

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, ANNABA.



جامعة باجي مختار - عنابة

ANNEE 2013

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de métallurgie et génie des matériaux

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

***Elaboration et caractérisation électrochimique des
alliages d'aluminium de fonderie (solution aqueuse à
3.2%NaCl)***

Option

Fonderie

Par

Mr. RAMOUL Chems Eddine

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Mr. Nasser Eddine BELIARDOUH M.C. U.ANNABA

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:	Mr. Ali HADJI	Pr. U.ANNABA
EXAMINATEURS :	Mme. Sihem ABDERRAHMANE	Pr. U.ANNABA
	Mr. Omar ASSALA	M.C. U.ANNABA

Remerciements

En premier, je remercie Allah pour m'avoir donné la patience et le courage durant ces années de mémoire.

*Ce mémoire concrétise trois années de thèse effectuée au département métallurgie et génie des matériaux à Annaba. Je remercie particulièrement monsieur **BELIARDOUH Nasser Eddine** docteur, au département de métallurgie et génie des matériaux, université de Annaba, qui a assuré l'encadrement de ma thèse au quotidien. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité.*

*J'exprime également ma gratitude et mon profond respect à l'égard du monsieur **HADJI Ali** Professeur, au département de métallurgie et génie des matériaux à l'université de Annaba., de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.*

*Je remercie très chaleureusement, Madame **ABDEERAHMANE Sihem**, professeur à l'Université d'Annaba, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire, et de faire partie du jury.*

*Je remercie par ailleurs aussi, Monsieur **ASSALA Omar**, professeur à l'Université d'Annaba, de faire partie du jury.*

Je remercie également mes collègues de laboratoire d'ingénierie des surfaces.

Je remercie chaleureusement Mesdames : Ouchenane Sihem et Sedik, Amel , Mademoiselle : Gharbi Amel pour leur aide.

Je tiens également à remercier toute l'équipe de l'atelier de fonderie d'aluminium de Constantine.

Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire à

Ma Mère qui m'a soutenu toute ma vie

RESUME

La corrosion des métaux et alliages de métaux, dans les milieux industriels constitue un des principaux facteurs limitant la durée de vie, occasionnant de nombreux frais de remplacement ainsi que des pertes de productivité. Pour une sélection judicieuse des matériaux dans les milieux particulièrement agressifs, on doit souvent recourir à des essais normalisés effectués en laboratoire et/ou en usine.

Notre travail décrit l'étude du comportement à la corrosion des alliages d'aluminium de fonderie AlMg5Si élaboré de manière particulière par fusion et de l'alliage AlSi7Mg0,3 tiré à partir d'une pièce de moteur automobile. Le milieu agressif est une solution aqueuse à 3,2% de NaCl. L'étude a été menée par des mesures potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de voltamétrie cyclique,

Les résultats montrent

- L'augmentation de la température conduit à une diminution des résistances de polarisation pour les alliages d'étude .
- L'alliage AlMg5Si (élaboré) présente une résistance à la corrosion supérieure à celle obtenue pour l'alliage AlSi7Mg0,3

Mots clés : Alliage d'aluminium de fonderie (AlMg5Si et AlSi7Mg0,3); Corrosion ; Electrochimie

ABSTRAT

Corrosion of metals and alloys in industrial environments is one of the main factors limiting the lifetime of causing widespread replacement costs and lost productivity. For a judicious selection of materials in particularly aggressive environments, it must often rely on standardized tests conducted in the laboratory and / or factory.

Our work describes the study of the corrosion behavior of aluminum foundry developed Al-Mg and Al-Si alloys industry in a 3.2% NaCl solution, The study was conducted by potentiodynamic measurements electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry,

The results show

- The increase in temperature leads to a reduction in bias resistors for the types of alloys.
- The alloy AlMg5Si (developed) has a corrosion resistance greater than that obtained for the alloy AlSi7Mg0,3

Key words: Aluminum casting alloys (AlMg5Si and AlSi7Mg0,3); Corrosion ; Electrochemistry

ملخص

التآكل في البيئات الصناعية هي واحدة من العوامل الرئيسية التي تحد من مدى الحياة من المواد، مما تسبب في العديد من تكاليف الاستبدال وفقدان الإنتاجية لاختيار حكيم من المواد في بيئات عدوانية خاصة، فإنه يجب غالباً ما تعتمد على الاختبارات الموحدة التي أجريت في المختبر / أو المصنع .

يصف عملنا دراسة سلوك تآكل سبائك الألمونيوم $AlSi7Mg0,3$ و $AlMg5Si$ وضعت في محلول كلوريد الصوديوم 3.2٪، وقد أجريت الدراسة من قبل القياسات عند جهد الطيفي دوري الكهروكيميائية مقاومة فولتامبيري دوري.

تظهر النتائج

- الزيادة في درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض في المقاومات التحيز لأنواع من السبائك.
- سبيكة $AlMg5Si$ هي أكثر مقاومة للتآكل في وسط مائي مع 3.2٪ كلوريد الصوديوم مقارنة مع سبيكة $AlSi7Mg0,3$

الكلمات الأساسية: سبيكة الألمنيوم ($AlSi7Mg0,3$ و $AlMg5Si$), تاكل, كيمياء كهربائية

SOMMAIRE

Titre	Page
INTRODUCTION.....	01
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	02
I.1. Les alliages d'aluminium de fonderie	02
I.1.1. L'Aluminium pur.....	02
I.1.2. Structure des alliages d'aluminium de fonderie	03
I.1.3. Les impuretés et leur influence	07
I.1.4. Applications des alliages de fonderie.....	10
I.1.5. Traitements thermiques des alliages de fonderie.....	11
I.1.6. Nomenclature & désignations	12
I.1.7. Cas particulier des Alliages Al-Si	15
I.1.8. Cas particulier des alliages Al-Mg	18
I.2. Corrosion d'aluminium et ses alliages	20
I.2.1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium	20
I.2.2. Potentiel de dissolution de l'aluminium et ses alliages	21
I.2.3. Diagramme potentiel - pH (Pourbaix).....	23
I.2.4. Comportement électrochimique d'aluminium	25
I.2.5. L'aluminium métal passif	25
I.2.5.1. Structure du film d'oxyde naturel	25
I.2.5.2. Influence des éléments d'alliage et addition	26
I.2.5.3. Variétés allotropiques	27
I.2.5.4. Passivation de l'aluminium et le PH	27
I.2.6. Type de corrosions électrochimique de l'aluminium	28
I.2.6.1. Corrosion généralisée ou uniforme	28
I.2.6.2. Corrosion localisée	29
I.2.6.3. Corrosions structurales	33
I.2.6.4. Corrosion galvanique.....	36
I.2.7. Prévention de la corrosion des alliages a base d'aluminium.....	43
I.2.8. Conclusion.....	44

II. METHODES EXPERIMENTALES.....	46
II.1. Elaboration des Alliages d'aluminium de fonderie... ..	46
II.1.1 .L'alliage AlMg5Si (AC-51400).....	46
II.1.2. L'alliage AlSi7Mg0,3 Industriel (AC-41200).....	48
II.2. Microstructure.....	49
II.3. Essai de dureté.....	50
II. 4.Techniques de caractérisation électrochimique.....	53
II. 4.1. Cellules électrochimiques.....	53
II.4.2. Les électrodes	53
II.4.3. Solution corrosive	54
II.4.4. Dispositif de mesure	54
II.4.5. Méthodes d'études	55
II. 4. 5.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion	55
II. 4.5.2. Tracés des courbes de polarisation intensité-potentiel.....	58
II. 4.5.3. Les droites de Tafel.....	59
II. 4.5.4. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps.....	63
II.4.5.5 Voltamétrie cyclique	64
II. 4. 5.6. Mesures d'impédance électrochimique.....	65
III. RESULTATS ET DISCUSSION.....	70
III.1. Microstructure des alliages étudiés.....	70
III.2. Essai de dureté	71
III.3. Caractérisation électrochimique.....	71
III.3.2. Spectroscopie d'impédances électrochimiques	72
III.3.3. Voltamétrie cyclique	76
III.3.4. Influence des différents paramètres sur le comportement électrochimique des alliages.....	77
III.3.4.1. Influence du temps d'immersion.....	77
III.3.4.2. Influence de la vitesse de balayage	83
III.3.4.3. Influence de la température	87
IV.CONCLUSION	93
BIBLIOGRAPHIE	94

INTRODUCTION

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2% Na Cl)

La quantité de pièces coulées en alliage à base d'aluminium ne cesse d'augmenter. En effet la production industrielle d'aluminium ne débute qu'à la fin du XIXe siècle. Considéré au départ comme un métal semiprécieux, l'aluminium a vu sa production dépasser celle des autres métaux non-ferreux. La présence de l'aluminium se manifeste dans tous les secteurs de l'activité économique. La production d'aluminium primaire a été multipliée par plus de 30 depuis la fin de la deuxième guerre mondiale et dépasse aujourd'hui les 33 millions de tonnes par an. C'est le métal le plus utilisé après le fer. Employé surtout pour son gain de poids, sa bonne conductibilité électrique ou thermique, sa résistance à la corrosion. Combiné avec d'autres éléments, il offre des propriétés mécaniques intéressantes et rivalise avec les alliages ferreux. Le principal processus de corrosion qui se développe sur la surface des alliages d'aluminium au contact d'une solution aqueuse, est la corrosion localisée. La présence des éléments d'alliage dans la microstructure de ces alliages, sous forme de particules intermétalliques insolubles, ou d'éléments simples, mène à la formation de piles électrochimiques locales entre elles et la matrice d'aluminium. Ceci donne lieu à une forte attaque localisée par piqûre en présence d'agents agressifs tels que les ions chlorure. Le mécanisme de la corrosion localisée par piqûres a été étudié de manière approfondie et plusieurs hypothèses ont été énoncées à ce sujet. Ce qui est évident, est que le processus de piqûration, englobe plusieurs étapes, parmi lesquelles, l'adsorption des chlorures sur la surface extérieure du film d'oxyde est la plus importante. Elle est considérée comme étant, l'étape la plus déterminante du phénomène de corrosion. La corrosion par piqûre des alliages d'aluminium est un processus très complexe, qui peut être influencé par divers facteurs, tels que le type d'ion agressif et sa concentration, le pH du milieu, la température ou les caractéristiques structurales du film d'oxyde passif.

Notre travail s'inscrit dans ce contexte d'idées, et vise l'étude du comportement à la corrosion des alliages d'aluminium de fonderie (AlSi7Mg0,3 et AlMg5Si) dans un milieu aqueux de 3,2%NaCl.

Dans ce mémoire, constituée de trois chapitres, les matériaux d'étude sont des alliages d'aluminium de la famille Al-Si et la famille Al-Mg ayant d'importantes applications dans divers industries.

- Le premier présente une étude bibliographique sur
Les alliages d'aluminium de fonderie et leur application.
La corrosion des alliages d'aluminium
Les méthodes de prévention de la corrosion
- Le deuxième chapitre concerne les matériaux et techniques d'analyses et de caractérisations employées au cours de nos investigations
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus discutés en tenant compte des diagrammes d'équilibre.

Enfin, une conclusion générale pour résumer la totalité de nos travaux.

I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2%Na Cl)

Dans ce chapitre on s'intéresse en particulier à l'évolution des propriétés des alliages d'aluminium de fonderie en fonction de divers paramètres microstructuraux et les formes de corrosion des alliages d'aluminium.

I.1. Les alliages d'aluminium de fonderie

L'aluminium pur ne présente que peu d'intérêt, car ses propriétés physico-chimiques sont médiocres. Ses alliages, eux, sont des matériaux de choix dans des secteurs comme l'aéronautique et l'automobile.

1.1 L'Aluminium pur

L'aluminium pur possède une structure cristalline cubique à face centrée (CFC

- paramètre de maille : 0.405 nm à 298K.
- masse volumique à 25°C : 2698.7 kg/m³
- point de fusion : 660°C.
- coefficient de dilatation moyen entre 20 et 300°C : $2.55.10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
- retrait volumique : 5.6% en cours de solidification
- capacité thermique massique à 20°C : $c = 950 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- conductivité thermique à 20°C : $\lambda = 217.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- résistivité électrique à 20°C : $p = 2.63\mu\text{Q cm}$.

Les valeurs suivantes sont issues de [1] et [2].

Quelques propriétés mécaniques sont représentées dans le tableau 1.1

Tableau. I.1 – *Propriétés mécaniques de l'aluminium pur à température ambiante* [3]

Module d'élasticité E, (MPa)	Résistance à la rupture (MPa)	limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ (MPa)	Allongement A (%)
68 000	80 à 100	30 à 40	25 à 30

1.2 .Structure des alliages d'aluminium de fonderie

Cette structure comprend des solutions solides sous forme de dendrites (hypoeutectiques), des eutectiques plus ou moins complexes (binaires, ternaires) et des constituants intermétalliques.

Dans le système Al-Si, les cristaux solides d'aluminium se forment sur les parois du moule (plus froides que le cœur) et croissent vers l'intérieur. Leur composition en Si est inférieure à celle du liquide qui les entoure car la solubilité de Si dans Al décroît avec la température. Donc, le silicium est rejeté à la surface des cristaux en cours de croissance et abaisse la température de solidification du liquide à cet endroit par effet cryoscopique (dit surfusion). Ceci ralentit la solidification car plus de chaleur doit être évacuée pour solidifier le liquide de cette couche. Mais si un germe du cristal en croissance parvient à traverser cette couche de liquide en surfusion, il se retrouve dans un milieu non enrichi en silicium et peut se solidifier, ce qui est thermodynamiquement favorable. Cette protubérance est instable et croît rapidement, ce qui explique que les cristaux d'aluminium se développent non pas sous forme de sphères ou d'aiguilles mais sous forme d'arborescences appelées **dendrites** (figure I.1) dont les bras secondaires sont espacés de quelques dizaines de micromètres, cette distance est appelée espacement des bras de dendrite ; DAS en anglais (Dendrite Arm Spacing), ou SDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing).

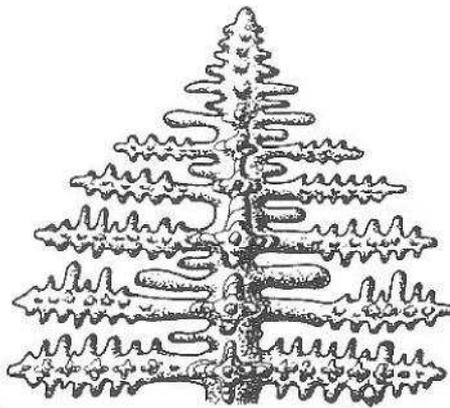


Figure. I.1 : Schéma d'une dendrite [3]

Dans les culasses diesel, le SDAS varie classiquement de $20\mu\text{m}$ coté tablature à environ $100\mu\text{m}$ coté froid. La taille de grain dans les alliages d'aluminium de fonderie est généralement millimétrique et donc bien supérieure à la taille d'une dendrite.

L'eutectique se solidifie alors entre les bras de dendrite, dans une zone riche en silicium rejeté à l'avant du front de solidification (silicium en large excès dans cette zone). Ceci a

enrichi le métal liquide environnant en silicium, qui va précipiter sous forme d'une plaquette, ce qui draine le silicium en solution à proximité et crée juste à côté une zone d'aluminium presque pur. On va donc former une lamelle d'aluminium. De proche en proche, on forme donc un eutectique lamellaire par croissance compétitive (figure I.2(a)).

Les propriétés mécaniques de la famille des alliages d'aluminium de fonderie dépendent fortement des paramètres microstructuraux. Il existe donc de nombreuses études traitant de l'influence de ces paramètres..

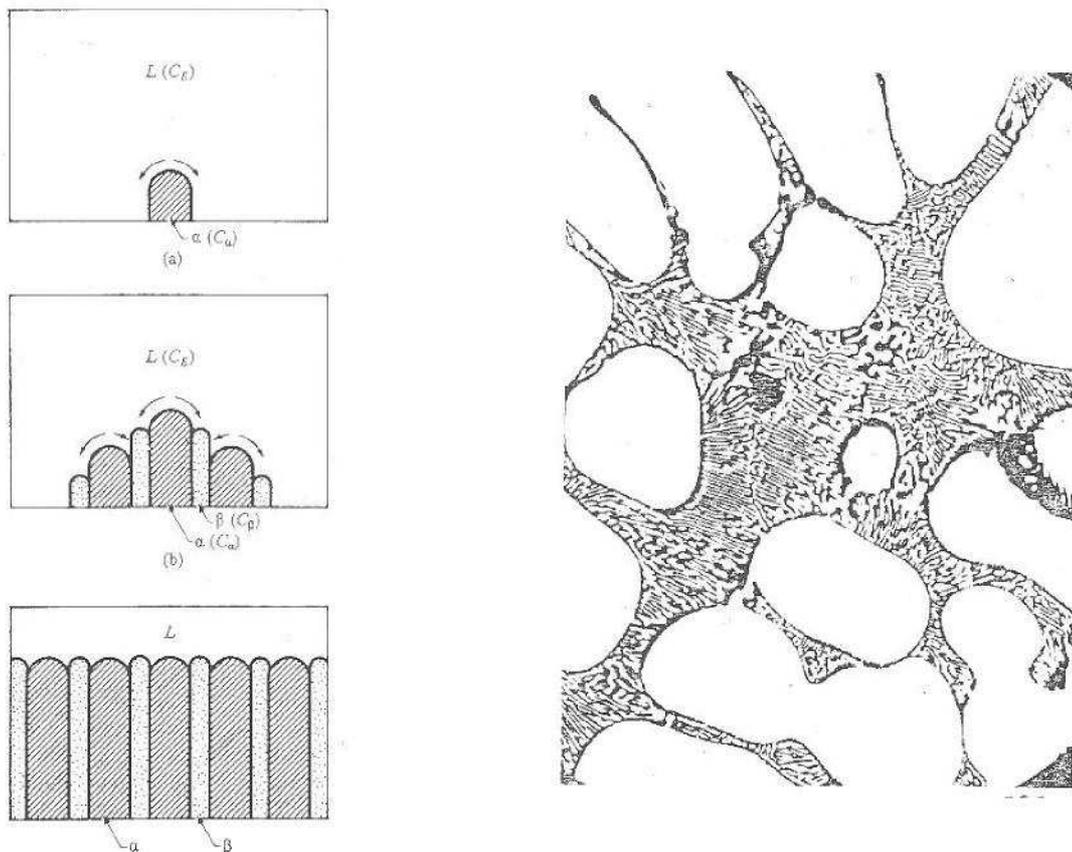


Figure. I.2 : (a) Principe de la croissance compétitive, menant à un eutectique lamellaire (b) Schéma d'un eutectique lamellaire, [1].

Les alliages d'aluminium de fonderie constituent plusieurs familles de matériaux dont la composition est un compromis entre les propriétés de moulage (coulabilité, usinabilité, absence de criquabilité, retrait volumique) et les propriétés d'usage de la pièce (propriétés mécaniques, aspect de surface, aptitude au polissage, résistance à la corrosion ...).

L'obtention d'un type de propriété mécanique dépend aussi du procédé de moulage (sable, coquille, cire perdue, coulée sous pression ...). En effet, la coulée en coquille qui permet des refroidissements rapides donne aux pièces une structure métallurgique plus fine (faible DAS) et améliore, par rapport au même alliage coulé en sable, les charges à rupture

et les allongements. L'avantage des moules en sable, faciles à mettre en œuvre, est de permettre la réalisation rapide (environ deux mois) de prototypes permettant au constructeur de valider la géométrie, la puissance, le refroidissement de la culasse (mais pas la durée de vie). On notera qu'un faible DAS améliore la durée de vie en fatigue. Le DAS est d'autant plus faible que le temps de solidification T_8 est court (refroidissement rapide) selon la loi empirique :

$$\text{DAS } (\mu\text{m}) = K.T^{1/n} \quad (\text{I.1})$$

D'où K et n sont des constantes. Pour l'AS7G par exemple, on aura $K = 10$ et $n = 3$.

La solidification en moule se fait en premier lieu sur les parois puis à cœur, ce qui induit un gradient de microstructure (et donc de propriétés) dans la pièce. C'est pour cette raison que la tablature (face feu) de la culasse qui est la plus sollicitée est en général solidifiée en premier. Certains auteurs, [4] rapportent qu'il y a plus de pores et de phase eutectique à cœur, dans les parties massives d'une pièce, ce qui signifie que la durée de vie d'éprouvettes tirées du cœur sera inférieure (à température équivalente).

L'influence de la vitesse de solidification ($V_8 = dT/dt$) sur le DAS d'un AS7G (A356) est exposée dans [5]. Cette même influence sur la dureté d'un alliage 6063 lors de divers revenus a été étudiée par [6]. En dessous de 10°C/s et pour une température donnée de revenu, le pic de dureté n'atteint jamais le maximum envisageable pour d'autres vitesses (quelque soit le temps de revenu). Au-delà de 10°C/s , l'influence devient moindre. D'autre part, à environ 60°C/s , il n'y a pas de trace de précipitation dans l'alliage avant revenu, ce qui permet de choisir le traitement adéquat pour l'obtention des propriétés voulues. Pour ce même alliage en cours de revenu, l'augmentation de dureté a été corrélée à l'augmentation de la cohérence des précipités avec la matrice par diffraction des RX. Les précipités donnant le maximum de dureté ont été identifiés par observation au MET, ce sont des β' de structure hexagonale.

Dans [7] les auteurs ont testé l'influence de la solidification et d'un cyclage thermique sur les propriétés mécaniques d'un AS5U3 brut de fonderie. Une simulation de solidification d'un 5083 sur le code commercial *ABAQUS* est disponible dans [8]

Un modèle thermomécanique microstructural de solidification d'alliages de fonderie est exposé dans [9]. Cette étude passe en revue de nombreux travaux issus de la littérature et se veut assez exhaustive sur le sujet.

Les propriétés d'autres méthodes de moulage sont exposées dans [10], alternatives au moulage par gravité et donnant des alliages de très haute qualité, ayant peu de défauts de fonderie, comme : electromagnetic stirring (EMS), new rheocasting process (NRC, alliage

obtenu sans dendrites), thixocasting (voir aussi [11]), stir casting... Ces méthodes sont basées sur l'injection du métal à l'état pâteux (semi-solide) dégazé. La forme plus globulaire des particules obtenues dans la structure solideprimaire favorise l'alimentation du moule en comparaison avec le chemin plus tortueux entre les dendrites solides pour les procédés conventionnels, exception faite du squeeze casting, [12], moulage sous pression (50 à 140 MPa) qui donne un alliage exempt de pores. On trouvera dans [13] les caractéristiques d'un 2014 élaboré par métallurgie des poudres.

