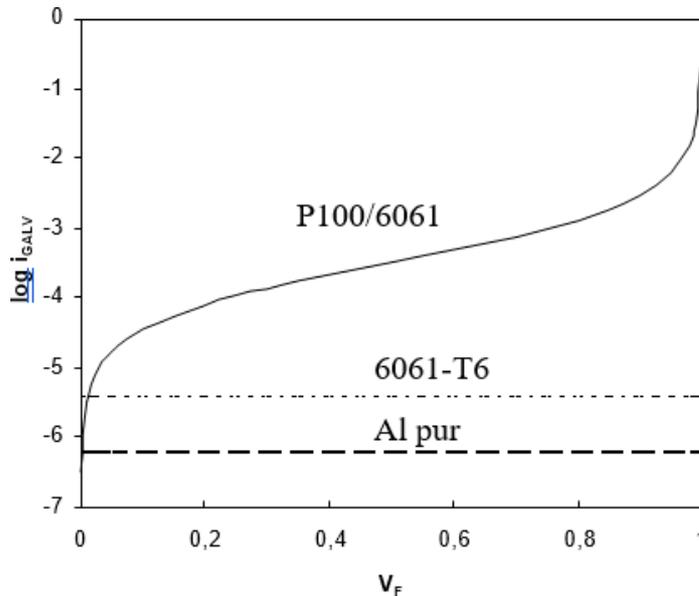


Figure I.11: Evolution du logarithme de i_{GALV} en fonction de V_F pour un matériau P100/6061, avec P100 $i_{CORR} = 320 \mu A.cm^{-2}$

L'incorporation de fibres de carbone dans un alliage 6061 se traduit par une augmentation de la densité de courant de corrosion galvanique. Le taux de renforts dans les matériaux composites industriels est en réalité compris entre 20 et 50%. Ce modèle permet ainsi de prévoir que la cinétique de corrosion galvanique augmente d'un facteur 4 entre ces deux valeurs de fraction volumique de fibres.

En revanche, ce modèle ne permet pas de conclure quant à la densité de fibre idéale en terme de tenue à la corrosion car elle ne présente pas de plateau de courant constant.

2.4.2. Morphologie et texture des renforts

La morphologie des renforts influe sur la cinétique de la corrosion galvanique car cette forme de corrosion se développe aux interfaces fibre/matrice.

Les fibres longues continues sont plus dommageables, en terme de cinétique de dégradation du matériau, que les fibres courtes ou les particules]. En effet, les fibres continues propagent la corrosion le long des interfaces fibre / matrice, induisant des cavités étendues jusque dans le matériau et des risques de rupture prématurée.

En revanche, les fibres courtes et les particules n'induisent que des cavités hémisphériques en surface du matériau et donc une dégradation superficielle, moins dommageable car elles ne propagent pas la corrosion au cœur du matériau

L'arrangement des atomes dans les fibres de carbone leur confère une texture particulière qui influe sur la cinétique de corrosion galvanique, de deux manières différentes.

Les atomes de carbone s'agencent entre eux en un empilement de plans de structure hexagonale Les atomes ne possèdent donc pas la même réactivité suivant leur orientation par rapport au milieu considéré (figure III.12).

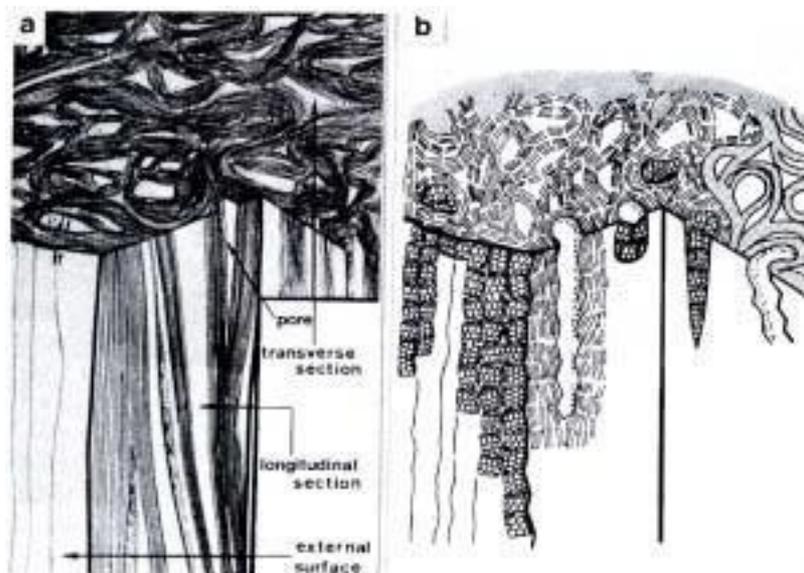


Figure (III.12) : Modèles de fibre de carbone

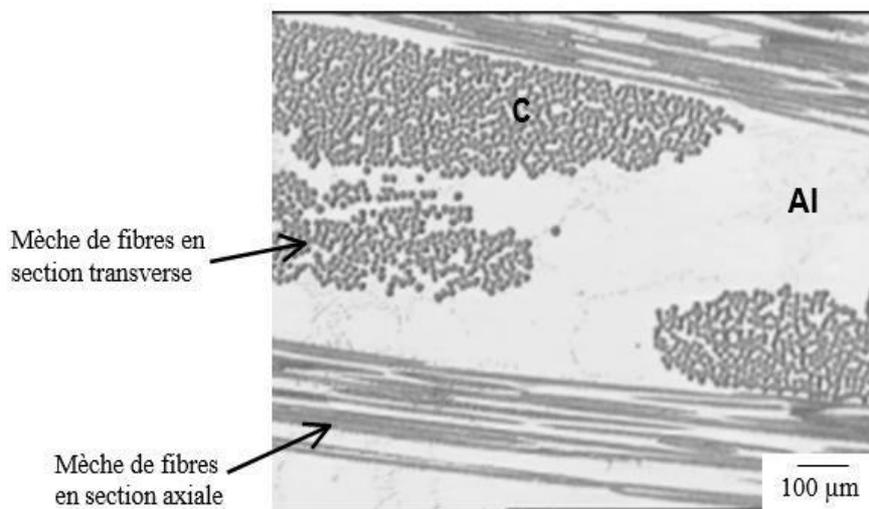
Ainsi lorsqu'une fibre de carbone est en contact avec l'électrolyte, l'orientation des plans de carbone exposés par rapport à la surface va modifier la cinétique de la réaction cathodique de réduction du dioxygène puisque les propriétés de chimisorption de la surface dépendent de la réactivité des atomes en présence

De plus, lors de l'élaboration par voie liquide d'un matériau composite à matrice d'aluminium, la réactivité des atomes de carbone va dépendre de l'alignement des plans

hexagonaux le long de l'axe de la fibre. Les défauts d'alignement induisent des atomes plus sensibles aux réactions chimiques avec le métal en fusion, formant alors des carbures d'aluminium hydrolysables

2.4.3. Arrangement des renforts

Sur une section de matériau composite carbone/aluminium exposée à l'électrolyte, l'arrangement des fibres n'est pas uniforme (figure III.13): elles sont généralement agencées sous forme de mèches, avec quelques fibres isolées dans la matrice dans leur voisinage. Le tissage de ces mèches impose le type de section de fibres exposées à la surface : sections transverse ou axiale.