Le coût de ces moulages restant élevé, leur utilisation reste marginale car hormis les propriétés mécaniques, le choix de la méthode de fonderie dépend souvent de considérations économiques liées à la taille des pièces ainsi qu'à l'importance des séries.

Les alliages prévus pour le moulage, doivent posséder une coulabilité élevée, un retrait relativement faible, une faible aptitude à la fissuration à chaud et à la porosité et de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance élevée à la corrosion.

Les principaux alliages de fonderie avec leurs compositions chimiques sont indiqués sur le tableau I.2 ci-dessous

Tableau I.2 : Composition chimique des principaux alliages d'aluminium de fonderie

Types	% d'éléments d'alliages				% d'autres éléments					
	Mg	Si	Mn	Cu	Ti	Fe	Zn	Ni	Cu	Pb+Sn
G-Al Mg3	2,0 à 4,0	0,5 à 1,3	0,05 à 0,5			0,5	0,10		0,05	
G-Al Mg3dek	2,0 à 4,0	≤ 0,5	0,05 à 0,5			0,5	0,10		0,05	
G-Al Mg5	3,5 à 5,5	0,5 à 1,3	0,05 à 0,5			0,5	0,10		0,05	
G-Al Si 5 Mg	1,35 à 0,6	4,5 à 6,0	0,15 à 0,5		0,15	0,5	0,10		0,05	
G-Al Si 7 Mg	0,25 à 0,5	6,5 à 8,0	0,15 à 0,5		0,15	0,5	0,10		0,05	
G-Al Si 10 Mg	0,2 à 0,4	8,5 à 10,5	0,15 à 0,5		0,15	0,6	0,10		0,05	
G-AlSi10Mg(Cu)	0,2 à 0,4	8,5 à 11,5	0,2 à 0,5		0,15	0,6	0,5	0,3	0,5	0,2
G-Al Si 6 Cu	0,25 à 0,55	5,5 à 7,0	0,2 à 0,5	1,0 à 2,0	0,15	0,6	0,5	0,2		0,1
G-Al Si 7 Cu1	0,25 à 0,6	6,5 à 8,0	0,2 à 0,5	1,0 à 2,0	0,15	0,8	1,0	0,3		0,3
G-Al Si 7 Cu2	0,2 à 0,7	6,5 à 8,0	0,2 à 0,5	1,0 à 2,0	0,15	0,9	1,2	0,3		0,3

Les alliages de fonderie sont obtenus de deux façons :

- soit à partir d'aluminium provenant directement des cuves d'électrolyse auquel on ajoute les éléments d'addition de l'alliage (alliages dits de première fusion);
- soit à partir de rebuts récupérés, assortis et purifiés. Ils sont dits de deuxième fusion et assurent pratiquement 50% de la production totale des pièces de fonderie.

Il existe, en plus de l'aluminium non allié, quatre grandes familles d'alliages d'aluminium de fonderie, qui sont fonction des éléments d'alliages ajoutés. Ceux-ci se retrouvent soit en solution solide soit sous forme de précipités. Ces familles sont les alliages au silicium, au cuivre, au magnésium et au zinc. On distinguera les additions principales déterminantes pour les propriétés du matériau et les additions secondaires, en plus faible quantité, qui ont une action spécifique, [3] :

Le silicium (figure I.3(a)) confère à l'alliage d'excellentes propriétés de fonderie, telles qu'une augmentation de la coulabilité, une diminution de la criquabilité et de l'aptitude à la retassure (il se dilate à la solidification). On note aussi une augmentation de la résistance à l'usure (le silicium est très dur), de l'étanchéité des pièces, mais une diminution de l'allongement à rupture;

Le cuivre (figure I.3(b)) augmente les propriétés mécaniques par durcissement structural, principalement la dureté (donc l'usinabilité) et la tenue à chaud sans perte au niveau de la coulabilité mais diminue la résistance à la corrosion et augmente l'aptitude à la crique;

Le magnésium (figure I.4(a)) augmente la résistance à la corrosion, aux dommages, l'allongement à rupture et engendre un nouveau système durcissant après traitement thermique (Mg_2Si) mais diminue les propriétés de fonderie et d'usinabilité (les copeaux ont tendance à coller aux outils, ce qui augmente leur usure).

Le zinc (figure I.4(b)) très peu utilisé à cause de ses médiocres capacités en fonderie et ses faibles propriétés mécaniques, il se trouve sous forme de ternaire Al-Zn-Mg, ce qui donne un alliage à durcissement structural avec des précipités $MgZn_2$, atténue le gazage de l'alliage, améliore la coulabilité (faiblement), diminue l'allongement, augmente la tendance à la micro retassure et l'agressivité chimique de l'alliage fondu. L'influence du Zn sur les propriétés de fatigue est rapportée dans [14].

1.3. Les impuretés et leur influence

Les impuretés contenues dans ces alliages sont importantes car elles modifient, volontairement ou non, les diverses propriétés du matériau. On trouve principalement comme impuretés :

Le fer : c'est une impureté naturelle du silicium et de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composés intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure par décohésion lors d'une sollicitation mécanique. De plus, il gêne

l'alimentation en métal liquide des pièces dans le moule par formation de plaquettes d'éléments intermétalliques et diminue l'étanchéité de la culasse.

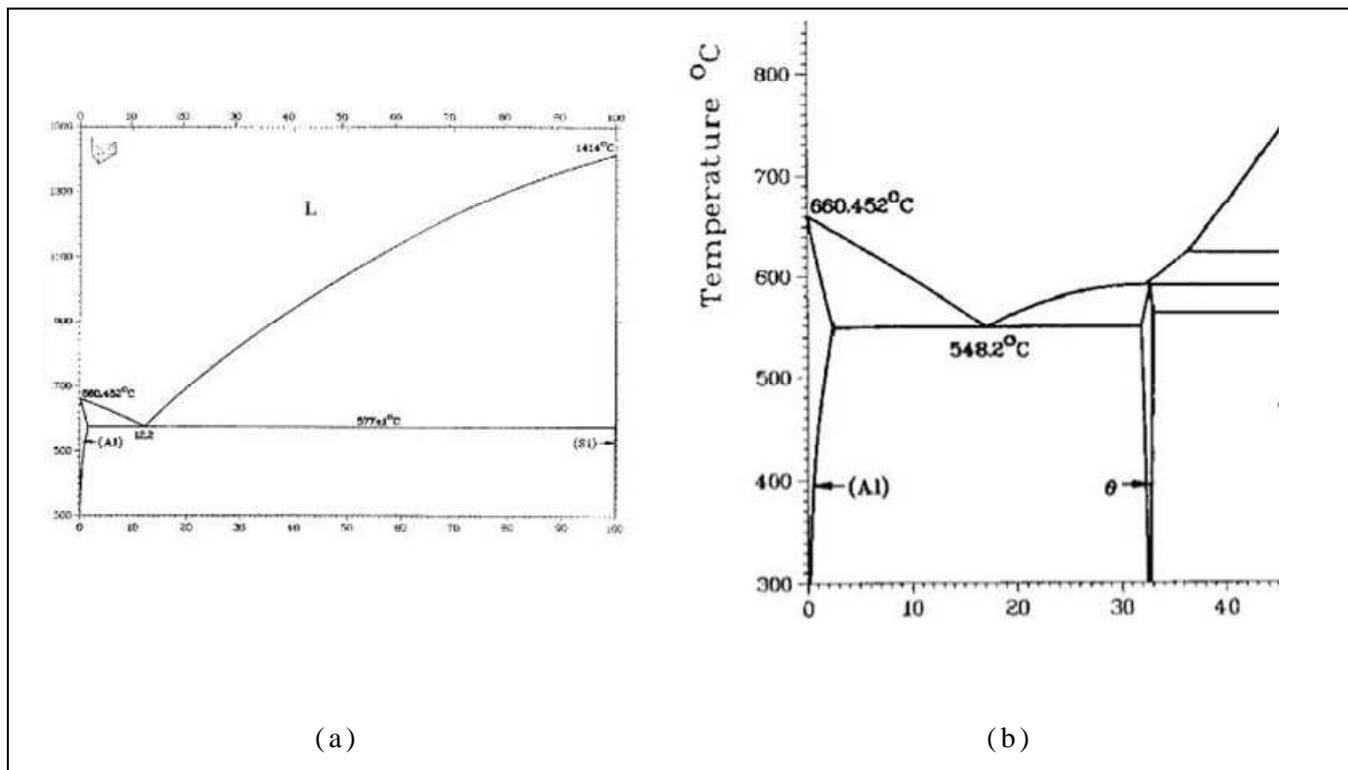


Figure I.3 – Diagramme de phase des binaires (a) Al-Si (% en poids de Si), (b) Al-Cu (% en poids de Cu), [15].

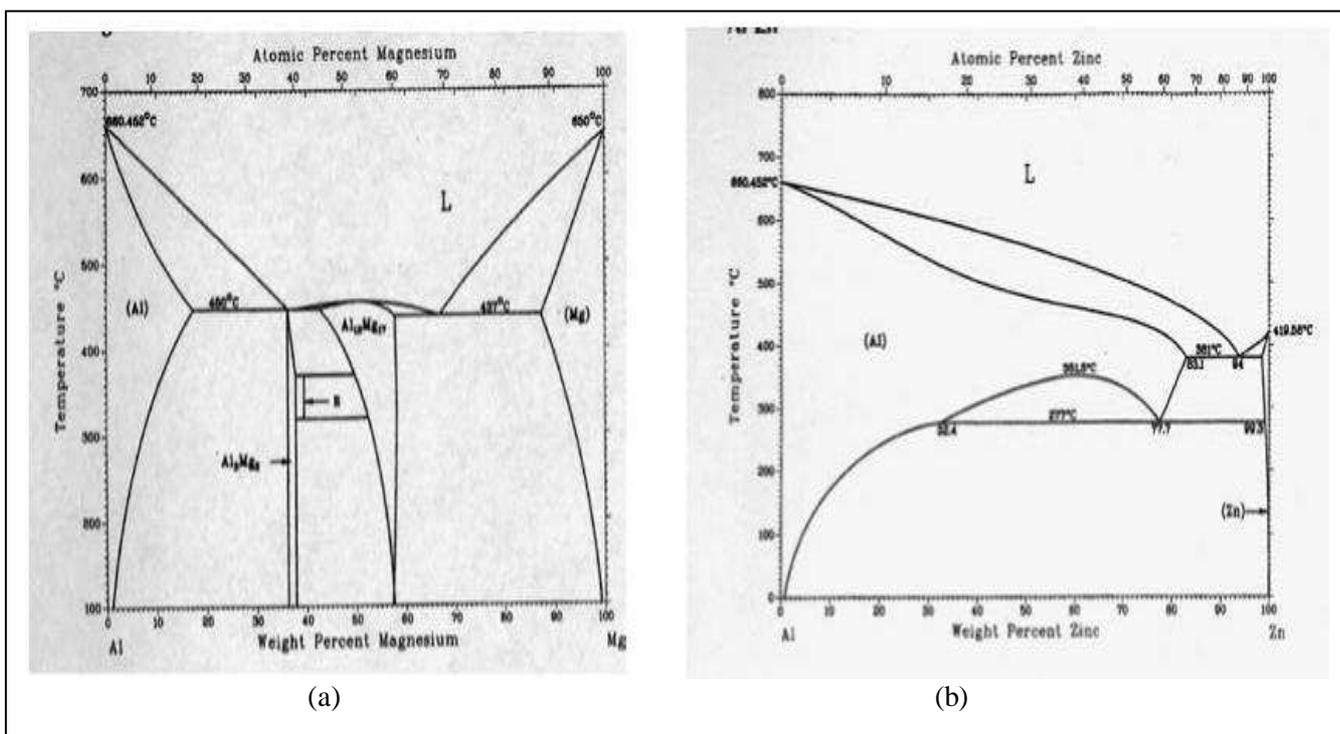


Figure I.4 – Diagramme de phase des binaires (a) Al-Mg (% en poids de Mg), (b) Al-Zn (% en poids de Zn), [15].

Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans les alliages de première fusion dits à haute pureté; le *chrome* et le *manganèse* ont sensiblement les mêmes effets;

le nickel améliore légèrement les propriétés à chaud mais coûte cher;

le plomb au-delà de 0.05% il neutralise la modification au strontium et diminue les propriétés mécaniques de l'alliage (voir par exemple [16]) sur un Al-Sn-Si-Cu pour palliers de bielle de moteur diesel);

L'étain abaisse les caractéristiques mécaniques, augmente la porosité, améliore très peu la coulabilité;

le phosphore est un poison pour les alliages hypo-eutectiques car il constitue un site de germination du silicium, par contre, ce sera un élément affinant pour les alliages hyper eutectiques (hyper-silices) ; figure I.5(b). En effet dans ces alliages, ce sont les plaquettes de Si qui germent en premier et il n'y a donc pas de dendrites d'aluminium;

l'antimoine permet de piéger le phosphore mais n'est pas compatible avec le Strontium; *le lithium* très oxydable, regaze instantanément et considérablement l'alliage.

Les éléments que l'on ajoute volontairement pour leurs propriétés bénéfiques sont indiqués ci-dessous.

le titane : c'est une impureté de l'aluminium, mais il permet d'affiner la dendrite de solution solide riche en aluminium: c'est un affinant. L'opération d'affinage consiste à ajouter dans l'alliage liquide des germes de cristallisation comme TiB₂ en grand nombre afin d'augmenter le nombre de grains de l'alliage pour diminuer la taille de dendrite et augmenter les caractéristiques mécaniques ainsi que la durée de vie en fatigue. Au-delà de 0.4%, il se forme TiAl₃ qui diminue l'usinabilité mais améliore encore l'affinage. Ainsi, dans [17], les auteurs rapportent que l'alliage Al-Ti (le titane étant souvent titré à 5%) gagne en efficacité d'affinage s'il est laminé et/ou traité thermiquement car le nombre de particules servant de site de germination se trouve décuplé.

le sodium ou le strontium : modifient la structure de l'eutectique naturellement lamellaire (figure I.2(b)) en eutectique globulaire, ce qui permet de diminuer le risque de retassures, de faciliter l'usinage et d'augmenter les caractéristiques mécaniques,[18]. Cet effet est annulé par le Bore, [19];

le calcium: prolonge le temps de modification par le sodium;

le scandium: [20], [21] et [22] décrivent l'effet de l'addition de scandium (et de zirconium) dans le cas d'alliages Al-Mg, il améliore les propriétés mécaniques et les aptitudes au soudage.

Industriellement, les alliages Al-Si sont les plus utilisés pour leurs propriétés de fonderie, leur aptitude au soudage, leur bonne stabilité dimensionnelle et leur faible température de fusion. Ils ont de plus une bonne résistance aux éraflures lors des périodes de faible lubrification du moteur (démarrage à froid par exemple),[23].

1.4 Applications des alliages de fonderie

Dans la catégorie des alliages au silicium, selon la norme AFNOR NF A 02-004 (la lettre du métal de base et les lettres correspondants aux éléments d'addition sont rangées par ordre de teneur décroissante en %), nous pouvons citer :

- les AS9U3G ou AS7U3G, destinés à une utilisation générale, traitables thermiquement et faciles à couler (culasses, blocs moteur, carters...); l'alliage étudié par [24] était un alliage de deuxième fusion appelé 319 (AS7U3G T5);

- les AS5U3, semblables aux alliages précédents mais plus facile à obtenir en première fusion (culasses, maitres cylindres de frein);

- les AS7G (aussi appelés A356) qui s'usinent moins aisément que les précédents mais présentent une excellente résistance à la corrosion, une grande tolérance au dommage et sont les plus utilisés (culasses, jantes) ;

- les AS10G, qui ont des propriétés intermédiaires entre AS7G et AS13 (culasses, collecteurs, cache culbuterie, tube de pont, carters, anneaux de synchronisation de boîte de vitesse...);

- les AS10GU qui peuvent présenter un système durcissant secondaire Q¹ plus complexe (culasse);

- les AS13 et AS12UNG dans lesquels la forte teneur en silicium conduit à une excellente coulabilité, une faible dilatation thermique et une bonne résistance à l'usure (pistons).

- les AU8S qui présentent une excellente usinabilité et une bonne dureté à chaud sans traitement thermique avec cependant une résistance à la corrosion médiocre.

Les figures I.5 (a) et (b) donnent un aperçu des microstructures en fonction de diverses compositions chimiques. Les traitements thermiques et les échelles ne sont pas connus. Le but est simplement de montrer l'effet de l'augmentation du pourcentage de silicium : la proportion d'eutectique augmente logiquement; au-delà de 12.2w% le système change radicalement de morphologie en favorisant la formation de la phase silicée. L'effet de la modification est également observé, elle transforme l'eutectique lamellaire en eutectique globulaire.

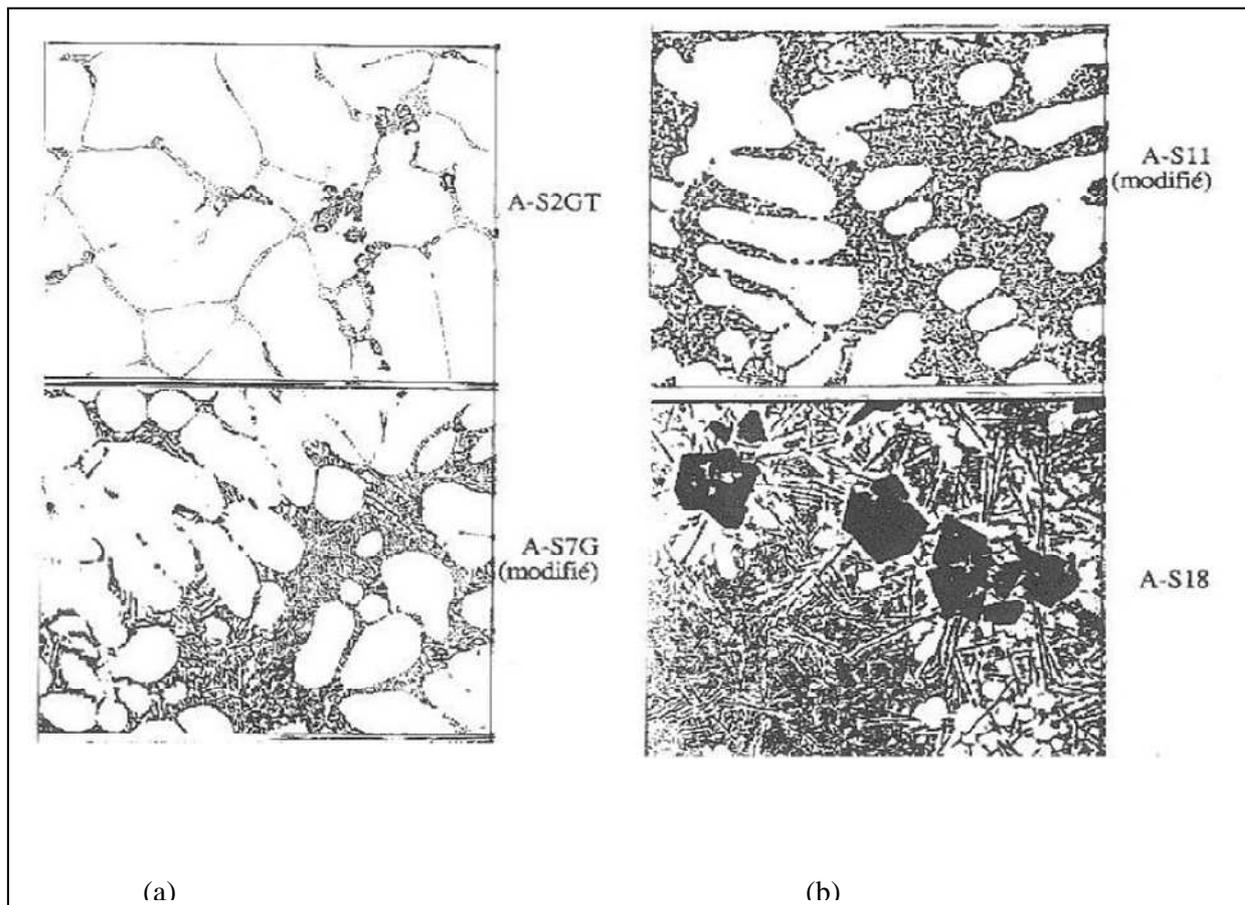


Figure. 1.5 : Microstructures: (a) AS2GT et AS7G modifié, (b) AS11 modifié et AS18 (alliages à piston), [3]

1.5. Traitements thermiques des alliages de fonderie

La composition de l'alliage seule n'est pas suffisante pour conférer au matériau les propriétés mécaniques requises pour les applications industrielles, c'est pourquoi on a recours à des traitements thermiques, qui, selon les cas, produisent un adoucissement ou un durcissement, ainsi que des changements de comportement vis-à-vis de la résistance à la corrosion, de la fatigue, du fluage, de l'allongement [25].

Trois types de traitements thermiques sont généralement pratiqués :

- *l'homogénéisation ou mise en solution* permettant de mettre en solution solide certains éléments d'alliage et d'obtenir une composition chimique uniforme, ceci à une température juste inférieure à celle de fusion de l'eutectique (sinon on crée des défauts appelés brûlures) ;

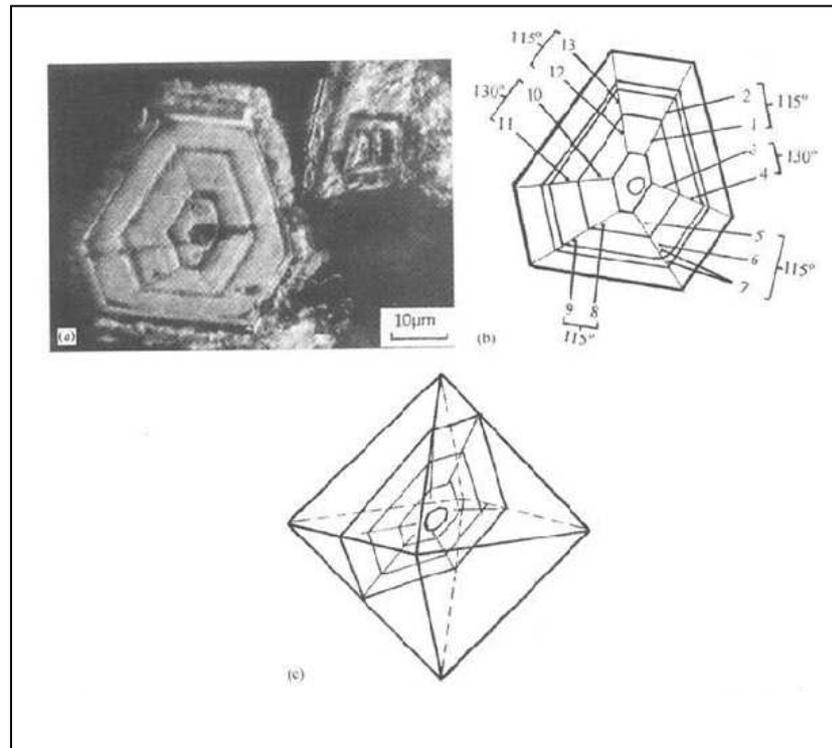


Figure. I.6 : Micrographie MEB d'un cristal de silicium octaédrique dans un alliage hyper-eutectique, traces de croissance concentrique, selon [26].

- la *trempe structurale* (ou par précipitation) qui consiste à prendre un alliage en équilibre à une température donnée et à le refroidir le plus rapidement possible en évitant tout changement de phase. Un traitement de revenu suit généralement la trempe;
- le *détentionnement par revenu* (ou stabilisation), où l'on porte le métal à une température appropriée pendant un temps suffisant pour qu'un état d'équilibre puisse être atteint. En pratique, on laisse la culasse quelques heures entre 200 et 300°C. Le but est de produire une relaxation des contraintes internes résiduelles dues au choc thermique de la trempe et de permettre la formation de phases durcissantes par précipitation. L'évolution de microstructure au regard de chaque partie du traitement thermique est reportée sur la figure I.7. La figure I.8 montre l'évolution de la dureté en fonction de quelques traitements thermiques.

1.6. Nomenclature & désignations

On distingue les différents traitements thermiques par les notations : T1, T2...T10. Les plus utilisés pour les pièces de fonderie sont :

- F : état brut de fonderie sans traitement thermique;

- T1 : mise en solution, refroidissement contrôlé après solidification et maturation (vieillissement naturel à 20 °C);
- T4 : mise en solution, trempe et maturation;
- T5 (pour les alliages au Cu) : mise en solution à 495 °C (et non 540 °C car la température de l'eutectique est abaissée par la présence du Cu), puis refroidissement contrôlé après solidification de 450 °C à 220 °C par tunnel à air forcé. Avantage de la méthode : pas de trempe donc peu de contraintes résiduelles et pas de revenu donc coût moindre;
- T6 : mise en solution à 540 °C, trempe et revenu au pic de dureté. Une trempe à l'eau chaude (90 °C) permet de limiter les chocs thermiques et donc les tapures de trempe;
- T64 : mise en solution à 540 °C, trempe et revenu légèrement *avant* le pic de dureté

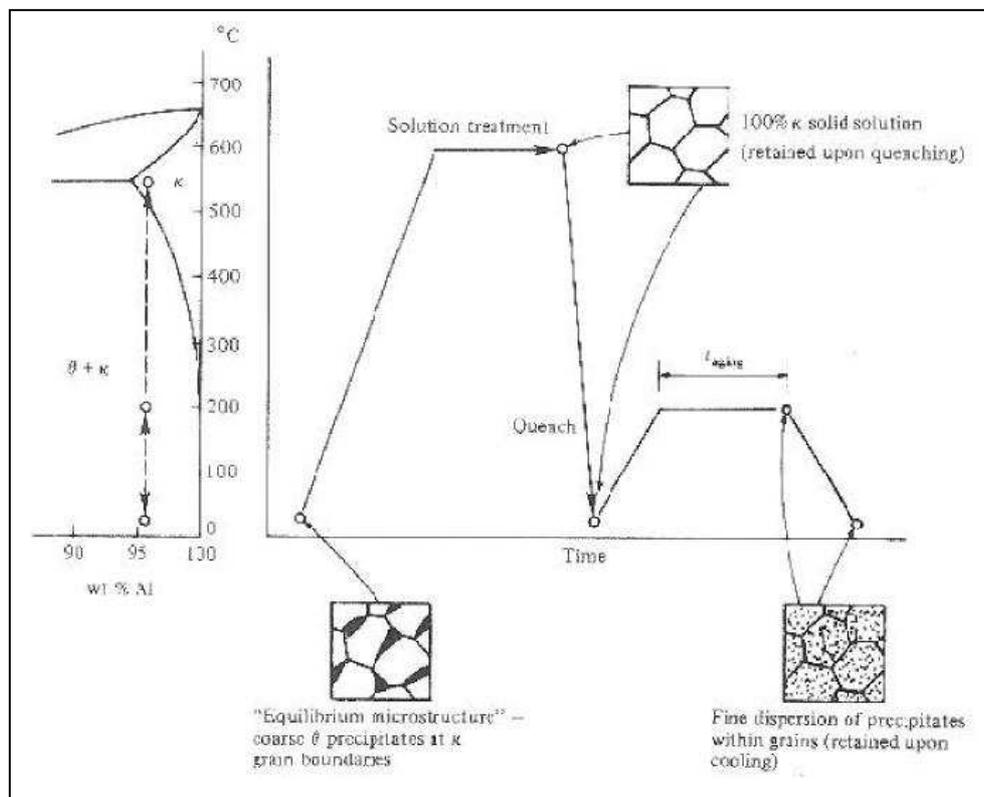


Figure 1.7 : Schéma d'un traitement de mise en solution, trempe et revenu [27].

- T7 : mise en solution à 540 °C, trempe et revenu légèrement *après* le pic de dureté (survieillissement).

Dans le cas de l'AS7G T7, le matériau a subi une trempe structurale, le système durcissant est Mg₂Si (figure I.9) connu sous le nom de phase β.

Pour l'AS7U3G T5, le matériau a subi un refroidissement contrôlé, le système durcissant est Al₂Cu (figure I.3(b)) connu sous le nom de phase θ.

On notera que les méthodes de moulage sont aussi soumises à notations (norme AFNOR) :

- Y2 : coulée en sable;
- Y3 : coulée en coquille;
- Y4 : coulée sous pression

On ajoute à la suite le numéro du traitement thermique (exemple : Y35=coulée en coquille, traitement thermique T5).

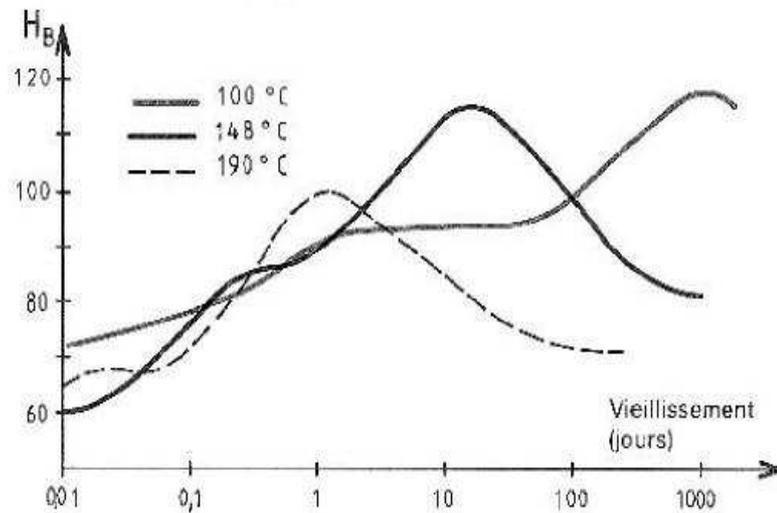


Figure I.8 : Influence du traitement thermique sur la dureté, [1]

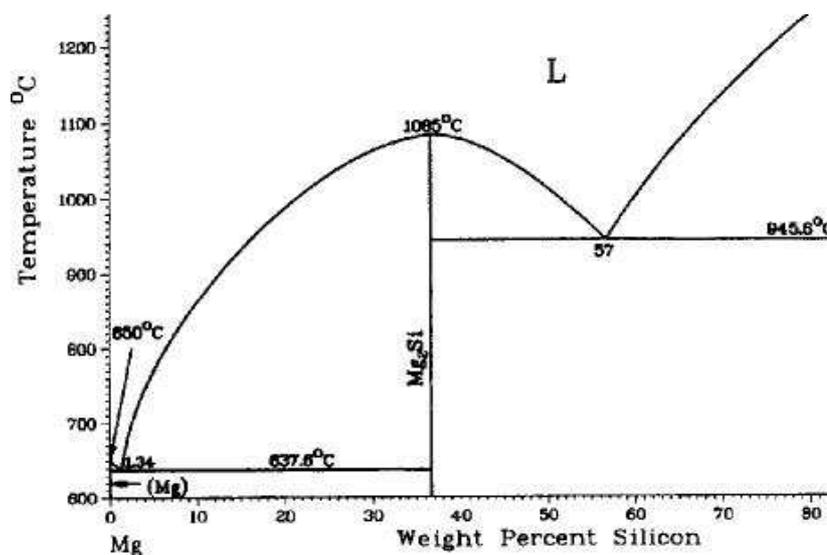


Figure I.9 : Diagramme de phase de l'alliage Mg-Si (% en poids de silicium), [15]

1.7. Cas particulier des Alliages Al-Si

Ces alliages portent le nom de "silumines", lesquels s'apparentent quand à leur composition à un alliage eutectique, leur coulabilité est très élevée et les moulages obtenus sont plus denses. Ils sont destinés à la coulée sous pression.

Sur le diagramme d'équilibre Al-Si (figure I.10), on peut constater que la solidification commence par une cristallisation des cristaux mixtes riches en aluminium α et se termine par la cristallisation de l'eutectique $\alpha + \beta$ (Si) et éventuellement, avec d'autres phases formées par d'autres éléments.

La phase (Si) est présente en se déposant d'abord sous forme de gros cristaux aciculaires (en forme d'aiguilles), qui jouent le rôle d'entailles internes dans la solution solide α plastique, les propriétés mécaniques de cette structure sont faibles.

Plus près de l'alliage eutectique, se trouvent le plus souvent les cristaux primaires de silicium, c'est à dire, il y a accumulation (excès) de cristaux de silicium, qui ne sont pas fondus et lors de la recristallisation, ils agissent comme germes cristallins pour la cristallisation du silicium. Donc avec l'augmentation du chauffage du bain métallique ainsi que l'augmentation de la vitesse de refroidissement, on obtient une solidification normale de l'eutectique, c'est à dire une cristallisation couplé $\alpha + \beta$ est atteinte. Une telle cristallisation est obtenue aussi par le traitement du bain métallique en ajoutant des inoculants tels que le sodium.

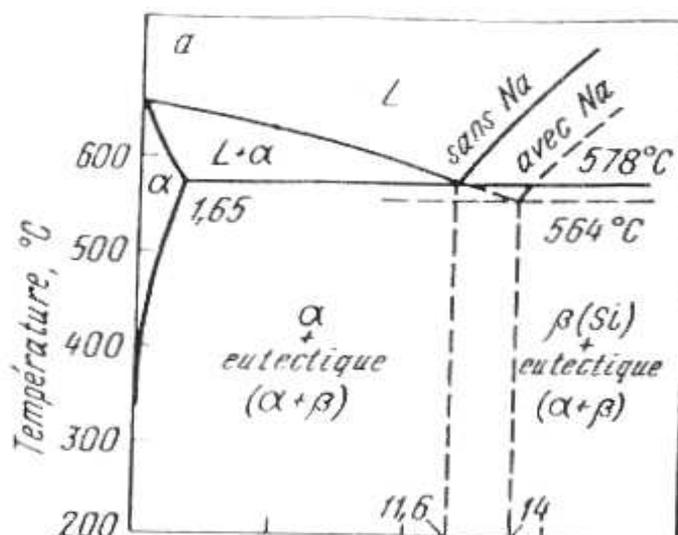


Figure I.10 : diagramme d'équilibre Al-Si [28]

Cette observation est faite en premier par A. Pacz en 1921 sur un alliage eutectique AlSi (silumin) et elle est connue sous le nom de «effet silumin». Il s'agit de l'affinage de la structure et l'élimination des cristaux de silicium en excès. Les silumines sont inoculés au sodium (0,05 à 0,08) %, par addition au bain de sels de 67 % NaF et 33 % NaCl. Le traitement d'affinage du bain métallique, proprement, dit s'effectue de la manière suivante :

De 730° à 750°C, on plonge une quantité (0,25 % du bain métallique) et le sel d'affinage dans le bain métallique, après sa fusion, on mélange et après dépôt du sel, on l'extrait du bain, ensuite à l'aide d'une cloche de plongée, on ajoute du sodium propre (0,03 à 0,06) %. Ce dernier s'évapore en agissant sur le bain métallique et à la fin, on refait le traitement du bain une dernière fois avec une quantité (0,75%) et après un temps très court, c'est à dire juste après son introduction, on procède à la coulée du métal. Ce traitement doit être effectué directement avant la coulée du métal car le sodium, peut brûler en quittant le bain et son effet sera diminué. La quantité de sodium exigée pour la coulée en sable est importante par rapport à celle exigée dans la coulée en coquille, car la solidification rapide dans la coquille donne une cristallisation eutectique. En présence du sodium, les lignes du diagramme d'équilibre se déplacent et l'alliage hypereutectique devient hypoeutectique.

Dans ce cas au lieu du silicium excédentaire, on observe dans la structure de l'alliage, l'apparition de cristaux de la solution α comme le montre les figures : I.11.(a) (avant modification) et I.11.(b) (après modification).

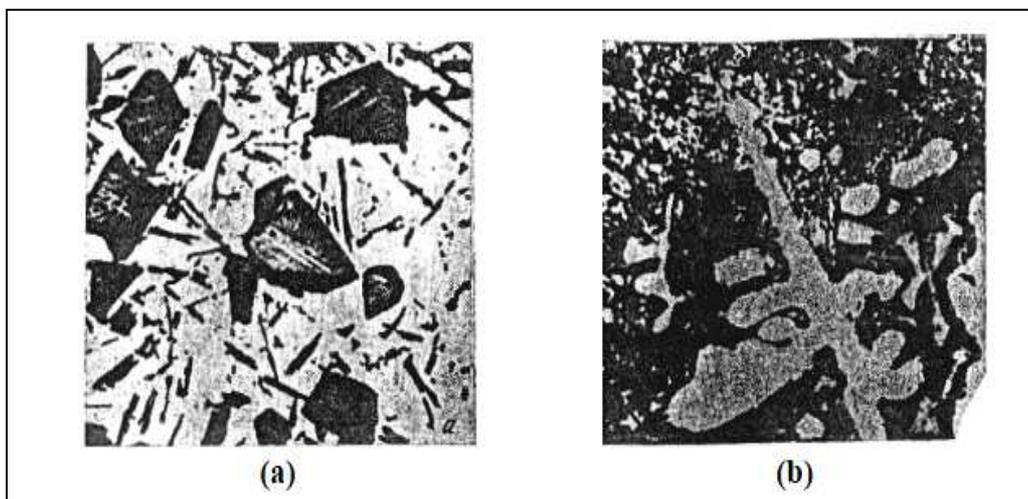


Figure I.11 : Structure de l'alliage Al-Si [28]

Dans ces conditions l'eutectique acquiert une structure plus fine et se compose de petits cristaux des solutions β (SI) et α .

Pendant la solidification, les cristaux de silicium se couvrent d'une pellicule de siliciure de sodium (Na_2Si) qui rend difficile leur croissance. Cette structure inoculée améliore les propriétés mécaniques de l'alliage (figure I.12) dont la courbe 1 est modifiée et la courbe 2 non modifiée.

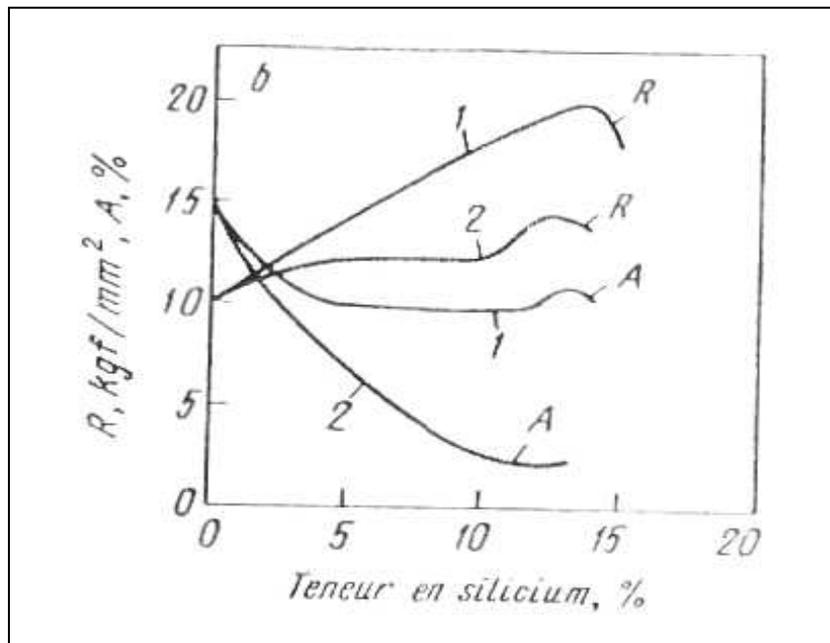


Figure I.12 : Propriétés mécaniques vs % en Mg dans les alliages Al-Si [28].

L'alliage Al-Si ne contenant pas de Mg, Mn, ne subit pas le traitement thermique de durcissement. Les alliages hypoeutectiques additionnés de manganèse en plus de l'inoculation, peuvent être durcis par un traitement thermique. La phase durcissante est Mg_2Si . L'introduction simultanée de magnésium et de cuivre peut donner lieu à la formation des phases CuAl_2 et $\text{W}(\text{Al}_3\text{Mg}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4)$.

Les pièces en alliage contenant du Mg et Mn, sollicitées par des charges moyennes, subissent seulement le vieillissement par revenu (T1), alors que les grosses pièces très changées, (carters des compresseurs, carters et bloc cylindres des moteurs), la trempe et le vieillissement par revenu (T6). Les pièces coulées en alliages contenant du Mg, imposant une plasticité accrue, sont soumises à la trempe (T4) et pour augmenter leur résistance, à la trempe et au vieillissement (T6). Lorsqu'il importe d'obtenir une plasticité élevée et une stabilité des dimensions, la trempe est suivie de revenu à 250°C pendant 3 à 5 h.

Les principaux types d'alliages Al-Si figurent sur le tableau I.3 ci-dessous

Tableau I.3 : les principaux types d'alliage Al-Si [28]

Désignation	Composition (%)	Addition (%)	Limite 0,2 (Kp/mm ²)	Résistance Traction R (Kp/mm ²)	Allongement rupture (%)	HB (Kp/mm ²)	Résist. flexion alternée Kp/mm ²
Poids spécifique : 2,65 Kg/dm ³							
G-AlSi12	Si:11,0 à 13,5	Fe : 0,6	8 à 9 (7)	17 à 22 (16)	8 à 4 (2)	50 à 60 (45)	5,5 à 6,5
G-AlSi12g	Mn : 0 à 0,5	Ti : 0,15	9 à 10 (8)	18 à 22 (16)	10 à 6 (5)	50 à 60 (50)	8,5 à 10
GK-AlSi12	Al : reste	Zn : 0,10	9 à 11 (9)	20 à 26 (16)	7 à 3 (2)	55 à 70 (50)	7 à 8
GK-AlSi12g	SiFe > 0,4 → Mn > 0,25	Cu : 0,05 Mg :0,05	9 à 11 (9)	20 à 26 (16)	10 à 6 (4)	50 à 60 (50)	9 à 10
Poids spécifique : 2,65 Kg/dm ³							
G-AlSi10Mg	Si: 9,0 à 11,0		9 à 11 (8)	18 à 24 (17)	5 à 2 (2)	55 à 65 (55)	6,5 à 7,5
G-AlSi10Mga	Mg : 0,2 à 0,4	Fe : 0,6	17 à 26 (17)	22 à 20 (20)	4 à 1 (1)	80 à 110 (75)	9 à 11
GK-AlSi10Mg	Mn : 0 à 0,5	Ti : 0,15	11 à 15 (10)	20 à 26 (18)	4 à 1 (1)	65 à 85 (60)	8 à 10
GK-AlSi10Mga	Al : reste SiFe > 0,4 → Mn > 0,25	Zn : 0,10 Cu : 0,05	20 à 28 (18)	24 à 32 (22)	4 à 1 (1)	85 à 115(80)	10 à 11
Poids spécifique : 2,70 Kg/dm ³							
G-AlSi15Mg	Si: 4,5 à 6,0		10 à 13 (9)	14 à 18 (13)	3 à 1 (0,5)	55 à 70 (55)	6 à 6,5
G-AlSi15Mgka	Mg : 0,5 à 0,8	Fe : 0,5	15 à 18 (12)	18 à 25 (14)	5 à 2 (1)	70 à 85 (70)	7 à 7,5
G-AlSi15Mga	Mn : 0 à 0,5	Zn : 0,10	22 à 29 (16)	24 à 30 (17)	2 à 0,5(0,5)	80 à 110 (80)	7 à 7,5
GK-AlSi15Mg	Ti : 0 à 0,20	Cu : 0,05	12 à 16 (10)	16 à 20 (14)	4 à 1,5 (1)	90 à 75 (60)	7 à 7,5
GK-AlSi15Mgka	Al : reste		16 à 19 (13)	21 à 27 (17)	6 à 2 (1)	70 à 90 (70)	8 à 8,5
GK-AlSi15Mga	SiFe > 0,4 → Mn > 0,25		24 à 29 (18)	26 à 30 (19)	3 à 1 (0,5)	90 à 110 (90)	8 à 8,5

1.8. Cas particulier des alliages Al-Mg

Les alliages Al-Mg possèdent de faibles propriétés de fonderie du fait qu'ils ne contiennent pas d'eutectique. Leur propriété caractéristique est la bonne tenue à la corrosion et leurs propriétés mécaniques sont accrues avec une usinabilité élevée. L'addition à l'alliage Al-Mg (9,5 à 11,5) % Mg et d'inoculants (Ti, Zr), améliorent les propriétés mécaniques, alors que le béryllium diminue l'oxydabilité de la fusion, ce qui permet de la conduire sans flux de protection. Le magnésium accroît fortement la résistance des alliages (figure I.13) jusqu'à 12 ou 14 %, avec le Mg, la plasticité change peu mais ensuite elle se dégrade brusquement. Les alliages Al-Mg sont en plus additionnés de manganèse qui forme des particules dispersées Al₆Mn, durcit l'alliage et affine le grain. Ces types d'alliages sont prévus pour les pièces travaillant dans une atmosphère humide, par exemple dans la construction navale et aéronautique. La structure de ces alliages, se compose de solution solide α et d'inclusions grossières de particules Al₃Mg₂ qui se déposent aux joints de grains en fragilisant l'alliage,(figure I.14).