Figure(III.13) : Les différents arrangements des fibres sur une section de matériau composite carbone/aluminium

Du fait de ces arrangements variables des fibres les unes par rapport aux autres, le rapport de surface cathodique / anodique varie localement, ainsi que la cinétique locale de corrosion galvanique dans le matériau.

Par exemple, ce rapport est très grand dans une mèche de fibres en section transverse, ce qui provoque une dissolution plus importante de la matrice d'aluminium à l'intérieur. Les cavités occluses formées dans les torons ne peuvent de plus se propager que le long de l'interface fibre/matrice, ce qui aggrave le processus de corrosion. Il en résulte une cinétique de corrosion galvanique plus élevée dans les mèches de fibres qu'autour de fibres isolées dans la matrice Ce résultat est en accord avec les prédictions théoriques

L'influence du tissage des renforts (1D, 2D) et de la section de fibre exposée à l'électrolyte (transverse, axiale) n'ont pas fait l'objet de publications dans la littérature. La réactivité du carbone n'est cependant pas la même selon la section de la fibre exposée, du fait

de l'orientation différente des plans de carbone Le comportement à la corrosion galvanique du couple carbone/aluminium devrait donc varier en fonction de ce paramètre.

2.4.4. L'interface fibre/matrice

Les propriétés de l'interface fibre/matrice dépendent en grande partie du mode d'élaboration du matériau composite. La force de la liaison entre les renforts et la matrice conditionne notamment ses propriétés mécaniques. La tenue à la corrosion des matériaux semble également influencée par la nature chimique de l'interface : des études électrochimiques ont en effet montré qu'aucune corrélation ne pouvait être établie entre le courant galvanique, mesuré entre deux électrodes de carbone et d'aluminium dans un circuit électrochimique, et l'évolution réelle de la corrosion du matériau Ceci implique que des facteurs autres que le couplage galvanique interviennent dans le processus de corrosion. La formation de carbure d'aluminium à l'interface fibre/matrice, le prétraitement des fibres avant élaboration et la rupture locale du film passif d'alumine à l'interface sont en effet susceptibles de modifier l'étape d'amorçage de la corrosion

a) *Interphase de carbure d'aluminium*

Une interphase de carbure d'aluminium Al_4C_3 se forme par réaction entre le carbone et l'aluminium liquide. L'importance de l'incompatibilité thermodynamique entre les deux constituants est fonction de la température d'élaboration du matériau composite : la réaction chimique est en effet exacerbée pour des températures élevées du métal liquide en contact avec les fibres. De ce fait, la formation de ce composé peut être contrôlée en maîtrisant les paramètres d'élaboration

Les carbures d'aluminium croissent par diffusion du carbone dans l'aluminium sous forme d'aiguilles prenant racine dans les fibres et de taille submicronique. Ils sont composés de petits grains qui peuvent coalescer, notamment dans le cas de deux fibres voisines dans une mèche de fibres

La perte des propriétés mécaniques (rigidité) du matériau composite, due à la dégradation des interfaces fibre/matrice, s'accompagne d'une diminution de la résistance à la corrosion du matériau. En effet, le carbure d'aluminium s'hydrolyse en milieu aqueux, créant des microcavités et des fissures aux interfaces (figure III.14). La réaction s'accompagne d'un dégagement de méthane gazeux, qui peut être utilisé comme marqueur de l'amorçage de la dégradation de l'interface fibre/matrice lors de l'immersion du matériau en solution aqueuse





Figure (III.14) : Piqûres en surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des aiguilles d'Al₄C₃

La dissolution des aiguilles de carbure d'aluminium aux interfaces fibre/matrice crée un chemin de propagation supplémentaire de la solution chlorurée dans le matériau et est donc un facteur aggravant de la corrosion localisée à ces interfaces

Le mode d'élaboration est donc une étape essentielle à maîtriser pour améliorer la tenue à la corrosion des matériaux composites carbone/aluminium. La formation de carbure d'aluminium peut en effet être réduite voire supprimée, en limitant le temps de contact entre les fibres de carbone et l'aluminium liquide, par l'application d'une forte pression pour forcer le mouillage du carbone par le métal (forgeage liquide ou squeeze-casting).

Cette technique d'élaboration présente également l'avantage de supprimer toutes les porosités susceptibles de se former à l'interface en forçant le mouillage de l'aluminium sur les fibres.

Les essais en immersion et mesures de potentiels de corrosion, effectués sur des matériaux composites à matrice d'alliage 357 (Al-Si-Mg) renforcée par des fibres de carbone ex-PAN, ont montré que les matériaux élaborés par forgeage liquide (40 MPa) présentent une meilleure résistance à la corrosion que les matériaux élaborés par voie liquide avec application d'une pression faible (5 MPa)

b) Prétraitement des fibres

Le mauvais mouillage entre le carbone et l'aluminium est un des problèmes principaux de l'élaboration des matériaux composites. Pour améliorer la mouillabilité du métal sur les fibres et également réduire la formation des carbures d'aluminium, un traitement préalable à l'infiltration de la préforme est appliqué sur les fibres.

Deux méthodes de modification des interfaces carbone / aluminium sont

principalement utilisées avant l'élaboration des matériaux composites : l'imprégnation de la préforme fibreuse par l'agent mouillant K_2ZrF_6 en solution aqueuse et le revêtement des fibres par du TiB_2 appliqué par dépôt chimique en phase vapeur

Ces deux traitements de surface des fibres introduisent des composés halogénés dans l'étape d'élaboration du matériau L'agent mouillant K_2ZrF_6 contient en effet du fluor et les réactifs et produits de la CVD contiennent du chlore ($TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, BCl_3 , $ZnCl_2$). Malgré le nettoyage de la préforme, des halogénures, et principalement les chlorures, ne sont pas éliminés de la surface des fibres.