C'est pourquoi, ces alliages s'emploient après trempe à 430°C avec refroidissement à l'huile (40 à50)°C et un séjour à la température de trempe pendant 12 à 20 h, ce qui assure la dissolution des particules Al_3Mg_2 dans la solution solide α et l'obtention après trempe, d'une solution solide homogène. L'addition aux alliages Al-Mg jusqu'à 1,5 % Si, améliore les propriétés de fonderie par suite de la formation d'un eutectique triple. Ces alliages s'emploient dans la construction navale et aéronautique.

Les principaux types d'alliages Al-Mg sont donnés sur le tableau I.4

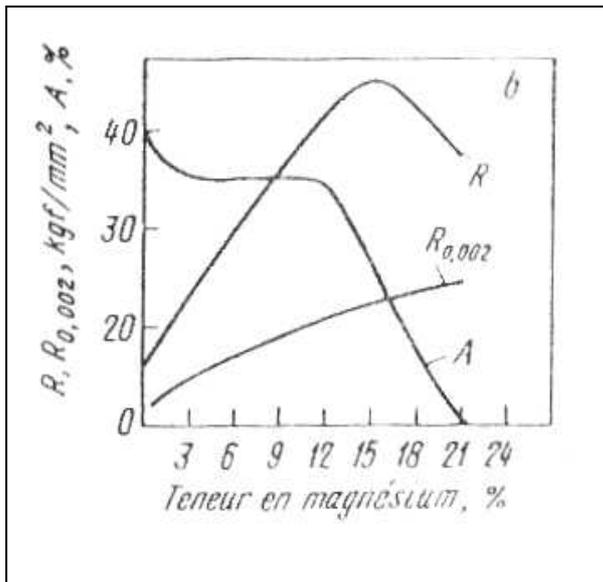


Figure I.13 : Propriétés mécaniques vs % en Mg dans les alliages Al-Mg [28]

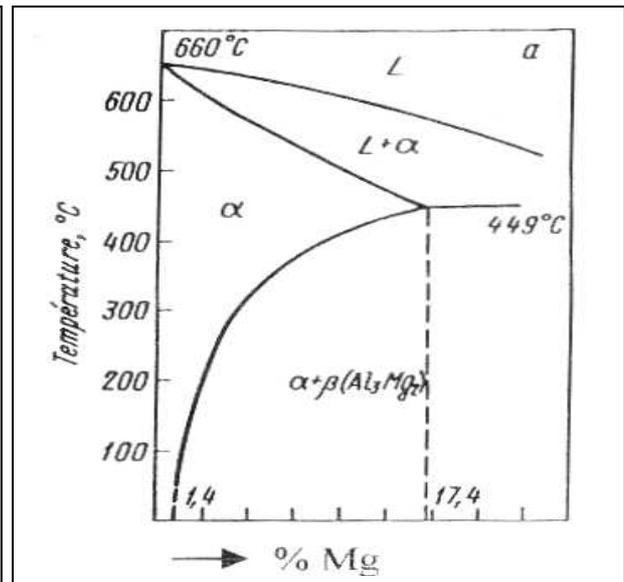


Figure I.14 : Diagramme d'équilibre Al-Mg [28]

Tableau I.4 : Principaux types alliages d'aluminium Al-Mg [2]

Désignation	Composition (%)	Addition (%)	Limite 0,2 (Kp/mm ²)	Résistance Traction R (Kp/mm ²)	Allongement rupture (%)	HB (Kp/mm ²)	Résist. flexion alternée Kp/mm ²
Poids spécifique : 2,7 Kg/dm ³							
G-Al Mg3	Mg : 2,0 à 4,0	Fe : 0,5	8 à 10 (7)	14 à 19 (13)	8 à 3 (3)	50 à 60 (50)	6 à 6,5
G-Al Mg3a	Si : 0 à 1,3	Zn : 0,10	13 à 16 (12)	21 à 28 (16)	8 à 2 (2)	70 à 90 (65)	7,5 à 8
GK-Al Mg	Mn : 0 à 0,5	Cu : 0,05	9 à 12 (7)	15 à 20 (14)	8 à 3 (3)	50 à 60 (50)	7 à 7,5
GK-Al Mg3a	Ti : 0 à 0,20 Al : reste		15 à 18 (12)	22 à 33 (18)	15 à 4 (2)	65 à 90 (65)	8 à 9
Poids spécifique : 2,6 Kg/dm ³							
G-Al Mg5	Mg : 4,0 à 5,5	Fe : 0,5	9 à 10 (9)	16 à 9 (13)	5 à 2 (1)	55 à 70 (55)	6 à 6,5
GK-Al Mg5	Si : 0,5 à 1,5	Zn : 0,10	9 à 10 (9)	17 à 25 (14)	8 à 3 (1)	60 à 80 (55)	7 à 7,5
	Mn : 0 à 0,5	Cu : 0,05					
	Ti : 0 à 0,20 Al : reste						
Poids spécifique : 2,65 Kg/dm ³							
G-Al Mg5 Cu	Mg : 4,0 à 5,5	Fe : 0,5	9 à 10	16 à 19 (9)	5 à 3 (1)	55 à 70 (55)	
	Si : 0,5 à 1,5	Zn : 0,10	9 à 10 (9)	17 à 25 (14)	8 à 2 (2)	60 à 80 (55)	
	Cu : 0,4 à 0,6						
	Mn : 0 à 0,5						
	Ti : 0 à 0,20 Al : reste						

I. 2. Corrosion d'aluminium et ses alliages

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium sont sujets au phénomène de corrosion par piqûres, de la corrosion sous contrainte, de la fatigue corrosion, voire de la corrosion généralisée. Au contact de l'atmosphère, l'aluminium résiste très bien aux atmosphères rurales et marines et correctement à l'atmosphère industrielle, dans des proportions dépendant du ou des polluants. L'aluminium est protégé par le zinc et le magnésium mais il est corrodé par le plomb, l'étain, l'acier, les métaux cuivreux et précieux, le graphite. Dans ces derniers cas, il y a lieu de prévoir des protections spécifiques afin d'éviter le phénomène corrosion galvanique.

2. 1. Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium

En milieu aqueux la réaction d'oxydation de l'aluminium sur les sites anodiques est traduite par la réaction (I.1) [29].



Tandis que sur les sites cathodiques deux réactions sont possibles. En effet dans les milieux aqueux habituels dont le pH est voisin de la neutralité (eau douce, eau de mer, humidité de l'atmosphère), il s'agit d'une part de la réaction d'échange de proton selon [29] :

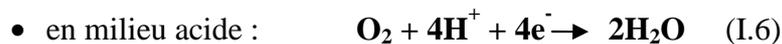


Où les ions H^+ proviennent de la dissociation de l'eau selon l'équilibre :



Et la réaction de réduction du dioxygène dissous d'autre part:





A 20°C, sous pression atmosphérique, la solubilité de O₂ dans l'eau est de 43,4 mg/Kg, elle diminue avec l'augmentation de la température (elle n'est plus que de 30.8 mg/Kg à 40°C et 13,8 mg/Kg à 80°C) [29].

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



ou bien:



La corrosion de l'aluminium se traduit par la formation de l'hydroxyde Al(OH)₃, qui est insoluble dans l'eau et précipite sous forme d'un gèle blanc qu'on observe sur les piqures sous forme de flocons gélatineux blancs. Pour 27g d'aluminium corrodé, le volume d'hydrogène dégagé est de 33.6 litres [29].

2. 2. Potentiel de dissolution de l'aluminium et ses alliages

La mesure du potentiel de l'aluminium est faite sur une surface toujours recouverte d'un film d'oxyde naturel Al₂O₃. Elle est partagée très inégalement en trois types : les pores (0.5%) de la surface totale, qui sont anodiques, le film barrière qui est cathodique, et les zones de film plus épais qui sont neutre. Tous les paramètres qui modifient les propriétés de la couche d'oxyde modifient plus ou moins le potentiel de dissolution de l'aluminium. Les résultats de mesures dépendent des conditions expérimentales : nature de la solution, nature de l'alliage, état de surface du métal.

Le tableau I. 5 présente les potentiels de dissolution des différents métaux et alliages

immergés dans l'eau de mer.

Tableau I.5 : Potentiels de dissolution (V/ECS) dans l'eau de mer en mouvement à 25°C [29].

<i>Métal ou alliage</i>	<i>Potentiel (mV)</i>
Graphite C	+0.09
Monel alliage Ni-Cu	-0.08
Hastelloy C	-0.08
Acier inoxydable	-0.10
Argent Ag	-0.13
Titane Ti	-0.15
Inconel alliage Ni-Cr	-0.17
Nickel Ni	-0.20
Cupronickel 70/30	-0.25
Cupronickel 90/10	-0.28
Etain Sn	-0.31
Bronze alliage Cu-Sn	-0.36
Laiton alliage Cu-Zn	-0.36
Cuivre Cu	-0.36
Plomb Pb	-0.51
Acier ordinaire	-0.61
Fonte alliage de fer riche en carbone	-0.61
Cadmium Cd	-0.7
Aluminium Al	-0.75
Zinc Zn	-1.13
Magnésium Mg	-1.6

2. 3. Diagramme potentiel - pH (Pourbaix)

Les diagrammes E-pH sont constitués de plusieurs domaines, trois états possibles :

- Solubilité $c > 10^{-6} \text{ M}$ (ou corrosion : c'est la concentration à partir de laquelle on peut considérer qu'il y'a corrosion du métal, soit 0.027 mg/l pour l'aluminium) [29].
- Passivation : si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble.
- Immunité : $c < 10^{-6} \text{ M}$.

Le diagramme E-pH de l'aluminium (figure I. 15) illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin.

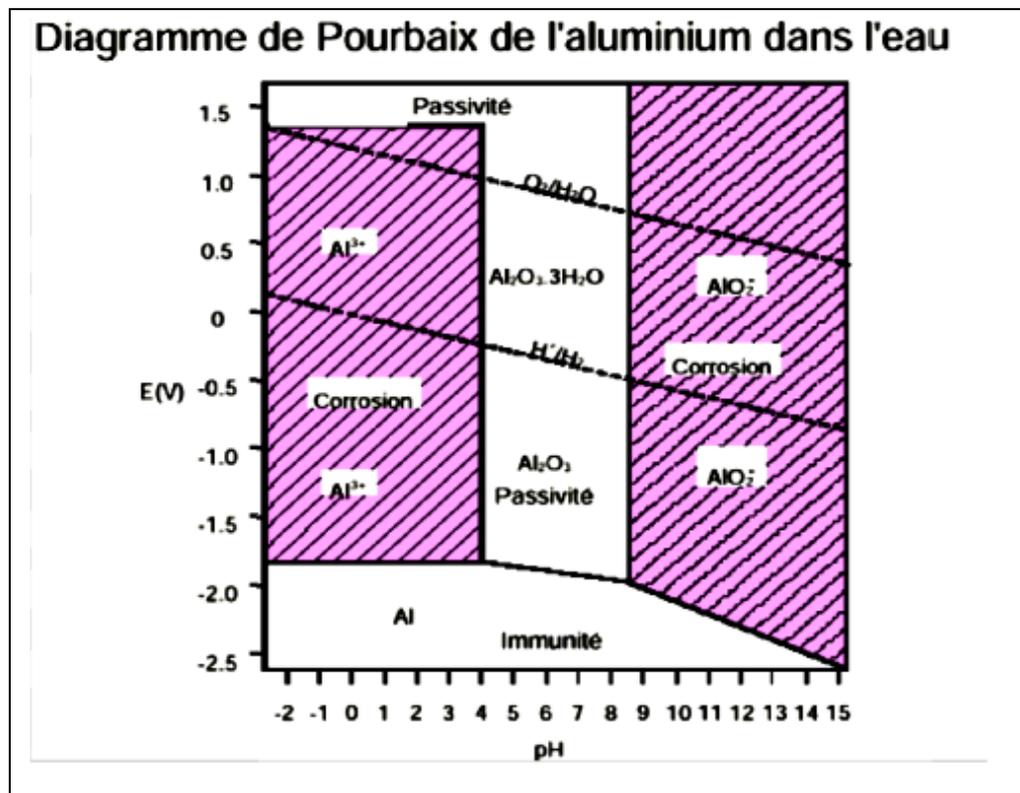


Figure I. 15 . Diagramme E-pH du système Al-H₂O à 25°C (M. POURBAIX) [29].

Il faut noter qu'il s'agit de diagrammes d'équilibre qui permettent de déterminer les espèces stables, leur domaine de stabilité et le sens des réactions possibles. Ils ne permettent pas de prévoir la vitesse de corrosion éventuelle. La portée de ces diagrammes est restreinte par le fait qu'ils sont tracés dans un liquide « idéal », à 25°C, pour un métal aussi pur que possible, jamais pour un alliage. Il ne tient pas compte de la présence éventuelle de chlorures dont le rôle est important dans la corrosion par piqûres, ni de la nature de l'acide et de la base qui modifie le pH.... Compte tenu de ces insuffisances, il a paru intéressant de tracer le diagramme E-pH d'alliage d'aluminium dans l'eau de mer, figure I. 16. Ce dernier appelle aux commentaires suivants [29]:

1. le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûres sont très proches ;
2. le potentiel de piqûres ne varie pas avec le pH, dans la plage 4 à 9 ;
3. la corrosion par piqûres n'a lieu que dans les domaines de pH où le film est très insoluble ;
4. l'attaque généralisée cathodique est une corrosion catastrophique puisqu'elle dissout jusqu'à 10 μ m/h en polarisation cathodique ;
5. l'immunité théorique n'est pas accessible pour les pH < 9. en effet aux potentiels où il faut descendre pour entrer dans le domaine de l'immunité d'aluminium, l'eau n'est plus stable, et il y'a H₂ qui se dégage

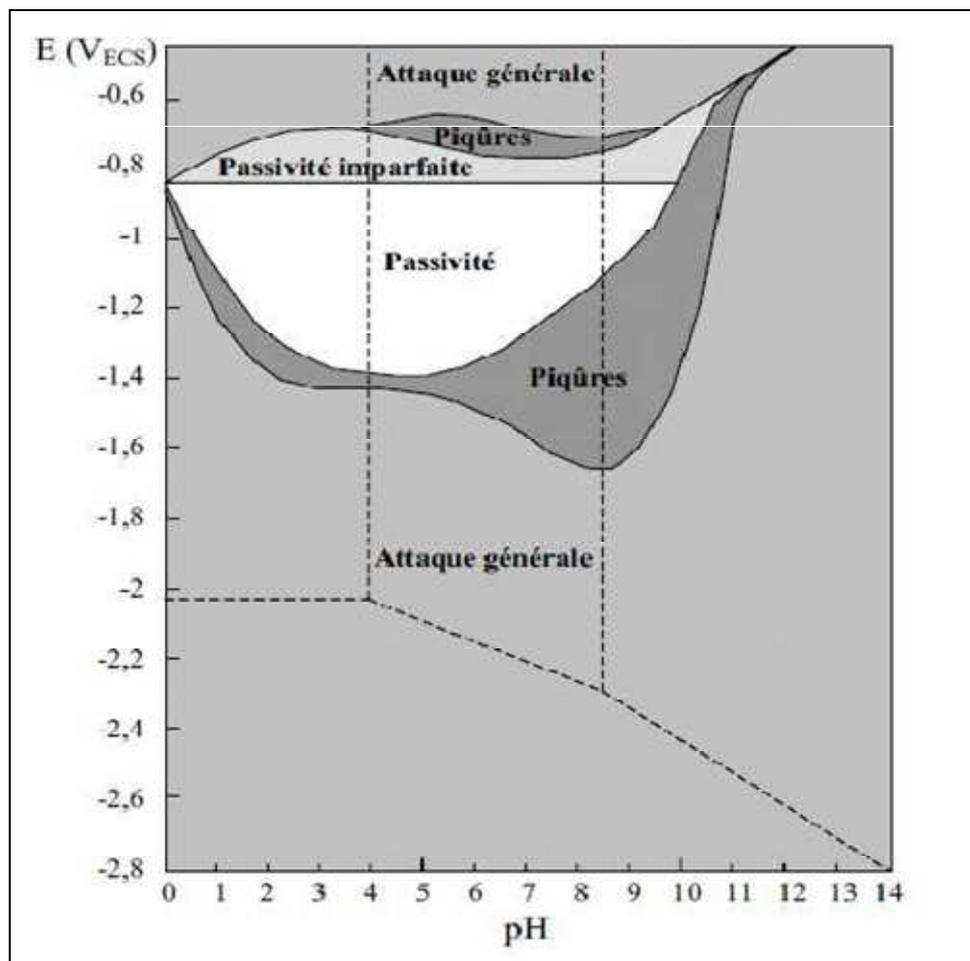


Figure I. 16 : Diagramme expérimental E-pH de l'alliage d'aluminium 5086 en milieu chloruré. (Les lignes pointillées rappellent le diagramme de Pourbaix de l'aluminium)[30].

2. 4. Comportement électrochimique d'aluminium

Le comportement électrochimique de l'aluminium est influencé par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion du métal. Le potentiel qu'on mesure sur l'aluminium n'est pas celui du métal, mais un potentiel mixte entre le film d'oxyde et le métal. Il n'est pas possible de mesurer celui du métal du fait que le film d'oxyde se forme instantanément en milieu oxydant, dans l'eau, fraction de seconde, le millième et même moins [29]. Sur l'aluminium la corrosion se propage sous forme de piqûres dans les milieux proches de la neutralité.

2. 5. L'aluminium métal passif

L'aluminium est un métal naturellement passif et n'a donc pas à être passivé, comme on le fait pour certains métaux. Il est naturellement toujours recouvert d'un film d'oxyde naturel Al_2O_3 . Le potentiel de dissolution de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux est de l'ordre -0.5 V/ESH, alors que son potentiel d'abandon est $E_0 = -1.660$ V/ESH. Un tel potentiel électronégatif, le place parmi les métaux les plus oxydables. En fait l'expérience montre que c'est un métal très stable surtout dans les milieux oxydant (eau, air...). Ce comportement est dû au fait que, comme tous les métaux passifs, l'aluminium est recouvert d'un film d'oxyde naturel continu et uniforme de la formule chimique Al_2O_3 , qui se forme spontanément à l'air libre :



L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, -1675 KJ [33], est l'une des plus élevées, qui soit ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de O_2 .

2. 5. 1. Structure du film d'oxyde naturel

Le film d'oxyde naturel, incolore, est en fait constitué de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10 nm [29]. La première, au contact du métal, compacte et amorphe, est appelée couche barrière compte tenu de ses propriétés diélectriques. Elle se forme dès que le métal, liquide ou solide, est en contact de l'air ou d'un milieu oxydant, quelle que soit la température, celle-ci n'ayant d'influence que sur

l'épaisseur atteinte. Elle se forme dans un temps très court, de l'ordre de la milliseconde. L'épaisseur maximale de cette couche est de l'ordre de 4nm. La seconde couche, a une croissance qui se fait à partir de celle-ci par réactions avec le milieu extérieur, probablement par hydratation. Son épaisseur finale, est atteinte au bout de plusieurs semaines, voir des mois, dépend des conditions physico-chimiques, tels que l'humidité et la température, qui favorisent sa croissance. Elle est moins compacte que la couche barrière et elle est poreuse. C'est elle qui réagit avec le milieu extérieur. Au contact prolongé avec l'eau, elle a tendance à croître, d'autant plus que la température est élevée, pour se transformer en (Bayérite) et en (Boehmite) dont les propriétés sont indiquées dans le tableau I.6. L'évolution de la couche d'oxyde dans une solution aqueuse est essentiellement fonction de la température du milieu. On constate par exemple, que la forme $(-Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$ (Bayérite) est la forme stable pour l'aluminium lorsque la température est inférieure à 90°C [29] :



tandis que la Boehmite $(-Al_2O_3 \cdot H_2O)$ apparaît pour une température supérieure à 90°C :



La Boehmite colmate les pores, elle favorise donc le phénomène de passivation de l'aluminium.

2. 5. 2. Influence des éléments d'alliage et addition

Leur concentration est généralement différente dans le film naturel et dans le métal. Il en résulte que la vitesse de formation et les propriétés de surface de l'oxyde dépendent de sa composition propre et non de celle du métal sous-jacent.

Par exemple, la vitesse d'oxydation d'un métal peut être réduite par un élément d'addition qui réagira préférentiellement avec l'oxygène pour former une couche d'oxyde au

travers de laquelle la vitesse de diffusion sera lente. Certains éléments renforcent les propriétés protectrices du film d'oxyde comme c'est le cas des alliages de la famille 5000 qui ont une bonne tenue à la corrosion. Par contre, d'autres éléments affaiblissent ces propriétés, comme c'est le cas des alliages de la famille 7000 qui ont une mauvaise tenue à la corrosion.

2. 5. 3. Variétés allotropiques

Dans le film d'oxyde naturel, l'aluminium peut exister sous plusieurs formes allotropiques qui dépendent des conditions de formation, en particulier de la température du milieu Tableau I.6.

Tableau I. 6 : Formes allotropiques d'alumine [29].

<i>Variété</i>	<i>Réseau cristallin</i>	<i>Désignation chimique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Domaine de température de formation (°C)</i>	<i>densité</i>
Alumine amorphe		Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	< 50-60	3,4
Bayérite	Monoclinique	Trihydroxide d'aluminium	$\alpha-Al(OH)_3$	60-90	2,53
Boehmite	Orthorombique	Hydroxyde oxyde d'aluminium	$\gamma-AlOOH$	>90	3,01
Corindon	hexagonal	Oxyde d'aluminium	$\alpha-Al_2O_3$	>350	3,98

2.5. 4. Passivation de l'aluminium et le pH

La vitesse de dissolution de l'alumine (Al_2O_3) dépend du pH ainsi que la montre le diagramme de la figure I. 17. Elle est plus élevée pour les pH acides et alcalins, ce qui correspond bien au caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium. Le pH n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en considération pour prévoir la stabilité du film d'oxyde naturel (et donc de l'aluminium) en milieu aqueux, aux pH acides ou aux pH alcalins. La vitesse de dissolution dépend également de la nature de l'acide ou de la base dissout dans l'eau. Comme les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre dans les milieux aqueux proche de la neutralité. La corrosion par piqûre dépend alors plus de la quantité d'anions dans l'eau tels que les ions chlorures que des variations de pH.

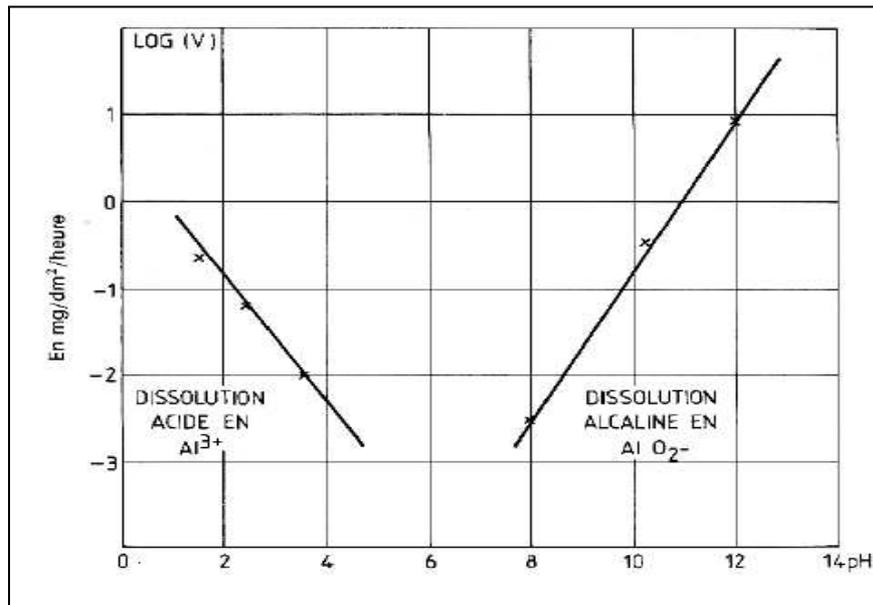


Figure I. 17 . Vitesse de dissolution de l'alumine en milieu aqueux en fonction du pH [29].

2. 6. Type de corrosions électrochimique de l'aluminium

La corrosion d'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisée ou uniforme, corrosion par piqûres, corrosion sous contrainte..., la prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium et de ses alliages.

2. 6. 1. Corrosion généralisée ou uniforme

L'aluminium mis à nu se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde de 5 à 10 nm d'épaisseur et sa résistance à la corrosion dépend de la stabilité de cette couche d'oxyde vis-à-vis du milieu corrosif. La corrosion généralisée se caractérise par une diminution d'épaisseur uniforme sur toute la surface du métal : la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par l'agent corrosif.

Dans une atmosphère naturelle, rurale ou marine, la vitesse de corrosion de l'aluminium est extrêmement faible, voire insignifiante. Elle ne dépasse pas 5 $\mu\text{m}/\text{an}$. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium dépend du pH du milieu corrosif, la corrosion ne pouvant pratiquement se produire que dans les milieux acides avec

pH < 4 et dans les milieux basiques avec pH > 9. Mais en fait, pour un pH donné, la vitesse de corrosion dépend fortement des ions présents dans la solution. Il existe des exceptions aux limites de pH à l'intérieur desquelles on peut utiliser l'aluminium : ainsi l'aluminium résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré (pH = 1) et dans l'ammoniaque (pH = 13).

2. 6. 2. Corrosion localisée

2. 6. 2. 1. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures : F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Les solutions contenant des ions Cl⁻ (faible diamètre, caractère polaire) demeurent les plus agressives vis-à-vis de l'aluminium. Les piqûres s'initient sur les points faibles de la couche d'oxyde : défauts mécaniques, présence de composés intermétalliques cathodiques (Al₃Fe, Al₂Cu en particulier) et dans un milieu jouant le rôle d'électrolyte. C'est un phénomène très complexe dont le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé. Cependant, les conditions dans lesquelles les piqûres sont initiées et se propagent sont maintenant définies.

2. 6. 2. 2. Mécanismes de corrosion par piqûres

Le mécanisme de la corrosion par piqûres peut être décomposé en plusieurs étapes :

- adsorption des ions Cl⁻ à la surface du film passif ;
- migration des ions Cl⁻ à travers le film passif ;
- propagation de la piqûre dans le métal.

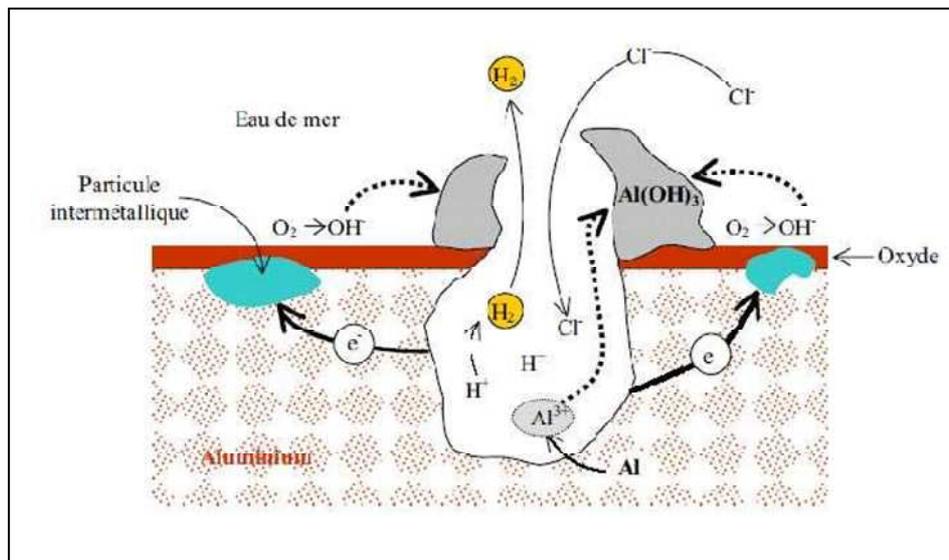


Figure I. 18 . Mécanisme de la piqûration de l'aluminium [31].

- **Amorçage des piqûres**

L'adsorption des ions agressifs sur le film d'alumine, préférentiellement au niveau des défauts de la couche d'oxyde, constitue la phase d'amorçage. La surface de cet oxyde est hétérogène et présente de multiples sites d'adsorption avec des énergies différentes. Seulement une minorité de ces sites permet l'adsorption des ions Cl^- , ce qui en fait un phénomène localisé. Un paramètre important contrôlant l'adsorption des espèces agressives est le pH correspondant au potentiel de charge nulle qui, dans le cas de la couche d'oxyde d'aluminium, est de 9,5. En dessous de cette valeur (pH neutre), la charge globale de la surface devient majoritairement positive et l'adsorption des ions Cl^- est favorisée grâce à une attraction électrostatique plus forte. Les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde formant ainsi une rupture dans le film passif : la piqûre est amorcée. Parmi les nombreuses piqûres initiées, seule une infime minorité va se propager et donner des piqûres stables. Les piqûres métastables sont de très petite taille et se repassivent instantanément dans les secondes qui suivent leur formation. Pour qu'une piqûre se propage, il faut que les conditions nécessaires à sa propagation (acidité et concentration en ions Cl^-) soient requises.

- *Propagation des piqûres*

Les piqûres stables se propagent suivant une série de réactions électrochimiques. Il faut distinguer deux parties : l'intérieur de la cavité à caractère anodique et l'extérieur de la cavité à caractère cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon la réaction (I.13). Les ions Al^{3+} formés s'hydrolysent au contact de l'eau selon la réaction (I.14). La présence des ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace vers le fond de la piqûre les ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution. Ces ions présents en grande quantité dans la cavité réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction (I.15). Enfin, le milieu s'acidifie ($\text{pH} < 3$) selon la réaction (I.16) et provoque l'auto-propagation de la piqûre.



A la surface de la piqûre, les réactions cathodiques ont lieu :



L'augmentation du pH à la surface de la piqûre entraîne la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les microbulles d'hydrogène provenant de la réduction des ions H^+ , poussent l'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose sous forme de pustules blanches. L'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre en forme de dôme de volcan obstrue progressivement l'entrée gênant ainsi les échanges ioniques, en particulier ceux dans lesquels les ions Cl^- sont impliqués. Cela peut entraîner le ralentissement, voire l'arrêt total de la propagation de la piqûre dans certains cas

2. 6. 2. 3. Caractérisation de la corrosion par piqûres

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

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

2. 6. 2. 4. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme (figure I.19) s'initie aux défauts de revêtement (découpe transversale des profilés, rayures...) puis se propage à l'interface métal peinture formant de fins filaments ($\approx 0,1$ mm de large et quelques mm de long). Ce phénomène se produit dans des atmosphères marines très humides.

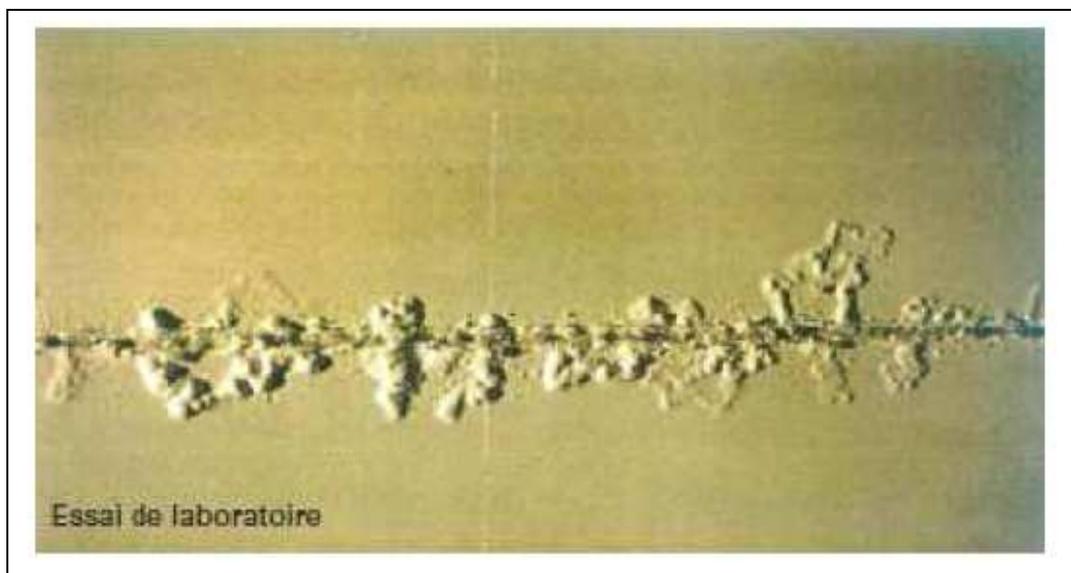


Figure I.19 : Corrosion filiforme de l'aluminium peint [32].

2. 6. 3. Corrosions structurales

Les corrosions structurales sont plus particulièrement concernées par le mode de pénétration de la corrosion dans le métal qui peut être particulière dans certains métaux. On les appelle structurales parce qu'elles sont directement liées à la structure métallurgique du métal. La distribution hétérogène des éléments d'addition et/ou des précipités est à l'origine de ces formes particulières de propagation de la corrosion. Pour l'aluminium, les corrosions structurales ne concernent que les alliages d'aluminium à hautes caractéristiques mécaniques : 2xxx, 6xxx, 7xxx, auxquels, il faut ajouter les alliages de la série 5xxx à hautes teneurs en magnésium ($Mg > 3,5 \%$). Elles diffèrent des autres formes de corrosion étudiées habituellement par le mode de pénétration dans le métal. La pénétration des corrosions structurales est souvent intergranulaire.

Pour les alliages d'aluminium trois formes particulières de corrosion structurale peuvent être rencontrées :

- la corrosion intergranulaire ;
- la corrosion feuilletante ou exfoliante ;
- la corrosion sous contrainte.

2. 6. 3. 1. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire que l'on rencontre sur différents métaux et certains alliages d'aluminium est une corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les joints de grain. De nature électrochimique, elle résulte de la présence aux joints des grains d'une zone continue et anodique par rapport à l'intérieur des grains. Pour les alliages d'aluminium, cette zone anodique a deux origines :

- soit la précipitation directe aux joints de grains de phases anodiques par rapport à l'intérieur des grains :
 - cas des phases Mg_2Al_3 dans les alliages série 5000 ;
 - cas des phases Mg_2Si dans les alliages série 6000 ;
 - cas des phases $MgZn_2$, Al-Zn-Mg dans les alliages série 7000.
- soit la constitution aux joints de grain d'une zone anodique appauvrie en éléments

nobles.

Dans les alliages de la série 2000 en particulier, la précipitation intergranulaire de phases du type Al_2Cu , Al-Cu-Mg ($\text{Al}_2\text{-Cu-Mg}$) peut entraîner une diminution de la teneur en cuivre dans la zone adjacente aux joints de grains et donc un couplage galvanique entre cette zone et le reste du grain.

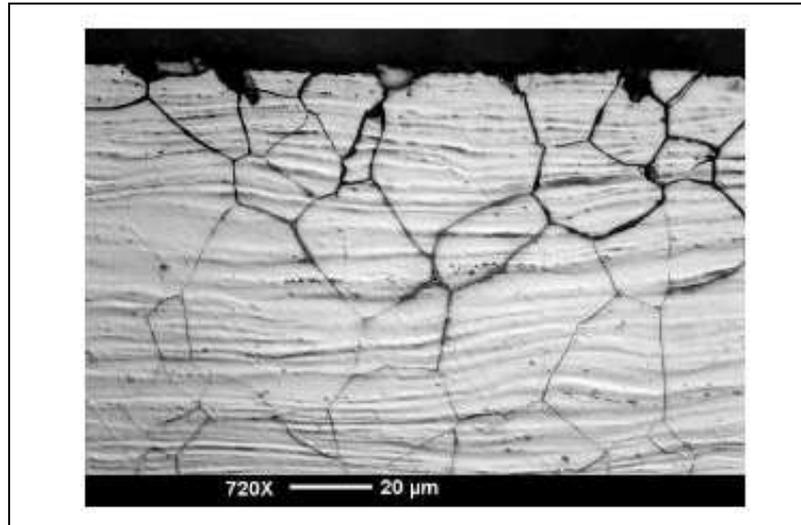


Figure I. 20 : Corrosion intergranulaire [32].

2. 6. 3. 2. Corrosion feuilletante (ou exfoliante)

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion de certains alliages d'aluminium qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (par laminage en particulier), plans qui correspondent généralement aux frontières de grains (corrosion intergranulaire) ou aux alignements de constituants insolubles. Le gonflement par les produits de corrosion fait écarter les feuillets de métal inattaqué qui s'écartent de la surface du métal comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante.

Ce type de corrosion qui concerne surtout les produits de faible épaisseur, fortement corroyés et présentant une structure fibrée, ne se rencontre pas avec les alliages des séries 1000, 3000 et 6000.

Il concerne les alliages des séries 2000 et surtout 7000 mais rarement les alliages 5000.

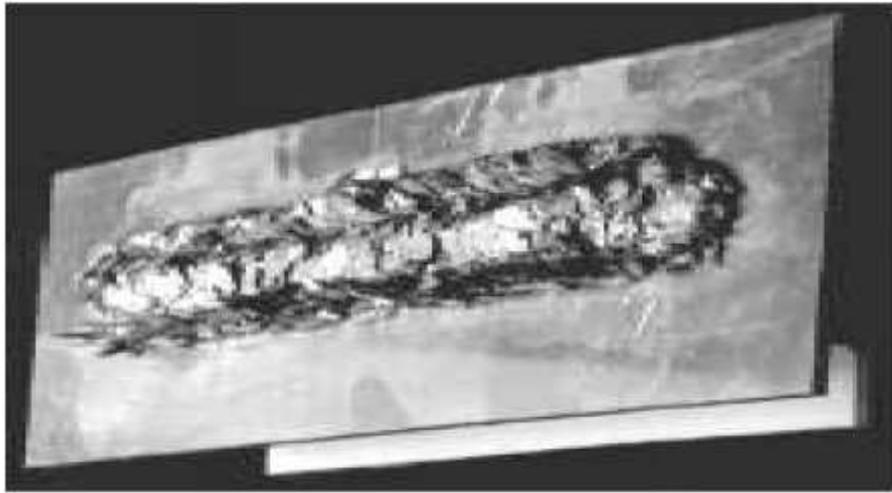


Figure I. 21 : Corrosion feuilletante de l'alliage 7020[32].

2. 6. 3. 3. Corrosion sous tension (ou sous contrainte)

Les alliages d'aluminium et plus particulièrement ceux à haute résistance peuvent être sensibles à la corrosion sous tension lorsqu'ils sont dans certains états métallurgiques : sous l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, il se forme des fissures dont la propagation toujours inter cristalline peut conduire à la rupture de la pièce.

Les mécanismes de la corrosion sous tension sont relativement complexes et font encore l'objet de différentes théories dont les principales font appel à la propagation électrochimique des fissures et à la fragilisation par l'hydrogène [32]. Lorsque la contrainte diminue, la durée de vie augmente et il existe un seuil en-dessous duquel on n'observe plus de rupture de corrosion sous contrainte avant 30 jours : ce seuil de contrainte admissible caractérise la résistance à la corrosion sous tension de l'alliage.

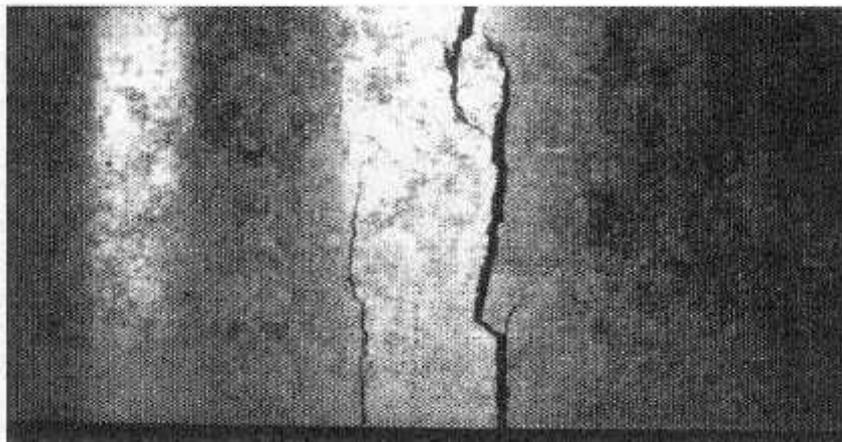


Figure I. 22 . Fissure de corrosion sous contrainte propagation électrochimique [29].

2. 6. 4. Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un milieu corrosif, ils forment une pile qui produit du courant en consommant le métal le plus électro-négatif qui constitue l'anode.

L'aluminium est anodique par rapport à la plupart des métaux (à l'exception du zinc et du magnésium). L'aluminium sera donc souvent la victime des assemblages mixtes en contact avec de l'eau ou un liquide qui constituera l'électrolyte de la pile. En fait, la vitesse d'attaque de l'aluminium dépend [29] :

- de la différence de potentiel entre les deux métaux en présence ;
- de la résistance électrique entre les deux métaux ;
- du rapport des surfaces cathode et anode ;
- du milieu corrosif et plus particulièrement de sa conductivité : l'eau de mer, de très faible résistivité (quelques Ohms / cm²) est particulièrement agressive à cet égard.

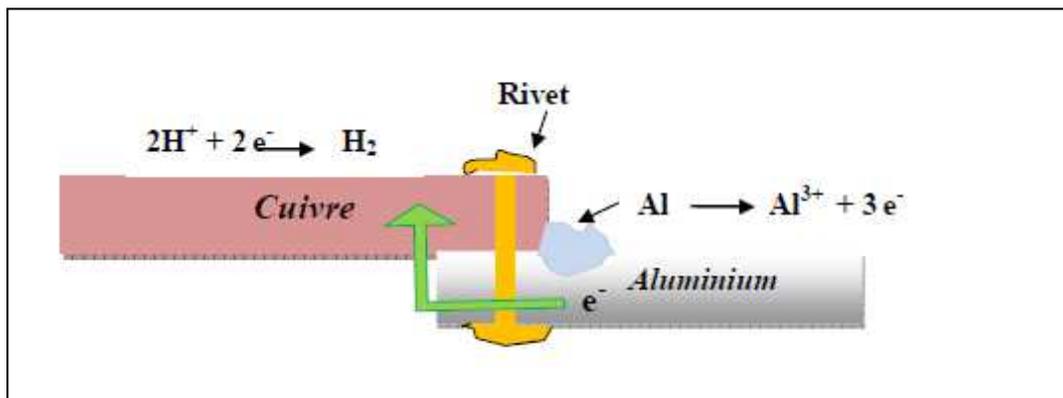


Figure I. 22 : Corrosion galvanique [29]

2. 6. 4. 1. Conditions de la corrosion galvanique

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** : dès que deux métaux de nature différente sont en contact, il y'a possibilité de corrosion galvanique. L'anode est constituée par celui dont le potentiel est le plus électro-négatif .L'expérience montre que la corrosion galvanique ne se

produit que si les deux métaux en contact présentent une différence de potentiel d'au moins 100 mV. L'intensité de la corrosion galvanique n'est pas fonction de l'écart de potentiel entre les deux métaux.

- **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.

2. 6. 4. 2. Paramètres de la corrosion galvanique

La corrosion galvanique fonctionnant comme une pile, et donc la densité de courant de couplage dépend de plusieurs facteurs dont la nature de l'électrolyte, le rapport de surface des deux métaux, la température et la distance entre les deux matériaux.

2. 6. 4. 2. 1. 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 influencer la cinétique 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. Les densités de courant de corrosion i_{corr} et galvanique i_g augmentent, rendant le matériau plus sensible à la corrosion localisée (galvanique, notamment) et généralisée. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans ce processus. Cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion galvanique.