Ces halogénures résiduels sont des facteurs aggravant de la corrosion. Les matériaux composites C/6061 ainsi traités ont en effet développé, dans un milieu aqueux non halogéné, une piqûration similaire à la piqûration observée sur des matériaux non traités, immergés dans un électrolyte chloruré

c) *Couche d'alumine*

L'aluminium est un métal extrêmement réactif qui se passive par formation d'un oxyde d'aluminium Al_2O_3 à sa surface. Cette couche protectrice l'isole de l'environnement et le protège des agressions extérieures.

La présence de particules intermétalliques et l'introduction de renforts fibreux dans les alliages rompent localement la continuité de ce film passif La formation d' Al_4C_3 aux interfaces fibre/matrice notamment modifie ses propriétés, le rendant plus susceptible à la rupture

Une dissolution active de l'aluminium se produit alors aux points de rupture, puisque le métal y est en contact direct avec l'électrolyte chloruré

Ce premier paragraphe a permis d'établir un état de l'art de la corrosion des matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone. Les processus électrochimiques et l'influence du milieu ont été identifiés ainsi que l'influence des éléments d'alliage de l'aluminium et des renforts sur la tenue à la corrosion.

Le paragraphe suivant présente les différentes techniques d'évaluation de la corrosion, et plus spécifiquement de la corrosion galvanique.

2.EVALUATION DE LA CORROSION GALVANIQUE

3.1. POTENTIELS DE CORROSION

Le potentiel standard d'électrode d'un couple rédox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion E_{CORR} ou potentiel mixte. Il varie selon le milieu dans lequel est immergé le matériau et est directement relié à sa vitesse de corrosion.

Les métaux ou matériaux susceptibles d'intervenir dans des couplages galvaniques sont listés dans des tables galvaniques, en fonction de leurs potentiels de corrosion dans un environnement choisi (tableau III.8). Ces mesures tiennent compte des paramètres cinétiques de la corrosion.

	Matériau protégé (cathodique ou plus noble)
	Platine
	Or
	Graphite
	Hastelloy C
	Acier inoxydable
	Titane
	Argent
	Inconel base 600
	Nickel
	Alliages de cuivre
	Etain
	Bronze
	Laiton
	Cuivre
	Plomb
	Fer
	Acier bas carbone
	Alliages d'aluminium, série 2000
	Cadmium
	Aluminium, série 1000
	Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
	Acier galvanisé
	Zinc
	Magnésium et alliages de magnésium
	Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

Tableau III.8: Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre, la cathode. Ces séries de potentiels permettent donc de déterminer quel matériau sera le plus actif dans un couple galvanique et dans un milieu donné. Ces tables doivent donc être élaborées pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions les plus proches des conditions d'utilisation réelle des matériaux. Les séries galvaniques publiées dans la littérature sont généralement construites à partir de mesures effectuées dans l'eau de mer, car elles sont applicables dans les autres eaux et les atmosphères non polluées.

La gravité de la corrosion galvanique ne peut cependant pas être prévue à partir des valeurs de potentiels des constituants du couple, qui ne traduisent que l'aspect électrochimique de la corrosion galvanique :

- ✓ d'une part, les potentiels sont affectés par des facteurs environnementaux (température, pH, concentration).
- ✓ d'autre part, le mélange intime des constituants au niveau microstructural, avec la formation d'interphase entre les matériaux (ex : Al_4C_3), et les produits de corrosion anodique et cathodique introduisent une cinétique importante ou des effets résistifs qui influent sur l'ampleur de la corrosion galvanique dans le matériau.

Ces effets ne sont pas pris en compte dans le classement des métaux ou des matériaux dans les séries galvaniques, ce qui limite l'aspect prédictif et peut conduire à des erreurs de choix des matériaux : par exemple, contrairement aux prévisions annoncées par la table, l'acier n'a pas toujours un comportement cathodique lorsqu'il est assemblé avec des alliages d'aluminium, dans différents milieux aqueux non pollués couplé avec un alliage 7075 dans de l'eau du robinet ou avec de l'aluminium pur dans de l'eau distillée, l'acier a en effet le rôle de l'anode et protège l'aluminium d'une dissolution.

3.2. PERTE DE MATIÈRE

La cinétique de corrosion galvanique des matériaux est liée au volume de matière formée ou perdue durant les réactions cathodiques et anodique, par la loi de Faraday .

$$I_{\text{CORR}} = \frac{n\rho F}{M} \frac{dV}{dt}$$

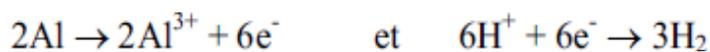
La densité de courant de corrosion est un paramètre de choix pour comparer la tenue à la corrosion des matériaux puisqu'elle ramène le courant à une unité de surface. Comme la vitesse de formation des produits est proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans la cellule électrochimique, la quantification des produits de corrosion permet d'estimer la cinétique de dégradation du matériau. De ce fait, des techniques de mesures expérimentales et des études théoriques sont mises en œuvre pour déterminer et prévoir cette vitesse de corrosion.

3.2.1. Mesures expérimentales de perte de matière

Deux techniques principales sont mises en œuvre :

- la mesure du volume de dihydrogène dégagé durant un essai en immersion,
- la perte de masse de l'échantillon.

Le dégagement de dihydrogène correspond à la réaction cathodique de réduction des protons H^+ . Il est directement proportionnel à la réaction de dissolution de l'aluminium en milieu désaéré : l'oxydation de deux atomes d'aluminium s'accompagne de la libération de six électrons, qui permettent la réduction de six protons en trois molécules de dihydrogène:



Cette mesure est cependant limitée aux couplages galvaniques contrôlés par la réaction de réduction des protons. En milieu aéré peu acide, la force motrice de la réaction galvanique est la réduction du dioxygène en ions hydroxydes, ce qui modifie la répartition des électrons issus de l'oxydation de l'aluminium. Une partie des électrons est en effet utilisée pour la formation d'ions OH^- qui précipitent ensuite en hydroxyde d'aluminium. Le dégagement de dihydrogène mesuré n'est plus alors représentatif de la cinétique de la corrosion galvanique.

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion: l'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation du volume de métal dissous lors de la réaction anodique, durant l'immersion. Cette technique est souvent

employée pour comparer les tenues à la corrosion des matériaux composites à celle des alliages matriciels non renforcés ou l'influence des éléments d'alliage de la matrice sur la corrosion des matériaux renforcés (figure III.15)

L'inconvénient de cette technique de mesure est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités d'hydroxyde d'aluminium accrochés à la surface. Un protocole de nettoyage à base d'acide orthophosphorique et de dioxyde de chrome est utilisable sur les alliages d'aluminium

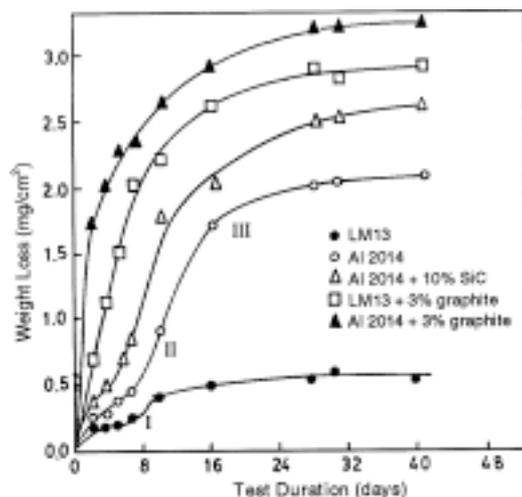
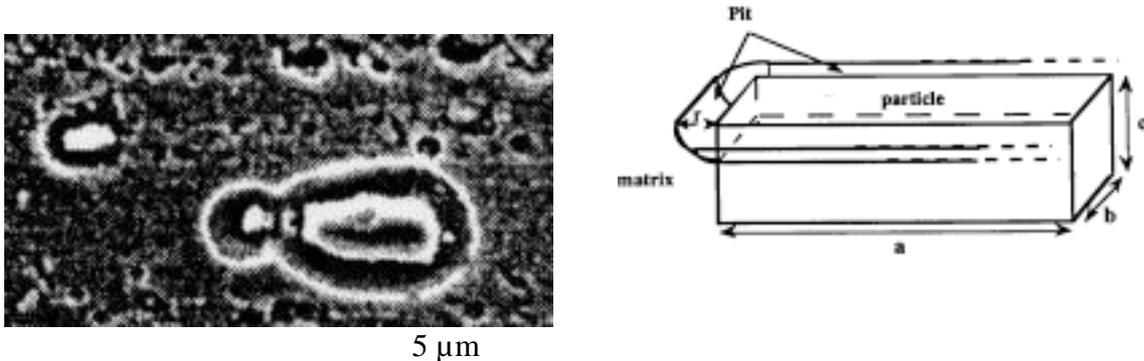


Figure (III.15) : Evolution de la perte de masse en fonction de la durée d'immersion

Les mesures expérimentales globales de perte de matière ne sont pas appropriées à la nature localisée du couplage galvanique. La dissolution de l'aluminium dans les matériaux composites prend la forme de cavités aux interfaces fibre/matrice. La profondeur de l'attaque, et donc la dégradation réelle du matériau, ne peut être déterminée par la mesure globale du volume de métal dissous, par exemple, puisque celle-ci ne rend pas compte du niveau de localisation de la corrosion. Cette méthode n'est donc pas prédictive pour la corrosion localisée.

3.2.2. Etude théorique de perte de matière

La connaissance de la morphologie de la corrosion localisée permet d'accéder à l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps. Le modèle proposé est un calcul semi-empirique à partir de l'évolution du rayon surfacique de la cavité formée au cours d'un essai d'immersion et de l'application de la loi de Faraday. Il a été appliqué à la piqûration d'un alliage pour modéliser la corrosion autour des particules intermétalliques (figure III.16) et le résultat du calcul a été corrélé par des mesures expérimentales.



Figure(III.16) : Image M.E.B et modélisation d'une cavité de corrosion autour d'une particule intermétallique Al₂Cu d'un alliage

3.3.MESURE DU COURANT GALVANIQUE

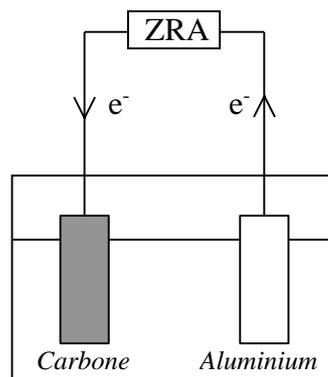
La densité de courant de corrosion galvanique est directement représentative de la cinétique de corrosion galvanique, puisqu'elle est une fonction du volume de métal dissous. Cette grandeur peut être calculée d'après des considérations théoriques ou mesurée entre les deux constituants d'un couple galvanique.

Les méthodes traditionnelles de mesures directes de courant impliquent nécessairement l'insertion d'au moins un appareil résistif entre les matériaux électriquement couplés, ce qui modifie les valeurs de courant obtenues et fausse les estimations de la vitesse de corrosion galvanique. Ces mesures de courant galvanique sont devenues valides avec le développement des ampèremètres de résistance interne nulle (ZRA). Bien que le premier appareil ait été développé leur utilisation n'a été généralisée que dans les

La mesure directe du courant de corrosion galvanique est de mise en œuvre simple (figure III.17) mais doit prendre en compte certaines limitations. D'autres formes de corrosion, telles que la piqûration ou la corrosion par crevasse, se développent en effet sur les électrodes en même temps que la corrosion galvanique, avec des périodes d'incubation souvent longues.

La durée des tests doit donc être suffisante pour prendre en compte ces effets: par exemple, les mesures de i_{GALV} pour un couple carbone/aluminium sont d'une durée d'environ 2 heures. De plus, cette pile électrique n'a pas un rendement de 100% du fait notamment de la résistance de l'électrolyte et de la distance entre les deux électrodes. La valeur mesurée peut donc être significativement inférieure à la vitesse réelle de corrosion galvanique, puisque les courants cathodiques sont appréciés en terme de potentiel mixte du couple galvanique.

En conséquence, des différences importantes peuvent être observées entre la vraie vitesse de corrosion calculée par perte de masse et celle obtenues par mesure directe du courant galvanique. Les mesures électrochimiques doivent donc être considérées avec prudence et corrélées avec des observations de l'évolution de la corrosion lors d'essai d'immersion.



Figure(III.17) : Mesure directe du courant galvanique par la technique ZRA.