- **Acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion galvanique et généralisée est fonction du pH de l'électrolyte. En effet, le potentiel de corrosion du matériau est plus noble et les densités de

courant plus élevées en milieu acide. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. 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 I.2) 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.

- **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine du phénomène de corrosion localisée. 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 se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion. 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.

- **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. 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.

2. 6. 4. 2. 2. Influence du rapport de surface Cathodique/ Anodique (S_C/S_A)

Le rapport S_C/S_A joue un rôle prédominant dans l'évolution de la vitesse d'une corrosion galvanique. En effet la densité de courant à l'anode, qui détermine la vitesse avec laquelle le métal se dissout, est une fonction du rapport [29] :

$$K = \frac{\text{Surface Cathode } (S_C)}{\text{Surface Anode } (S_A)} \quad (I.20)$$

La vitesse de corrosion est d'autant plus grande que le rapport S_C/S_A est grand c'est-à-dire que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Il n'est pas possible de jouer sur ce paramètre parce que la corrosion galvanique se développe toujours au plus près des contacts hétérogènes.

2. 6. 4. 2. 3. La distance

La corrosion galvanique est une corrosion de proximité. Elle se limite à la zone de contact. L'intensité de la corrosion décroît très vite au fur et à mesure qu'on s'éloigne, du point de jonction des deux métaux.

2. 6. 4. 2. 4. Influence du potentiel d'électrode

Généralement la corrosion galvanique n'est pas à craindre lors du couplage d'alliages dont la différence de potentiel de corrosion libre n'excède pas 50 mV dans le milieu considéré. Dans la pratique, on relève cependant quelques exceptions, en particulier si le rapport de surfaces anode/cathode est très défavorable. L'étape d'amorçage du phénomène résulte aussi souvent d'un couplage galvanique, provoqué par une hétérogénéité locale au niveau de la surface métallique ou du milieu, entre une petite zone anodique et le reste de la surface cathodique.

2. 6. 4. 3. Influence des éléments d'alliages sur la corrosion de l'aluminium et ses alliages

La corrosion des alliages à base d'aluminium est d'origine principalement galvanique. Cette forme de corrosion est liée à la présence des éléments d'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 alliages d'aluminium. Les éléments d'alliages, les traitements thermiques et les phases secondaires sont autant de facteurs susceptibles d'être décisifs en termes de corrosion, par leur capacité à délocaliser la corrosion.

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. La formation de particules intermétalliques où la ségrégation de secondes phases dans l'alliage d'aluminium 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^{ème} 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 effectués 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. Ces essais 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 I. 7)

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 I. 8). 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 [4]. La mesure des potentiels de corrosion

des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille (<100µm).

Tableau I.7 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. [31].

Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées
5000	Mg	Al_3Mg_2 , Al_9Mg_5	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
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_2Cu Al_2CuMg	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Tableau I. 8 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [29].

	Particule intermétallique / seconde phase	E_{corr} (mV/ECS)
particules cathodiques	Si	-170
	Al_3Ni	-430
	Al_2Cu	-440
	Al_3Fe	-470
	Al_6Mn	-760
	Al	-840
particules anodiques	Al_2CuMg	-910
	$MgZn_2$	-960
	Al_3Mg_2	-1150
	Mg_2Si	-1190
	Al_8Mg_5	-1240

- **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. 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. 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 I.23).

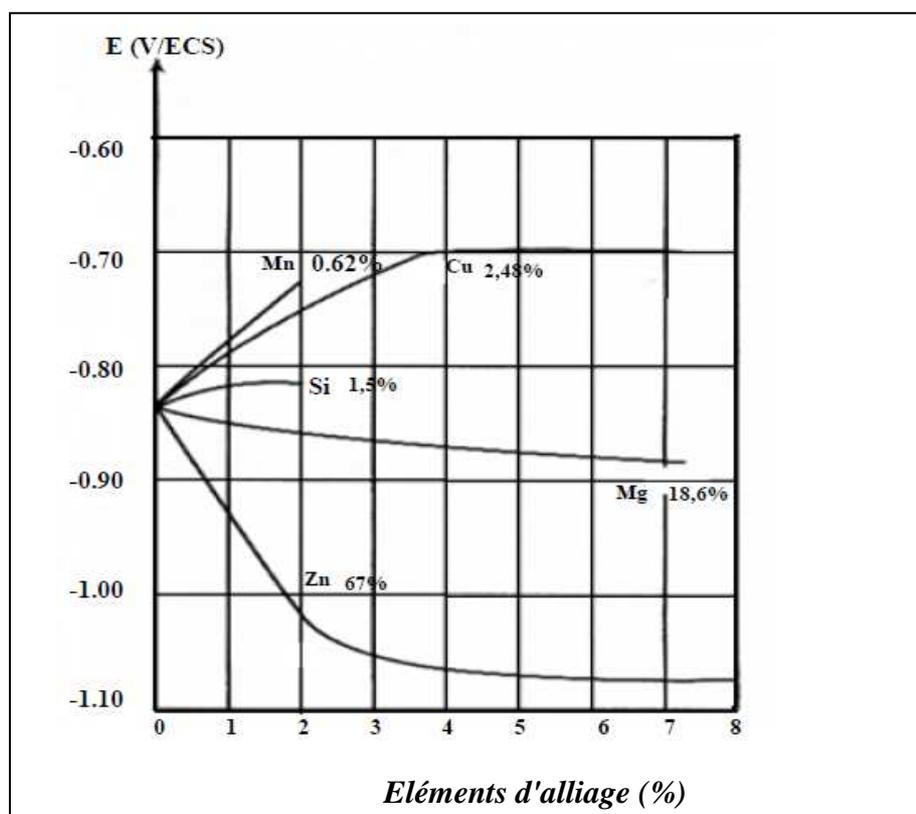


Figure I. 23 : Evolution de E_{corr} de Al en fonction du % at. d'éléments d'alliage ajouté. (Les % indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages) [29].

2.7. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en générale de réels problèmes en atmosphère, eau douce, eau de mer et pour la plupart des sols. Une «bonne résistance à la corrosion» sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de prévention focalisés sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons le voir dans la Figure I.24. [34], [35].

Dans le cas particulier du radiateur du chauffage, la solution mise en jeu concerne l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion, dont l'étude fera l'objet des chapitres suivants.

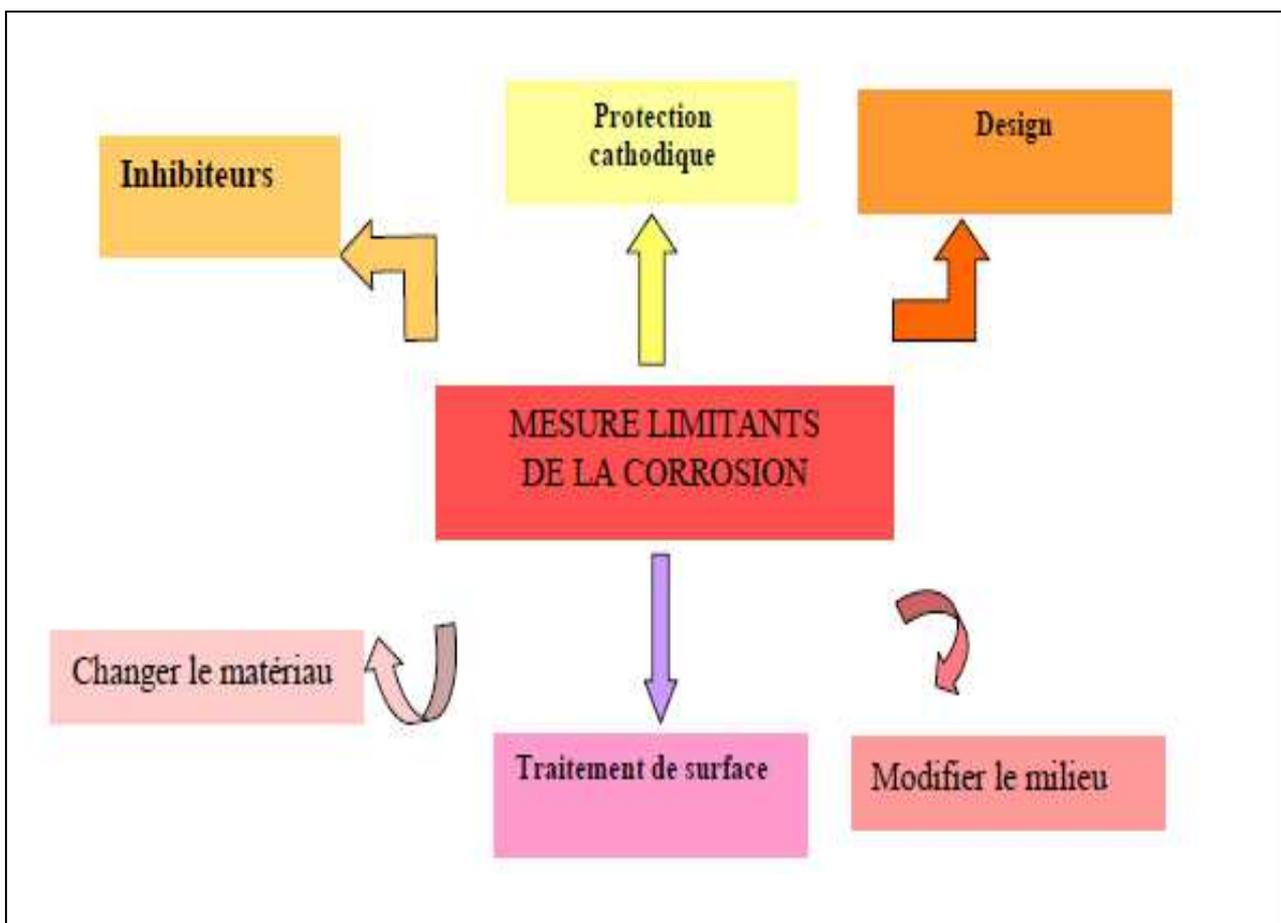


Figure.I.24 : Moyens de prévention de la corrosion

2. 8. Conclusion

Pour répondre aux demandes sans précédent du transport mondial actuel, de plus en plus d'exploitants et d'opérateurs de tous horizons optent pour l'aluminium [36]. Ses caractéristiques uniques alliant force, durabilité et cyclabilité, en font un matériau fiable, sûr et économique qui seul peut répondre aux nouvelles exigences de performance et de protection de l'environnement. Parmi les avantages, on peut citer le gain de poids, la résistance à la corrosion, une sécurité accrue [37].

Les avantages économiques de l'aluminium sont synthétisés dans le schéma suivant (Figure I.25.):

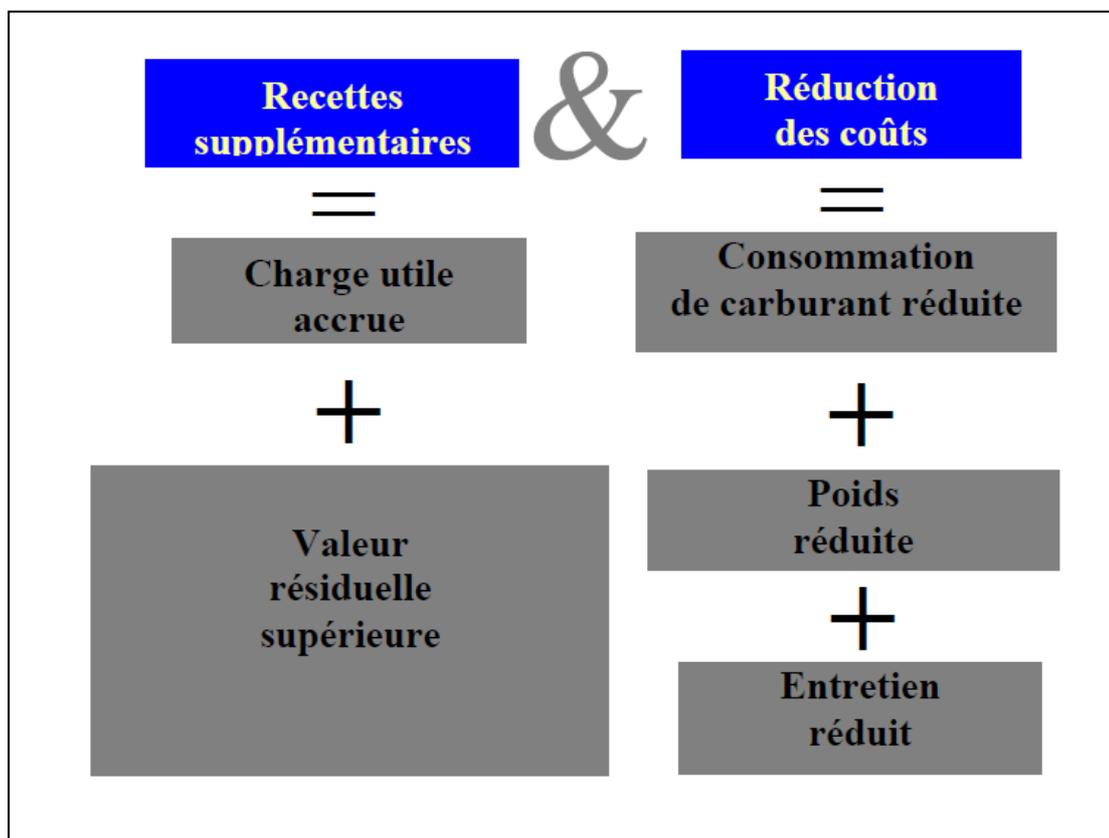


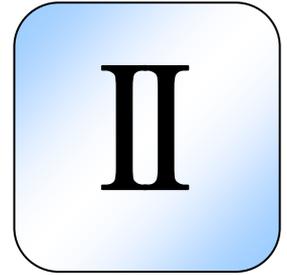
Figure I.25. Les avantages économiques de l'aluminium

Pour toutes ces raisons, l'emploi de l'aluminium dans l'automobile est désormais commun et est appelé à encore croître d'une manière importante.

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage. Cependant pour certains éléments, la résistance à la corrosion peut être influencée [38].

L'aluminium est un métal thermodynamiquement réactif, mais il montre une excellente résistance à la corrosion du fait de la formation naturelle d'un mince film d'oxyde, extrêmement stable. La tenue à la corrosion de l'aluminium est régie par le film d'oxyde naturel. 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.

L'aluminium est un métal passif.



METHODES EXPERIMENTALES

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2%Na Cl)

Notre étude expérimentale est constituée de deux parties. La première étape étant l'élaboration des alliages d'aluminium. L'élaboration est faite au niveau de l'Atelier de Fonderie de l'entreprise ETRAG (Entreprise de Fabrication de tracteurs agricoles) de Constantine.

La seconde étape est la caractérisation métallurgique microstructure (Laboratoire de Mécanique des Solides et Systèmes) et électrochimiques (laboratoire d'ingénierie des surfaces).

1. Elaboration des Alliages d'aluminium de fonderie.

1.1. L'alliage AlMg5Si (AC-51400)

Mode d'élaboration

La fusion se fait dans un four à combustion à gaz et à l'air comprimé. La température de formage ne doit pas dépasser les 1200°C, doit être surveillée régulièrement.

L'éprouvette utilisée est élaborée à partir de l'aluminium d'une pureté de 99.98% et de l'alliage binaire $Al_{80}Mg_{20}$ et $Al_{88}Si_{12}$ et du zinc et de cuivre, les métaux sont découpés en petits morceaux de section carrée (5mm) .Avant leurs fusion ils sont pesés a l'aide d'une balance numérique avec une précision de 0.1mg puis mis dans un creuset en céramique.

Le creuset est ouvert ce qui permet d'introduire le Zn et Cu

Les pertes au feu d'aluminium, du zinc, du cuivre, et du magnésium sont respectivement de 0,1 %, 1 %, 1 %, et 3 %.

Dès que le pied de bain est fondu, la charge doit être couverte d'un produit (KCL) appelé COVERAL 90 qui se présente sous forme d'une poudre blanche, afin d'éviter l'oxydation. La dose d'emploi est de 0.16% de la charge totale.

Dégazage

La masse liquide subit un traitement de dégazage dans le four. On utilise un dégazeur portant la définition (Dégazer 701 SM), qui se présente sous forme des pastilles et qui réagit à une température de 720°C. La dose d'emploi est de 0.20% de la charge totale. Le dégazage doit être assuré sous vide. Il est à noter qu'on procède à l'opération du dégazage afin d'éviter la formation de porosités. On procède ensuite, au contrôle de l'efficacité de cette opération de dégazage à l'aide d'un microscope.

Affinage du grain

L'opération d'affinage du grain est indispensable pour obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques et se fait à une température de 750°C. On a utilisé un raffineur titanique sous forme

d'un alliage mère au titane et au bore appelé 1A-T5B (Al Ti 5% B 1%) , Cette opération a pour but de:

- modifier la texture et l'orientation des cristaux de silicium.
- affiner la structure.

Mise au titre (correction de la teneur en Mg)

Pour s'assurer de l'exactitude de la composition de notre alliage, on procède à des prélèvements d'une éprouvette de spectrométrie du bain liquide qui est immédiatement analysée. Cette analyse a pour but d'éviter deux situations possibles:

- Un élément étant à teneur trop faible: par exemple, dans le cas du magnésium, en effectue une correction au métal fondu au moyen d'alliages mères de type AlMg20.
- Un élément se trouvant en excès: dans ce cas, on doit dans la mesure du possible, ajouter du métal neuf contenant en principe moins de cet élément, au métal fondu pour le diluer.

Coulée et moulage

Le Moulage est fait dans moule en sable à prise chimique qui est composé de deux mottes; ce sable est un mélange de silice et de résine furanique . Pour faire un moule, on utilise généralement deux plaques modèles et deux châssis sur la plaque modèle de façon que celle-ci laisse son empreinte dans le sable. On ferme ensuite le moule par l'assemblage des deux châssis et on le remplit avec du métal en fusion a partir de passage de coulé dont la température de coulé est de l'ordre de 720°C, pour obtenir une éprouvette de dimensions normalisées.

Cette dernière, ayant subit la même série d'opérations que les alliages élaborés à des fins industrielles, présente exactement les mêmes caractéristiques que ces derniers.

Composition chimique.

La technique utilisé pour définir la composition chimique de notre alliage c'est l'analyse par fluorescence X

- **Principe**

Lorsqu'un rayonnement X primaire, de longueur d'onde donnée, frappe une substance quelconque ,il provoque l'émission d'un rayonnement X secondaire caractéristique des éléments qui l'émettent.

Ceci est la base de la technique d'analyse par spectrométrie de fluorescence X.

L'analyse d'un rayonnement de la fluorescence X d'une substance donnée se fait, soit en utilisant un spectromètre à dispersion de longueur d'onde(WDS), soit un spectromètre à dispersion d'énergie(EDS). Le tableau II.1 présente composition chimique de l'alliage AlMg5(Si)

Tableau II.1. Composition chimique de l'alliage AlMg5(Si) analysé par fluorescence X

Si %	Fe%	Cu%	Mn%	Mg%	Ni%	Zn%	Ti%	Al%
1,27	0,26	0,06	0,45	5,67	-	0,07	0,12	92,10

1.2. L'alliage AlSi7Mg0,3 Industriel (AC-41200)

Parmi les alliages d'aluminium de fonderie l'alliage AlSi7Mg0,3 est considéré comme la première nuance la plus fabriquée au monde suite à ses bonnes propriétés mécaniques et son bon comportement à la corrosion. Notre travail est basé sur la caractérisation électrochimique et la comparaison entre les deux nuances. Les échantillons de l'alliage AlSi7Mg0,3 ont été découpés à partir d'une culasse de moteur automobile dont sa composition chimique est donnée dans le tableau II.2 ci-dessous

Tableau II.2. Composition chimique de l'alliage AlSi7Mg0,3 (culasse de moteur PSA 1,6HDI)

Si %	Fe%	Cu%	Mn%	Mg%	Ni%	Zn%	Ti%	Autres
6.5 à 7.5	<0.20	<0.25	<0.10	0.25 à 0.45	<0.04	<0.10	<0.20	<0.05 chaque <0.15 total



Figure II.1 : Culasse de moteur PSA 1,6HDI

2. Microstructure

2.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour l'observation micrographique nécessite un polissage mécanique Figure II.2 . Cette opération consiste à enlever mécaniquement des micros peaux avec des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fines. L'opération de finition a été effectuée sur un disque recouvert de feutre imbibé d'une solution d'alumine

Les échantillons prévus a cet effet ont été lavés, puis rincés dans une solution d'attaque chimique de KELLER (0,5 %) qui se compose de :

- Acide fluorhydrique (HF, $d = 1,14$) : 0,5 % ;
- Acide chlorhydrique (HCl, $d = 1,18$) : 1,5 % ;
- Acide nitrique (HNO₃, $d = 1,33$) : 2,5 % ;
- Eau (H₂O), 95, 5 %.



Figure II.2 : Polisseuse utilisée pour la préparation des échantillons

Observation

Grâce au microscope optique équipé d'une camera vidéo type « LEICA » (figure II.3) pilotée par ordinateur, il est possible de visualiser tous types de surfaces de tous les échantillons avant et après essai de corrosion avec un grossissement pouvant aller jusqu'à 1200 fois. De ces nombreuses observations et grâce à une bonne connaissance de la physique des solides, les diagrammes de phases des matériaux et de nombreux paramètres du microscope, une analyse précise peut être menée.

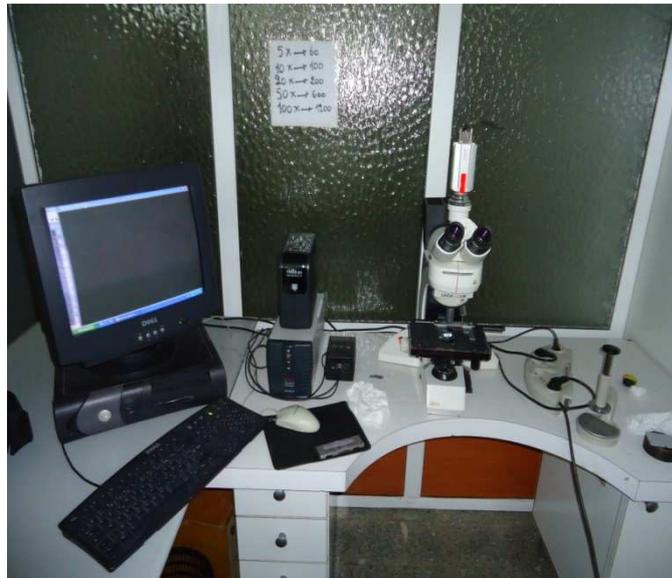


Figure II.3 : Microscope utilisé pour l'étude métallographique

3. Essai de dureté.

Les mesures ont été effectuées en trois endroits différents de l'échantillon.