3.4.COURBES DE POLARISATION

Une réaction électrochimique sur électrode est gouvernée par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Sur la représentation, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- le transport de masse de l'espèce électroactive ou de s produits de réaction

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (figure III.19). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

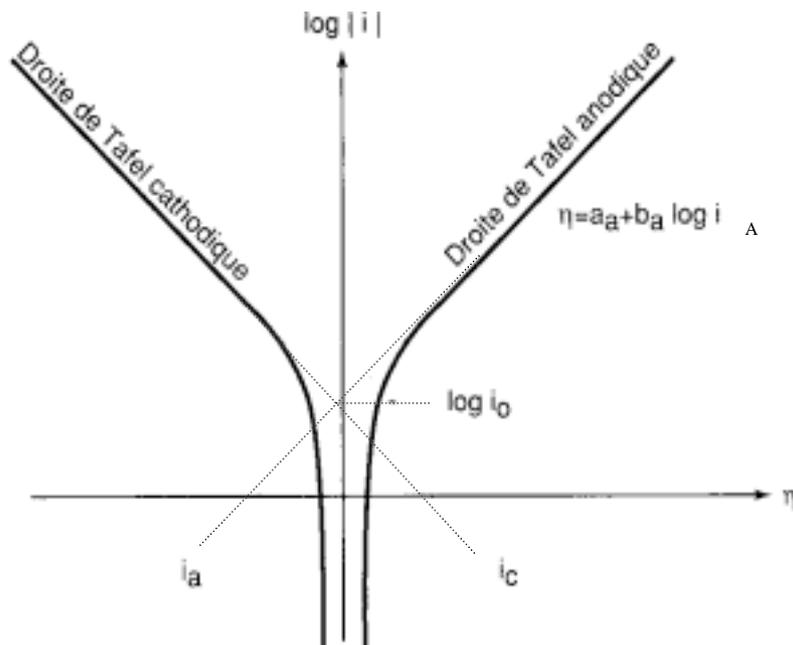


Figure III.18 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière

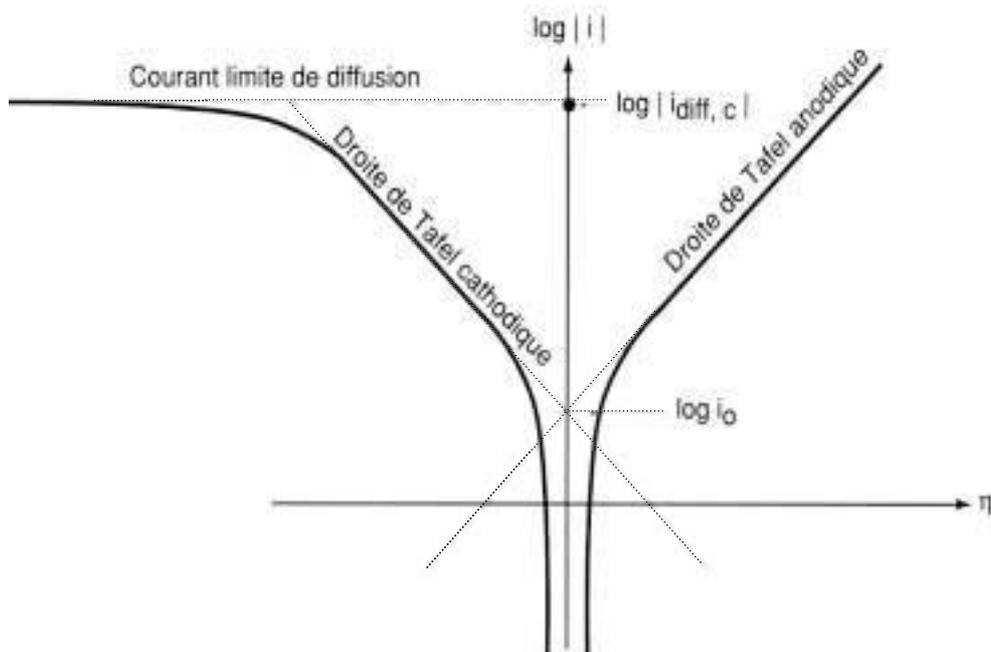


Figure III.19 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est

Si les courbes de polarisation sont un indicateur d'une partie du mécanisme électrochimique de la corrosion d'un matériau, elles permettent également d'évaluer la densité de corrosion galvanique des matériaux composites. La théorie du potentiel mixte consiste à superposer les branches cathodiques des renforts et les branches anodiques du métal pour en déduire le potentiel et la densité de courant de corrosion dite "galvanique" (figure III.20). Le couplage galvanique du carbone et de l'aluminium dans un même électrolyte modifie ainsi leur comportement électrochimique.

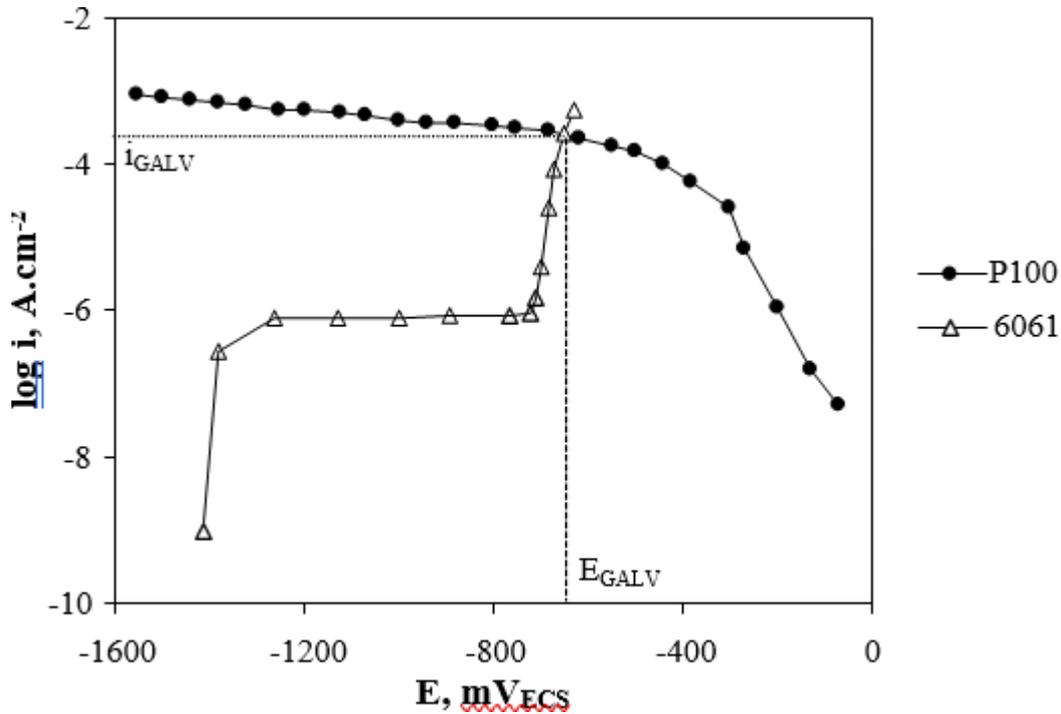


Figure (III.20) : Superposition de la branche anodique de l'aluminium et de la branche cathodique du carbone

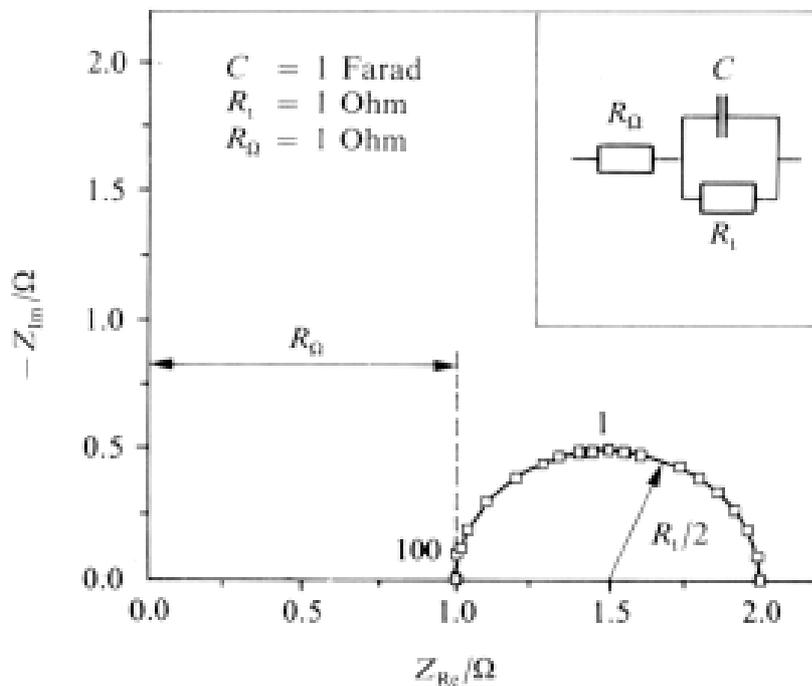
Les diagrammes de polarisation peuvent être tracés pour différents couples fibre / matrice métallique, afin de prédire la vitesse de dissolution du métal suivant la nature des constituants du matériau composite. Les courants galvaniques ainsi identifiés seront un des critères de choix des matériaux destinés à être assemblés

3.5.MESURES D'IMPEDANCE

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

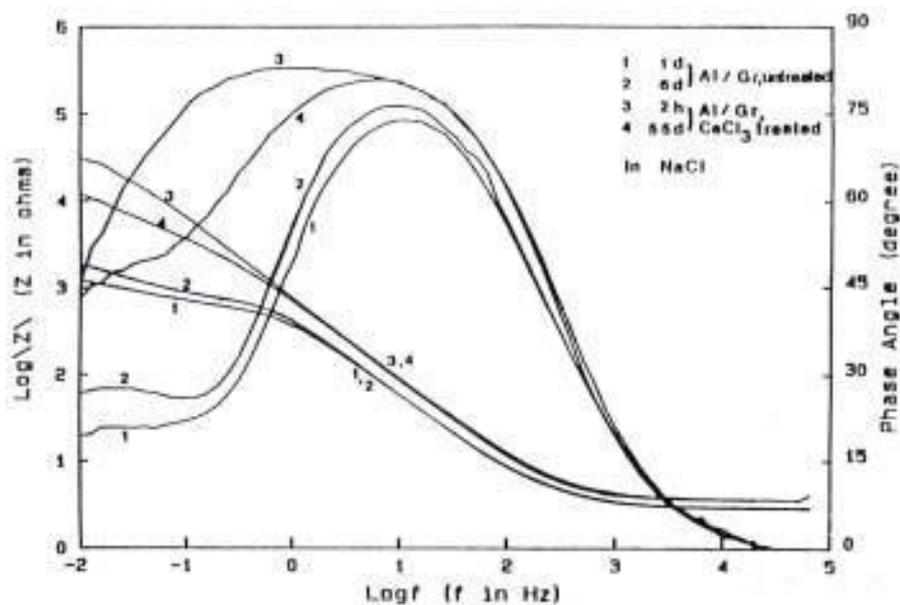
La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes et qui permettent de linéariser. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1 mHz et 100 kHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence. Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle(s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode (figure III.21). Pour les systèmes simples, la résistance de polarisation peut également être obtenue par lecture directe sur le diagramme.

Plus le résistance de transfert est élevée et plus la vitesse de corrosion du matériau sera faible ; ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple). Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenues d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus ré



Figure(III.21): Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution

Cette méthode de mesure a été utilisée pour déterminer l'influence de divers paramètres sur la tenue à la corrosion de matériaux composites à matrice d'aluminium. Les réponses en impédance diffèrent notamment selon la nature des fibres de carbone, laissant apparaître une corrosion plus importante pour des fibres à haute résistance comparées aux fibres haut module. L'efficacité de la protection des matériaux par traitement chimique au CeCl_3 (cf paragraphe suivant) a également été montrée par une étude de spectroscopie d'impédance. Les variations des caractéristiques des diagrammes de Bode (impédance – fréquence), tracés pour des matériaux composites traités et non traités, et à différents temps d'immersion en solution passivante, indiquent une augmentation de la résistance à la piqûration de la matrice pour les matériaux traités (figure III.22). Sans traitement chimique, la piqûration apparaît en effet dès le premier jour d'immersion du matériau composite en milieu chloruré, contre un à trois mois pour les matériaux immergés au préalable une semaine dans une solution à base de CeCl_3 .



Figure(III.22) : Diagramme de Bode de matériaux composites carbone/aluminium

3.6.ANALYSE CRITIQUE DE CES METHODES DE MESURE

La détermination du courant galvanique par les mesures de perte de matière, la technique ZRA, le tracé de courbes de polarisation ou la mesure d'impédance sont actuellement les principaux moyens permettant de comparer les vitesses potentielles de dégradation de différents matériaux couplés galvaniquement. Cependant, les courants mesurés par les méthodes électrochimiques ne reflètent pas la vitesse réelle de dissolution métallique dans les matériaux composites C/Al, d'autant que des différences importantes ont été constatées dans les valeurs du courant galvanique mesuré par les différentes méthodes

Les résultats des techniques électrochimiques et des mesures de quantité de matière, sont exploités avec la loi de Faraday (I.3) pour déterminer la cinétique de corrosion des matériaux composites C/Al. Cette loi relie le volume de matière corrodée au courant de corrosion i_{CORR} , mais elle ne peut être appliquée en toute rigueur que dans le cas d'une corrosion uniforme, pour pouvoir corrélérer cette vitesse de dissolution à une dégradation réelle du matériau (diminution d'épaisseur, par exemple). La corrosion localisée conduit en effet à une dégradation plus rapide des matériaux que la corrosion généralisée, à volume de matière dissoute équivalent.