Dans notre étude nous avons utilisé l'essai BRINELL (norme NFA03-102). La dureté HB s'exprime par le rapport de la charge appliquée à la surface de la calotte sphérique imprimée dans le métal, figure II.4 :

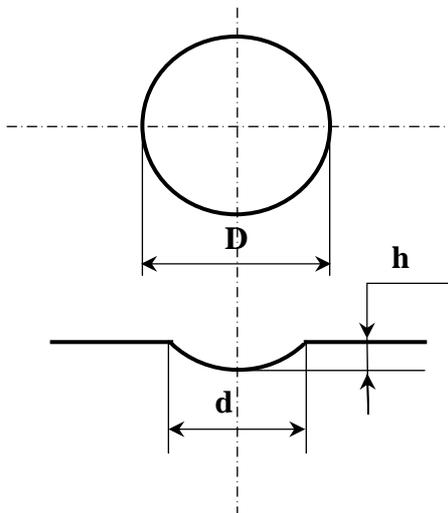
$$HB = \frac{0,102 \cdot 2 F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (\text{II.1})$$

Où :

F : Charge appliquée (N) ;

D : Diamètre de la bille (mm) ;

d : Diamètre de l'empreinte (mm).



d : diamètre de l'empreinte ;

D : diamètre de la bille ;

h : profondeur de l'empreinte.

Figure 22 : Essai Brinell. [39]

Des tableaux donnent directement la dureté BRINELL en fonction de "d" qui peut être mesurée avec une lunette à oculaire micrométrique d'un grossissement de l'ordre de 20 fois, figure 23, [39].

La charge appliquée et le diamètre de la bille doivent être adaptés aux alliages expérimentés, afin que le diamètre de l'empreinte soit compris entre le tiers et la moitié du diamètre de la bille.

Pour l'aluminium on applique une bille de 5 mm, sous une charge d'essais $F = 2452 \text{ N}$ (250 kgf), [39].



Figure II.4 : Machine pour l'essai Brinell

Pour mener à bien les mesures de dureté on doit veiller à :

- L'exécution de l'essai Brinell demande une surface plane, usinée ou meulée. Son état de surface doit permettre une lecture aisée du diamètre de l'empreinte: plus ses dimensions seront faibles, plus l'état de surface devra être soigné ;
- On applique la charge normalement à la surface et sans choc, en la faisant croître progressivement, de manière à atteindre en 15 s la charge fixée. On la maintient pendant 10 à 15 s, on décharge et l'on mesure le diamètre de l'empreinte. Cette précaution est introduite en raison des possibilités de fluage sous charge des métaux ;
- Il faut, de plus, tenir compte d'une déformation éventuelle de la bille au cours de l'essai. Elle n'est pas à craindre avec une bille en acier pour les duretés $HB \leq 450$, ni avec une bille de carbure de tungstène pour les duretés $HB \leq 600$. Il est donc recommandé d'utiliser une bille en carbure de tungstène pour les duretés intermédiaires ;
- Au-delà de 600, il faut utiliser des pénétrateurs en diamant [essais Rockwell ou Vickers] ;
- Une déformation de la bille peut se produire à la longue soit par changement de forme, soit par usure, et cela d'autant plus que les métaux essayés sont plus durs. Il est donc prudent de vérifier périodiquement l'état des billes ;
- Des précautions sont également à prendre pour éviter une déformation de la pièce : la distance du centre de l'empreinte au bord de la pièce ne doit pas être inférieure à $2,5 d$ et la distance entre les centres de deux empreintes voisines doit dépasser quatre fois leur diamètre. L'épaisseur de la pièce doit être d'au moins huit fois la profondeur de l'empreinte pour qu'aucune déformation ne soit visible sur la face opposée, [39].

Avec ces conditions, l'essai Brinell ne se prête pas à la mesure de la dureté de couches superficielles (cémentées, par exemple) ou de tôles minces.

4. Techniques de caractérisation électrochimique

Les techniques électrochimiques sont généralement réservées aux études en laboratoire. Elles ne nécessitent pas de longues durées d'essai et permettent d'obtenir des renseignements sur quelques paramètres de la corrosion, ainsi que sur les réactions limitantes des phénomènes : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur...

4. 1. Cellules électrochimiques

La caractérisation de la résistance à la corrosion aqueuse des alliages est effectuée dans une cellule électrochimique classique, représentée sur la Figure II.5. Le montage comprend trois électrodes :

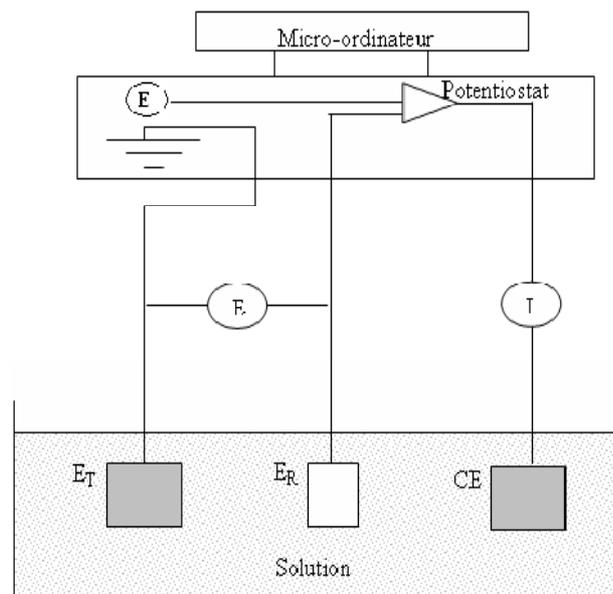


Figure II.5 : Montage électrochimique

4. 2. Les électrodes

- l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser disposé horizontalement au fond de la cellule, a été usiné sous forme d'un barreau de section carrée de 10mm et enrobé par la suite dans une résine à froid non conductrice

L'aire de l'électrode de travail en contact avec la solution est de 1 cm^2 ,

- une électrode de référence au calomel saturée (ECS), dont le potentiel normal est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH),

- une contre-électrode en platine. Cette électrode auxiliaire, disque de platine pour les mesures électrochimiques classiques, ou grille de platine pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, est disposée parallèlement à l'électrode de travail, afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ

Les électrodes sont reliées à un potentiostat. Les mesures sont répétées plusieurs fois de façon à évaluer la reproductibilité des résultats. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 200 ml de solution 3,2% NaCl.

La cellule étant en contact direct avec l'air ambiant, les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante.

Avant les mesures électrochimiques, les échantillons sont polis mécaniquement au papier SiC de granulométrie décroissante de 600 jusqu'à 4000. Une finition sur un feutre imbibée d'une suspension d'alumine, nous a permis d'obtenir une surface miroir. L'échantillon ainsi préparé est rincé à l'eau distillée puis un dégraissage à l'acétone suivi d'un lavage par l'eau distillée et enfin séché avec un jet d'air.

4. 3. Solution corrosive

Les essais de corrosion sont réalisés dans une solution de chlorure de sodium à 3,2% en poids. Cette concentration correspond à la teneur en ions Cl⁻ dans l'eau de mer. Le pH de la solution est de 5.5 à 6. Les cristaux de NaCl utilisés sont de qualité Prolabo.

4. 4. Dispositif de mesure

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat/Galvanostat de type GAMRY interface 1000 piloté par un micro ordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés grâce à un logiciel de mesure GAMRY FRAMEWORK, permettant le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données

Les électrodes de la cellule électrochimique sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre, figure II.6.



Figure II. 6 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

4. 5. Méthodes d'études

Le comportement électrochimique des électrodes élaborées lorsqu'elles sont en contact d'une solution de NaCl à 3,2% en poids a été observé par différentes techniques électrochimiques. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant.

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

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [40].

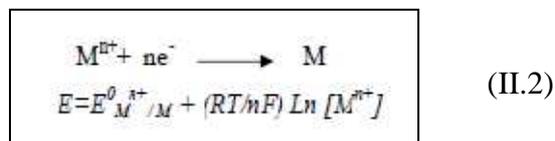
Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [41], [29] et [42].

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température.....) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface.

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



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

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

T = Température absolue de l'électrolyte en Kelvin

n = nombres d'électrons échangés

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

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

L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant global correspond à la somme algébrique des composants anodiques et cathodiques. La figure II.7. ci-dessous illustre ce principe [43] et [44].

Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel — pH- de Pourbaix qui définissent pour chaque couple métal- milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (Corrosion active), de composés solides en surface (passivation) [29]. Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique qui ne donne donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de

potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité – potentiel, ou courant-tension [45].

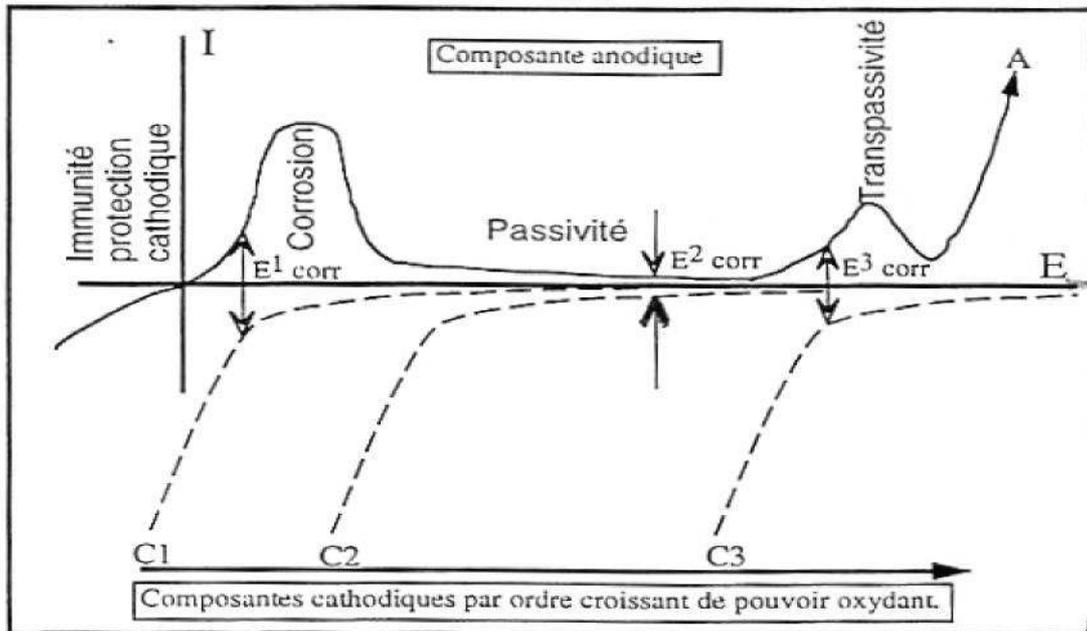


Figure II.7 : Positions du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon les processus cathodiques [40]

Les courbes de la figure (II.8.) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation.

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-à-dire, formation d'une couche protectrice passivante.

Courbe b : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Courbe c : le potentiel tend vers des valeurs plus négatives, c'est le cas d'une attaque continue du métal.

Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps.

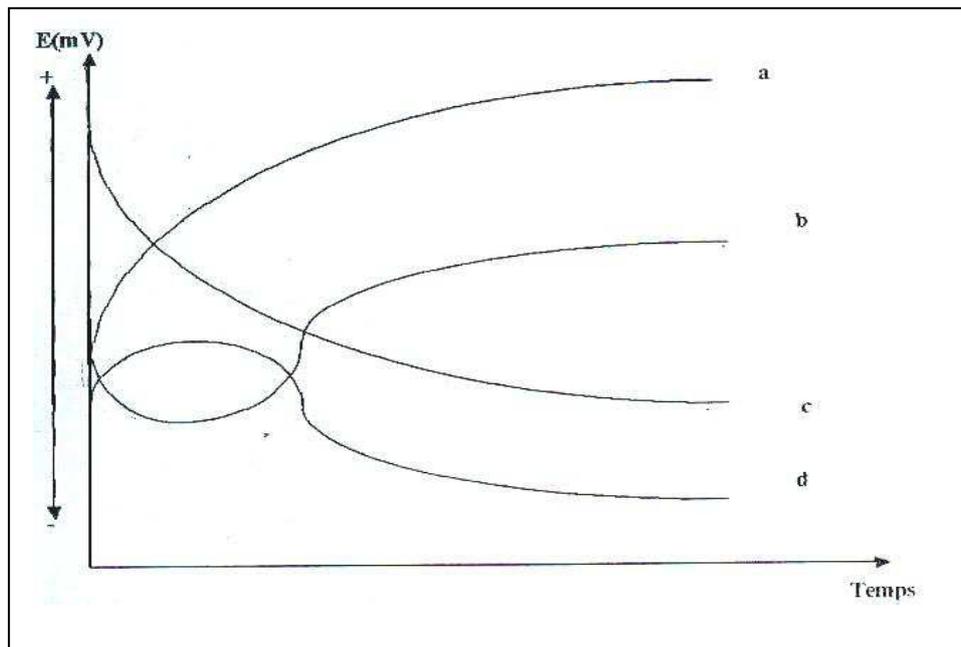


Figure II.8 : Les courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps $E=f(t)$. [45]

4.5.2. Tracés des courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel ($I=f(E)$) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

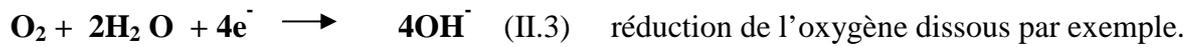
La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\text{Log}(I)$ exprimé en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en $\text{mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$. Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de -2500mV à $+1000\text{mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de balayage de $1\text{mV}/\text{s}$.

La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte présente deux branches : la branche anodique et la branche cathodique (Figure II.9.)

une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations:



une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :



La densité de courant est négative dans le domaine cathodique ; elle correspond à une réaction de réduction ; dans le domaine anodique, la densité de courant correspond à une réaction d'oxydation , elle est positive

Une mesure de la résistance de polarisation (R_p) est effectuée pour différentes durées d'immersion et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

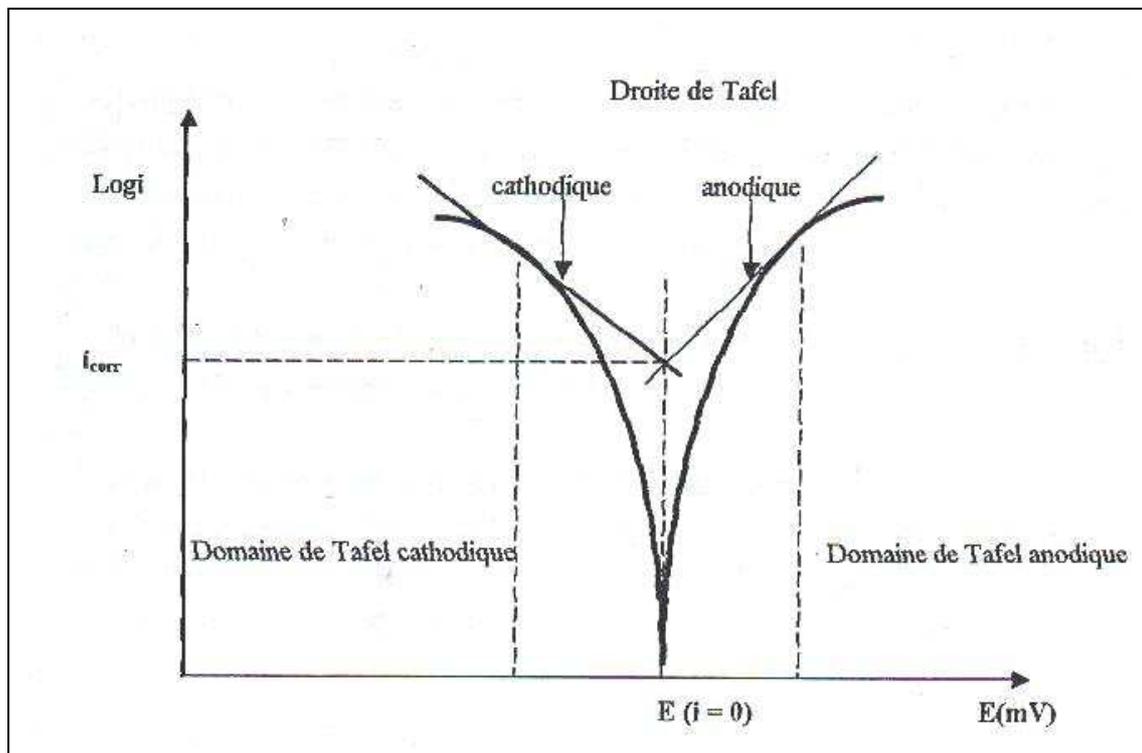


Figure II.9 : Courbe de polarisation $I=f(E)$ [35]

4.5.3. Les droites de Tafel

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion.

Les courbes $\log i=f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel " (figure .II.9).

• Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel.

Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure. II.10 . ci dessous), peut être estimé directement [46] et [47].

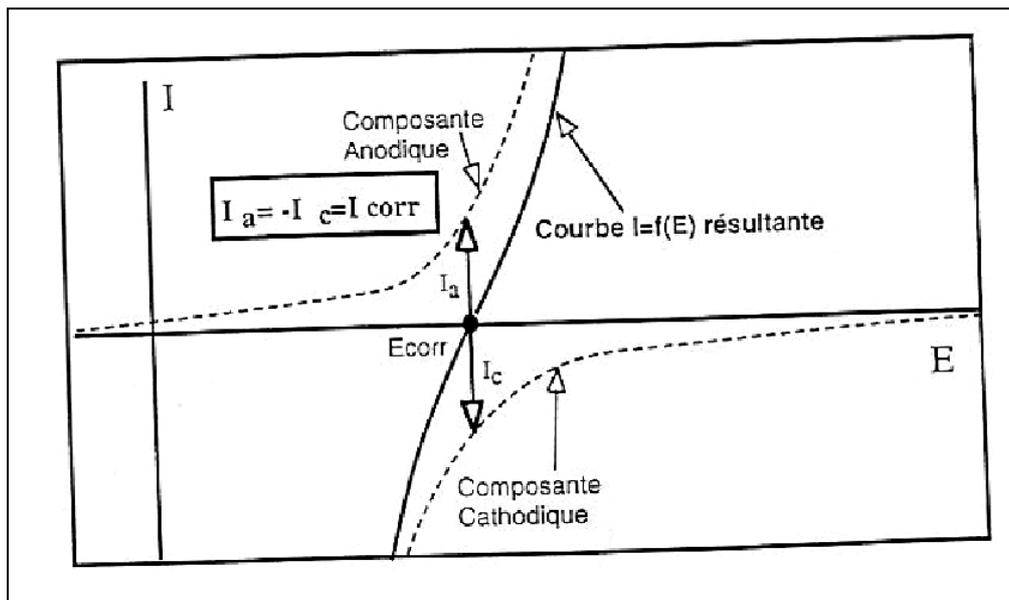


Figure II.10 : Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I_{corr} a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et coll. [48] qui a laissé son nom à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global.

La 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation, la 2^{ème} une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel [35].

La première méthode de Stern

Il s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la figure II.11

A : détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodiques et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log I, E$).

B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne ou par la chute ohmique à surtension élevée seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} .

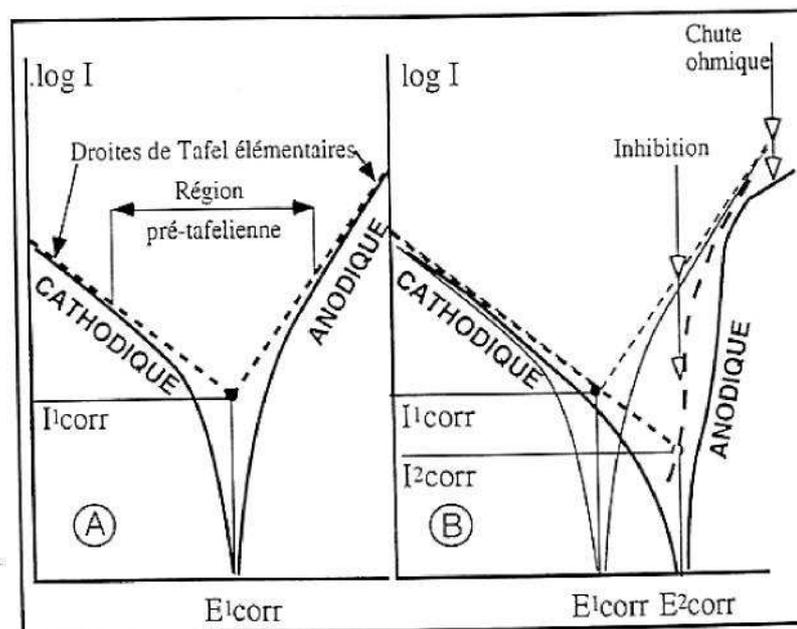


Figure II.11 : Première méthode de Stern

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log I, E$) aboutit au point ($I_{\text{corr}}, E_{\text{corr}}$). L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissout). L'ensemble de conditions est cependant assez contraignant : lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant de composante anodique parasite [48].

Il est désormais clair que les difficultés de mise en oeuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité [35] de la surface

et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stern est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat de E_{corr} [49] et [50].

La seconde méthode de Stern

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de E_{corr} : la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (\text{II.4})$$

L'hypothèse de lois exponentielles de Tafel entre les composantes anodique et cathodique et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge permet d'établir simplement la relation de Stern et Geary [51] et [48] :

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p(Ba + Bc)} \quad (\text{II.5})$$

Où Ba et Bc sont les exposants des lois de Tafel écrites sous forme :

Anodique : $I_a = I_{corr} \exp Ba (E - E_{corr})$ et

Cathodique : $I_c = -I_{corr} \exp Bc (E - E_{corr})$ avec $Bc < 0$

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de I_{corr} selon :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} \cdot W_a \cdot t}{10 \cdot F} \quad (\text{mg/dm}^2 \cdot \text{jour}^{-1}) \quad (\text{II.6})$$

I_{corr} : la densité du courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$).

t : la durée de l'essai (86400 s).

W : l'équivalent électrochimique du métal.

F : le Faraday, (96483 C).