Ces méthodes d'évaluation de la cinétique de corrosion ne donnent ensuite pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier notablement le comportement du matériau au voisinage de sa surface, ni sur le niveau de localisation de la corrosion. Les mesures électrochimiques (technique ZRA, courbes de polarisation), en particulier, ne prennent en compte ni l'architecture du matériau composite, notamment de la préforme, ni le couplage physico-chimique entre les constituants du matériau composite, comme la formation d'interphases lors de l'élaboration.

De manière générale, la comparaison des valeurs de courant galvanique obtenues par ces différentes méthodes est difficile à faire car les essais présentés dans la littérature diffèrent par la nature des matériaux étudiés, leur mode d'élaboration ou de préparation, la fraction volumique de renforts, ou bien tout simplement la nature de l'environnement choisi (température, salinité, ...). Toutefois, même dans des conditions expérimentales identiques, les valeurs de densité de courant galvanique varient suivant les méthodes de mesures employées. Le tableau I.9 présente les valeurs obtenues pour un alliage d'aluminium 6061 couplé à rapport de surface égal avec des fibres de carbone P100 (Thornel), les deux matériaux étant immergés dans une solution aqueuse à 0,5 M NaCl, à 30°C, durant 100 heures. Les valeurs de densité de courant sont issues de mesures directes de courant de corrosion sur un alliage d'aluminium 6061 renforcé par 50% de fibres P100, effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

Méthode de mesure		Potentiel mixte	ZRA	Composite
Courant de corrosion	<u>en milieu aéré</u>	350	200	100
$\mu\text{A.cm}^{-2}$	<u>en milieu désaéré</u>	0,4	3,2	4

Tableau III.9 : Densités de courant de corrosion galvanique, en milieux aéré et désaéré, obtenues par différentes techniques de mesures

Les cinétiques de corrosion mesurées varient donc d'un facteur 10 en milieu désaéré et d'un facteur 3 en milieu aéré. Une nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire, en complément de ces techniques électrochimiques, notamment pour étudier la corrosion localisée des matériaux composites carbone/aluminium.

4. PROTECTION DES MATERIAUX COMPOSITES C/Al DE LA CORROSION

4.1. UNE NOUVELLE VOIE : LE REVETEMENT SUR LES FIBRES

Les techniques usuelles de protection des matériaux métalliques contre la corrosion ont montré une efficacité relativement courte dans le temps lorsqu'elles sont appliquées sur les matériaux composites à matrice d'aluminium, d'autant qu'elles nécessitent une surveillance constante. Des modifications du milieu d'utilisation ont également été proposées, lorsque celui-ci est en circuit fermé, mais ils ne sont pas adaptables aux milieux infinis comme l'océan et l'atmosphère.

De nouvelles voies de protection des matériaux composites doivent donc être envisagées, telles que le dépôt d'une interphase entre les fibres de carbone et la matrice d'aluminium.

4.1.1. Influence d'un dépôt d'interphase sur la corrosion galvanique

La corrosion galvanique se développe dans les matériaux composites C/Al, lorsqu'ils sont immergés dans un électrolyte conducteur, du fait du contact électrique entre les deux matériaux. Le mécanisme électrochimique fait intervenir la réduction du dioxygène sur les fibres de carbone et l'oxydation de l'aluminium.

Deux actions peuvent donc être menées pour réduire ou supprimer la corrosion galvanique :

- annihiler la réduction du dioxygène sur le constituant cathodique,
- modifier le contact électrique entre les constituants du matériau.

4.1.2. Revêtements envisagés et techniques de dépôt

Divers types de revêtements ont été déposés sur les fibres de carbone. Certains de ces renforts revêtus ont été introduits dans une matrice d'aluminium, afin d'étudier les propriétés mécaniques ou la tenue à l'environnement des matériaux composites ainsi obtenus.

Les revêtements susceptibles d'agir sur la corrosion galvanique, par un des mécanismes proposés, ne font pas partie d'une classe de matériau particulière : des métaux, des céramiques et des oxydes ont en effet été envisagés. Le tableau III.10 récapitule les matériaux d'interphase potentiels, leur résistivité et les techniques de dépôt.

Revêtement	Résistivité ($\Omega.cm$)	Etude de corrosion	Techniques de dépôt	
Métal	Ni	7.10^{-6}	X	électrochimique, électrolytique, cémentation chimique
	Cu	$1,7.10^{-6}$	X	
	Ag	$1,8.10^{-6}$		
Céramique	SiC	10^5	X	CVD, CVD réactive, CVD pulsée CVD activée thermiquement CVD du titane CVD CVD
	pyC	10^{-4}	X	
	TiC	$2,2.10^{-4}$		
	B ₄ C	1		
	TiN	$2,5.10^{-5}$		
Oxyde	SiO ₂	10^{10}	X	Traitement NaO-(SiO ₂) _x Sol-gel
	Al ₂ O ₃	10^{14}		
	TiO ₂	10^{15}		

Tableau III.10: Résistivité et modes de dépôts des revêtements sur fibre envisagés

a) Les métaux

Le dépôt d'un métal à l'interface carbone/aluminium ne permet pas de découpler électriquement les fibres et la matrice, ni d'empêcher la réduction du dioxygène sur les fibres. Cependant, un couple aluminium/revêtement métallique est moins dommageable en terme de corrosion galvanique que le couple carbone/aluminium (cf série galvanique, tableau III.8). Les revêtements métalliques sur fibres de carbone, tels que le cuivre et le nickel, ont été initialement déposés pour deux raisons liées à la physico-chimie du matériau composite et à son mode d'élaboration:

- réduire la formation du carbure d'aluminium Al₄C₃ entre le carbone et l'aluminium, qui est à l'origine d'une dégradation importante de l'interface fibre/matrice et donc un facteur aggravant de la corrosion .
- augmenter la mouillabilité du carbone par l'aluminium.

Les dépôts de nickel et de cuivre de faible épaisseur (100-200 nm) réagissent avec l'aluminium et n'empêchent pas la formation de la couche de carbure d'aluminium. Leur rôle de barrière de corrosion n'est donc pas assuré, d'autant que les particules intermétalliques qui en sont issues forment de nouveaux couples galvaniques et sont la cause d'une dissolution anodique supplémentaire à l'interface fibre / matrice.

Les courbes de polarisation cathodique des renforts revêtus indiquent un comportement similaire à celui des renforts non revêtus. De plus, les mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique), effectuées sur des matériaux composites à matrice d'aluminium pur renforcée par des fibres de carbone revêtues de nickel ou de cuivre,

indiquent des densités de courant de corrosion identiques à celle mesurée sur des matériaux sans revêtement interfacial (tableau III.11) :

Matériau	Perte de masse (%) après 24 heures d'immersion
C/Al	27
C/Ni/Al	16

Tableau III.11 : Densités de courant de corrosion de matériaux composites renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de nickel ou de cuivre de faible épaisseur, et immergés en solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Les dépôts plus épais (> 500 nm) restent intègres lors de l'élaboration par squeeze-casting et empêche totalement la dégradation chimique des fibres par l'aluminium. L'évolution de la corrosion a été mesurée par perte de masse : pour un matériau composite avec un dépôt d'interphase, elle est légèrement inférieure à celle mesurée sur un matériau composite sans revêtement interfacial.

Matériau	Perte de masse (%) après 24 heures d'immersion
C/Al	27
C/Ni/Al	16

Tableau III.12 : Perte de masse de matériaux composites

D'autres métaux ont été appliqués sur des fibres de carbone, tels que l'argent ou le titane généralement pour améliorer la mouillabilité des fibres par l'aluminium, mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

b) Les céramiques

L'application de revêtements céramiques sur les fibres de carbone a pour objectif premier d'empêcher la dégradation chimique des fibres par l'aluminium liquide lors de l'élaboration des matériaux composites et d'augmenter la mouillabilité des renforts. Le carbure de silicium SiC, le carbone pyrolytique pyC, le carbure de bore B₄C, le carbure de titane TiC et le nitrure de titane TiN ont notamment montré leur efficacité en tant que barrière de diffusion et/ou agent mouillant.

Le carbone pyrolytique ne permet pas de réduire la formation du carbure d'aluminium lors de l'élaboration du matériau, par rapport à un matériau non protégé. Cependant, la fibre n'est pas dégradée car le métal en fusion ne réagit qu'avec le revêtement de pyC. Le carbure de silicium SiC, pour sa part, inhibe totalement la réaction de formation d'Al₄C₃, si le revêtement est appliqué uniformément et sans défauts autour des fibres et l'aluminium allié au silicium.

Les céramiques et notamment le carbure de silicium en interphase peuvent réduire partiellement la corrosion galvanique en raison de leur résistivité. La tenue en corrosion de matériaux composites carbone/aluminium avec revêtements interfaciaux de pyC et SiC a été évaluée lors de leur immersion dans un milieu aqueux chloruré. Les cinétiques de corrosion des matériaux ont été mesurées par des tests potentiodynamiques (tableau I.13).

Matériau	i_{CORR} ($\mu A.cm^{-2}$)
C/Al	$20,3 \pm 9,6$
C/pyC/Al	$100,4 \pm 1,1$
C/SiC/Al	$7,1 \pm 3,9$

Tableau III.13: Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de SiC ou de pyC

Le revêtement de carbone pyrolytique sur les fibres de carbone augmente donc considérablement la cinétique de corrosion des matériaux composites carbone/aluminium. La réactivité du pyC est plus importante que celle du carbone constituant les fibres, dans ce cas. Le choix d'autres précurseurs pour le dépôt de pyC pourrait modifier l'état de surface du revêtement et le rendre moins réactif vis-à-vis de l'aluminium.

Le carbure de silicium agit en revanche comme un semi-isolant entre le carbone et l'aluminium; la résistivité de ce semi-conducteur et son aptitude à empêcher la dégradation chimique des fibres permettent en effet de réduire la cinétique de corrosion du matériau composite carbone/aluminium. L'intégrité du revêtement céramique de SiC est cependant une condition sine qua non pour observer une réduction de la cinétique de corrosion des matériaux.

D'autres céramiques ont été appliquées sur des fibres de carbone, tels que le carbure et le nitrure de titane ou le silicium, généralement pour améliorer la mouillabilité des fibres par l'aluminium, mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

c) Les oxydes

Les oxydes sont les meilleurs revêtements envisageables en tant que barrière de corrosion galvanique puisque ce sont des isolants électriques. Leur résistivité élevée ($>10^{10} \text{ } \Omega.cm$) induit un découplage électrique important entre les fibres et la matrice, si le revêtement est appliqué uniformément et sans défauts sur les fibres. De plus, les oxydes sont des inhibiteurs de la réaction cathodique de réduction du dioxygène : la courbe de polarisation cathodique d'une fibre de carbone revêtue de SiO₂ indique une cinétique de réduction très inférieure à celle des fibres non revêtues

Matériau	i_{CORR} ($\mu A.cm^{-2}$)
C/Al	$1,5 \pm 0,4$
C/SiO ₂ /Al	$0,13 \pm 0,07$

Tableau III.14: Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues ou non de SiO₂, et immergés en solution aqueuse à 0,5M NaCl.

Tableau III.14 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues ou non de SiO₂, et immergés en solution aqueuse à 0,5M NaCl.

Cette diminution de la cinétique de réduction du dioxygène est due aux propriétés électrochimiques de la silice à l'interface fibre / matrice. L'énergie d'activation de la réaction sur les renforts revêtus est inférieure à celle des renforts non revêtus, ce qui diminue la densité de courant d'échange et le courant de diffusion limite de la réaction . De plus, la silice peut être déposée uniformément et sans défauts sur les fibres de carbone, par traitement au silicate de sodium, et assure un bon mouillage des renforts par l'aluminium.

D'autres oxydes ont été appliqués sur des fibres de carbone, tels que TiO₂ et Al₂O₃ , mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

CONCLUSION

Cet état de l'art de la tenue à la corrosion des matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone permet d'orienter ce travail de thèse vers différentes études :

Les techniques de mesures usuellement utilisées pour évaluer la tenue à la corrosion des matériaux, et notamment des alliages d'aluminium, ne sont pas indiquées pour déterminer le niveau de localisation de la corrosion galvanique et la morphologie des cavités formées à l'interface fibre/matrice des matériaux composites. Une nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire pour analyser les évolutions locales de la corrosion et accéder aux mécanismes de dégradation de ces matériaux.

L'influence de la microstructure du matériau composite sur sa tenue à la corrosion doit être approfondie, en terme de texture, de fraction volumique et d'arrangement des renforts, mais aussi d'après la nature des éléments d'alliages de la matrice. Les constituants les plus adaptés à l'élaboration d'un matériau composite ayant de bonnes résistances mécaniques et à la corrosion doivent être déterminés.

Le mode de protection le plus approprié à une application aéronautique est le dépôt d'une interphase sur les fibres de carbone. Le choix de ce matériau et de la technique de dépôt devra être étudié.