4.5.4. Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu, voire non «perturbatrice» de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente de la courbe de polarisation $i = f(E)$, au voisinage de E_{cor}

$$R_p = \Delta E / \Delta i$$

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode .

Concrètement pour calculer une R_p , on effectue une mesure potentiodynamique avec une variation de potentiel de -10mV à 10mV autour du potentiel de corrosion, à une vitesse de 10 mV .s⁻¹ et on mesure la densité de courant résultant.

Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

La mesure de la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité – potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (figure.II-12), en faisant un balayage du potentiel de quelques millivolts autour du potentiel d'abandon . Au voisinage du potentiel d'abandon, on peut assimiler la courbe $i = f(E)$ à une droite [35].

La résistance de polarisation représente la pente de cette droite; elle est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion, et peut être calculée par la relation de "Stern et Geary " [51] et [48] :

$$R_p = \Delta E / \Delta I = \frac{B_a \cdot B_c}{2,3 (B_a + B_c)} \frac{I_{corr}}{I} = \frac{K}{I_{corr}} \quad (\text{II.7})$$

B_a, B_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique, tandis que R_p est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

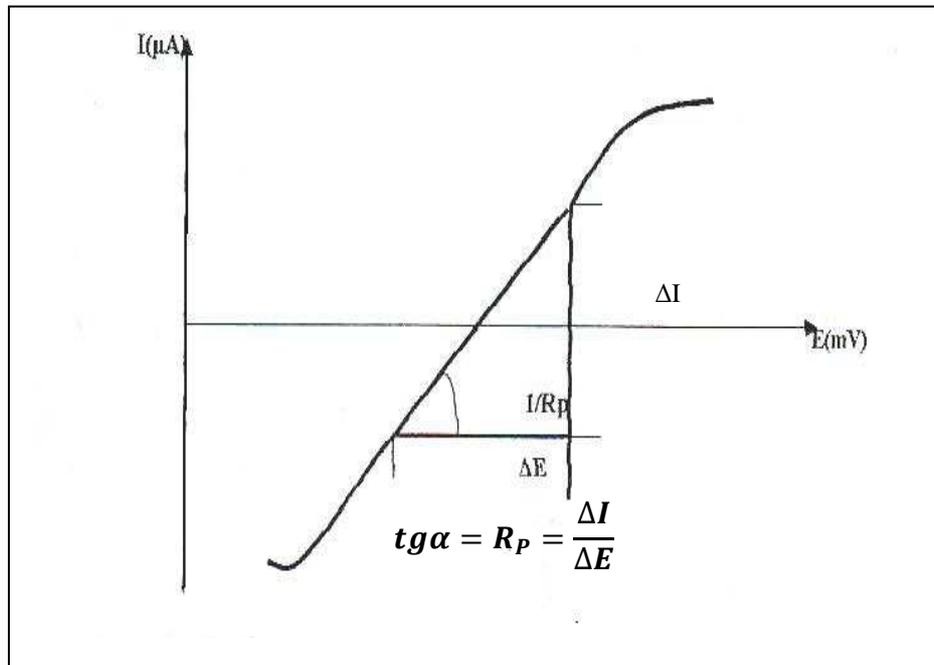


Figure II.12 : Courbe de la Résistance de Polarisation

4.5.5. Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou cyclique voltampérométrie) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. C'est une technique plus qualitative que quantitative. Pour un métal à l'état passif, l'enregistrement de la courbe de polarisation en mode cyclique permet l'observation des éventuelles apparitions ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) et la détermination de deux grandeurs caractéristiques du couple métal/milieu: le potentiel de germination de piqûre E_{gp} (correspondant à la rupture de la couche passive) et le potentiel de repassivation E_{rp}. Plus E_{gp} est éloigné de E_{corr}, meilleure est la résistance à la piqûration. Plus E_{rp} est proche de E_{gp}, moins grave est l'amorçage d'une piqûre, qui peut se repasser naturellement. Le cas où E_{rp} est plus faible que E_{corr}

Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. La détermination de ces grandeurs nécessite de prendre les précautions suivantes:

- vitesse de balayage en tension faible (typiquement de l'ordre de 20 mV/min)
- inversion du balayage en potentiel effectuée avant que la densité de courant de pic ne soit trop importante (inférieure par exemple à 0,1 mA/cm²) [54], [53]. Correspond à une impossibilité de repassivation, (Figure II. 13) [54].

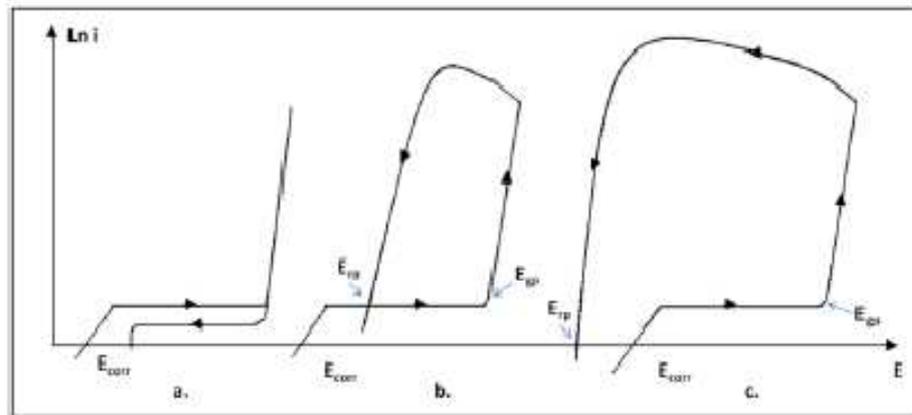


Figure II. 13. Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp} > E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp} < E_{corr}$) [52]

4.5.6. Mesures d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution [55].

Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance :

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

D'un point de vue expérimental, la précision et la commodité de la mesure déterminent le signal perturbateur le plus approprié. Cependant, étant donné l'appareillage de mesure disponible sur le marché, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques. L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re } Z$, $\text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi = \text{Re}Z + j \text{Im}Z \quad (\text{II.8})$$

Les relations entre ces quantités sont :

- d'une part,

$$|Z|^2 = (\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \text{ et } \varphi = \arctan \frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z} \quad (\text{II.9})$$

- d'autre part,

$$\text{Re}Z = |Z| \cos \varphi \text{ et } \text{Im}Z = |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.10})$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure II.14. dans le cas d'une interface électrochimique constituée : d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j C_d \omega} \quad (\text{II.11})$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure b selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe ($-\text{Im } Z, \text{Re } Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Dans la figure c, un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [57].

L'admittance $Y(\omega) = Z^{-1}(\omega)$ peut être analysée de la même façon.

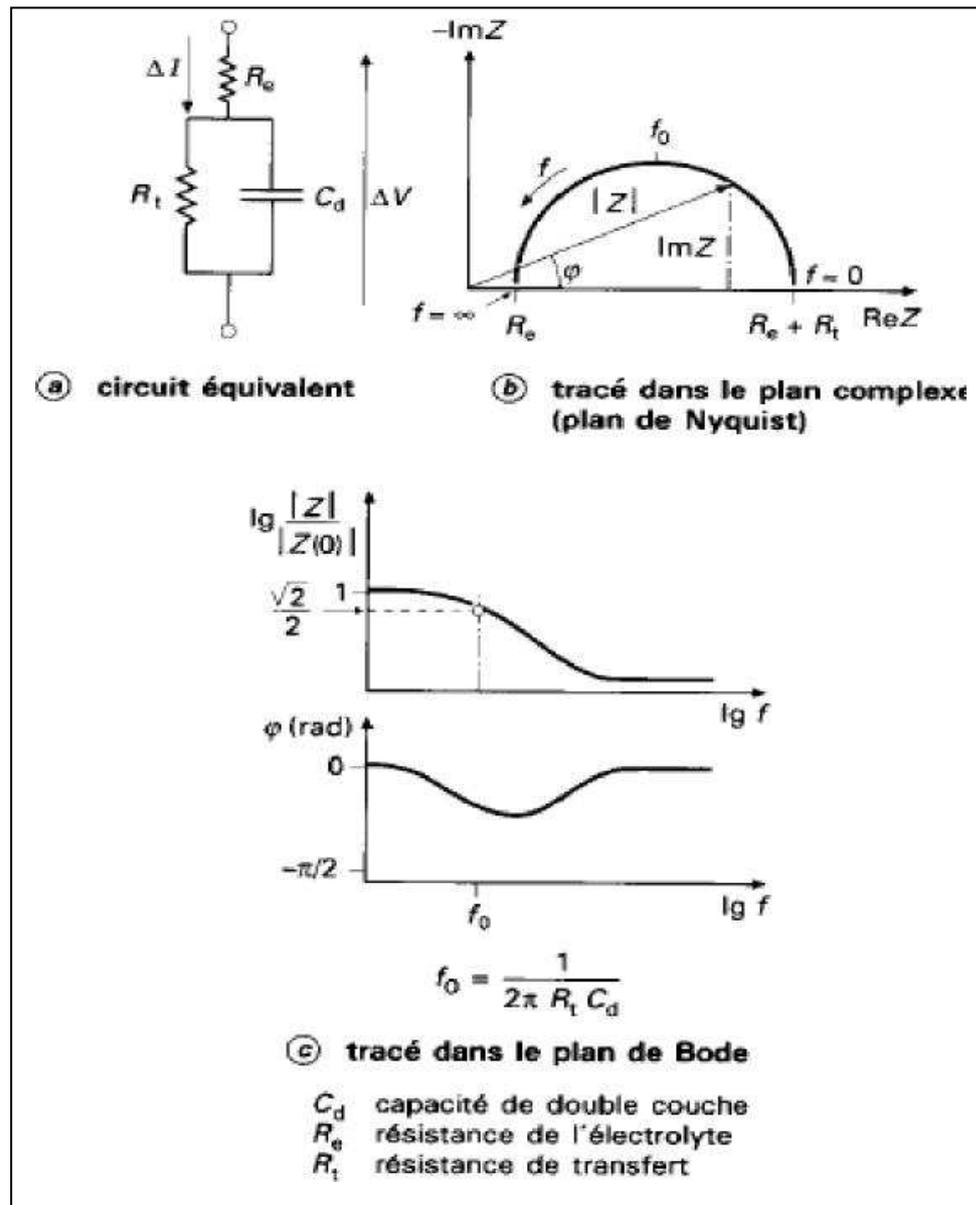


Figure II.14 : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a); diagramme de Nyquist(b) ou de Bode (c)

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine

des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [56].

Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance :

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de systèmes linéaires, la fonction de transfert est indépendante de l'amplitude du signal d'excitation.

La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constance du courant et du potentiel.

Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance :

La procédure générale de l'exploitation des diagrammes expérimentaux peut être résumée de la façon suivante : les paramètres cinétiques qui interviennent dans le mécanisme postulé pour le système considéré sont introduits directement dans l'expression théorique de l'impédance, puis la valeur des paramètres est ajustée par comparaison des courbes simulées et expérimentales.

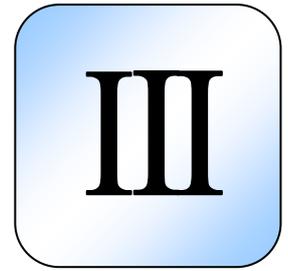
Cette méthode s'avère souvent longue et pénible, notamment lorsque le nombre de paramètres à faire varier est élevé. L'emploi de calculateurs puissants et de programmes adaptés facilite la procédure d'ajustement.

Une amélioration possible de cette démarche consiste à décomposer l'expression mathématique de l'impédance électrochimique en éléments de circuits électriques : selfs, capacités, résistances et éventuellement impédance de diffusion. L'impédance électrochimique devient alors équivalente à l'impédance d'un circuit électrique dont les composants sont fonction des différentes constantes cinétiques.

La variation de ces paramètres électriques entraîne une évolution de la forme du diagramme d'impédance facile à prévoir et limitée à un petit domaine de fréquence, à condition toutefois d'utiliser des circuits électriques adaptés.

Il existe une seconde démarche qui consiste à imaginer, à partir de l'allure de diagrammes expérimentaux, un schéma électrique équivalent, qui par simulation permet d'obtenir des grandeurs électriques caractéristiques. Cette manière de procéder est dangereuse car on ne peut, a priori,

attribuer aucun sens physique à une grandeur électrique ainsi déterminée. A une même impédance, il est d'ailleurs possible de faire correspondre plusieurs circuits électriques équivalents.



RESULTATS ET DISCUSSION

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2%Na Cl)

III.1. Microstructure des alliages étudiés

Les alliages obtenus ont été découpés et analysés en métallographie. Les micrographies des coupes polies montrent une structure de coulé typique. Elle est constituée de gros grains dendritiques orientés (allongés) et d'un eutectique(AlMg) comme on peut le constater sur la figure III-1.

L'analyse des échantillons de type AlSi7Mg (Fig. III-2) montre également les mêmes constituants microstructuraux.

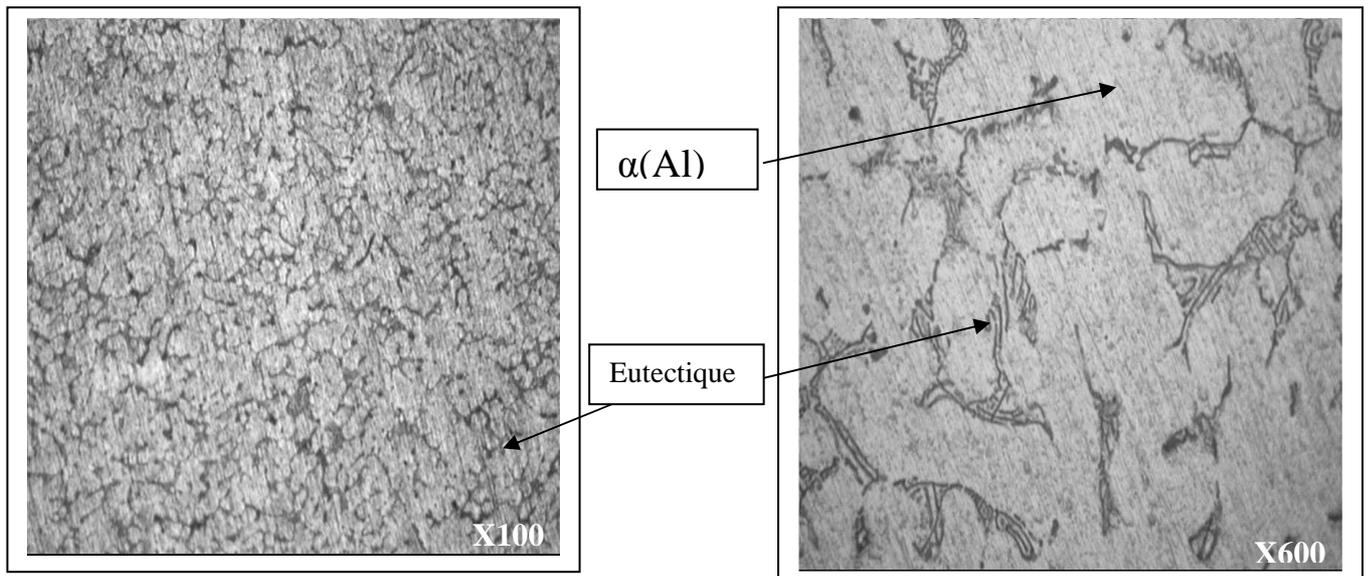


Figure III-1 Micrographies optique de l'alliage AlMg5(Si) (Attaque KELLER)

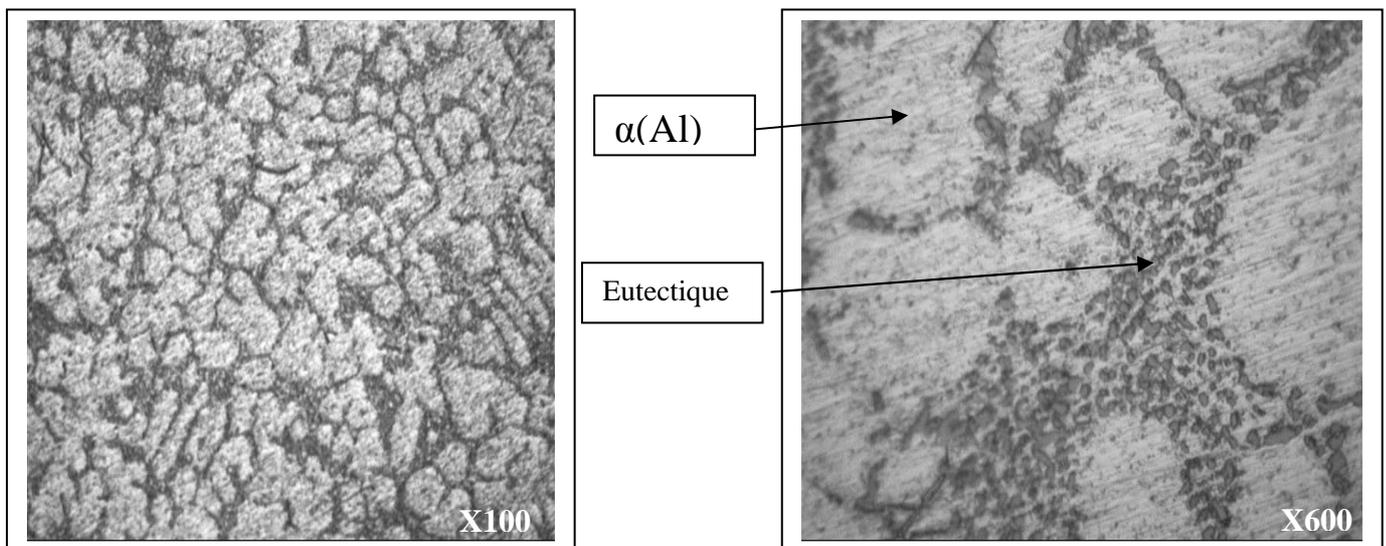


Figure III-2 : Micrographies optique de l'alliage AlSi7Mg0,3 (Attaque KELLER)

III.2. Essai de dureté

Tableau III.1 : données des essais de la dureté Brinell sur les deux alliages

Echantillons	Dureté, HB
AlMg5Si (Elaboré)	70
AlSi7Mg0,3 (Industriel)	90

III.3. Caractérisation électrochimique

Les essais sont réalisés sans agitation de la solution, à la température ambiante et à l'air libre

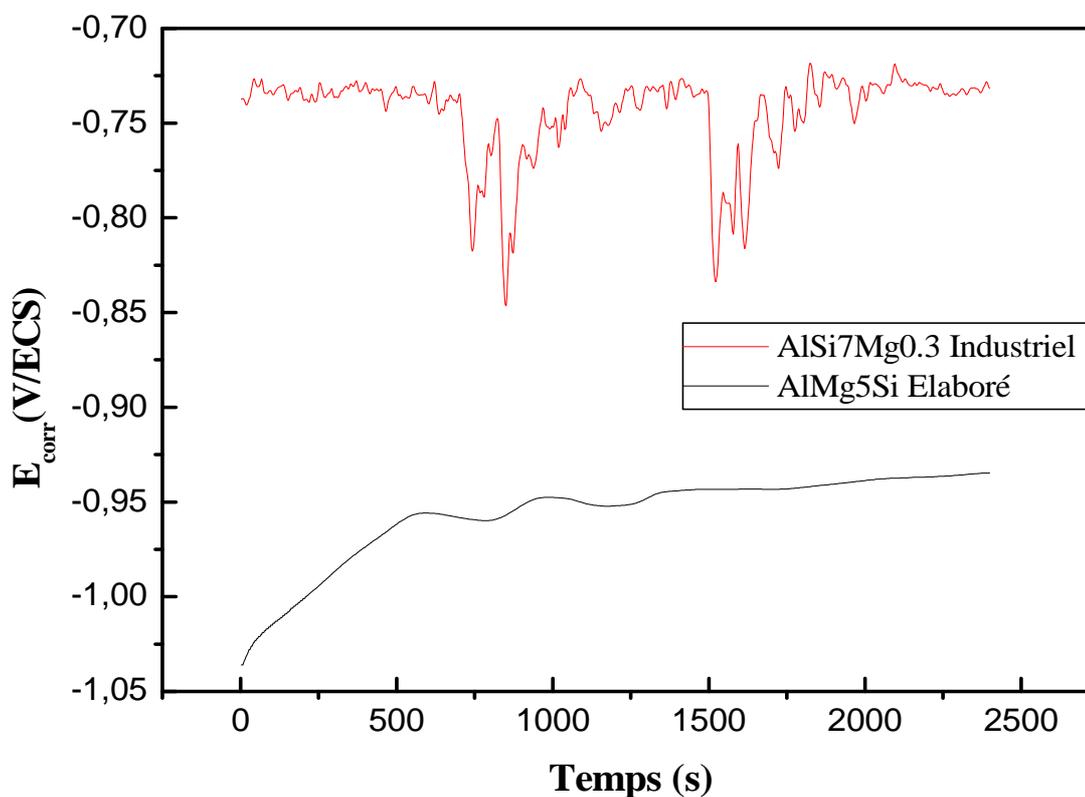


Figure III.3 : Evolution du potentiel d'abandon (OCP) des deux alliages AlMg5Si et AlSi7Mg en fonction du temps dans une solution aqueuse de 3,2% NaCl.

D'après la figure III.3 nous observons que le potentiel d'abandon de l'alliage élaboré (AlMg5Si) tend vers des valeurs plus électropositives jusqu'à environ 1980 seconde au-delà de cette valeurs le potentiel d'abandon tend à se stabiliser à -939.1 mV/ECS.

Pour l'alliage AlSi7Mg0.3 (Industriel) ; le potentiel à l'abandon manifeste une certaine stabilité dès les premières minutes d'immersion autour de -729 mV/ECS. On assiste cependant à quelques perturbations, augmentation du potentiel libre dans les intervalles (10-15 min) et (25-30 min). Le comportement semble classique dans les deux cas : Le métal se dégrade d'abord en libérant les ions Al^{+3} dans la solution. ces derniers réagissent avec les ions OH^- en formant un film passif composé d'oxydes et d'hydroxydes insolubles dans la solution.

III.3.2. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

La figure III.4 présente les diagrammes d'impédance de Nyquist des deux alliages enregistrés après 1 heure d'immersion dans la solution de NaCl à 3,2%, les paramètres cinétiques déduits à partir de ces diagrammes sont reportés dans le tableau III.

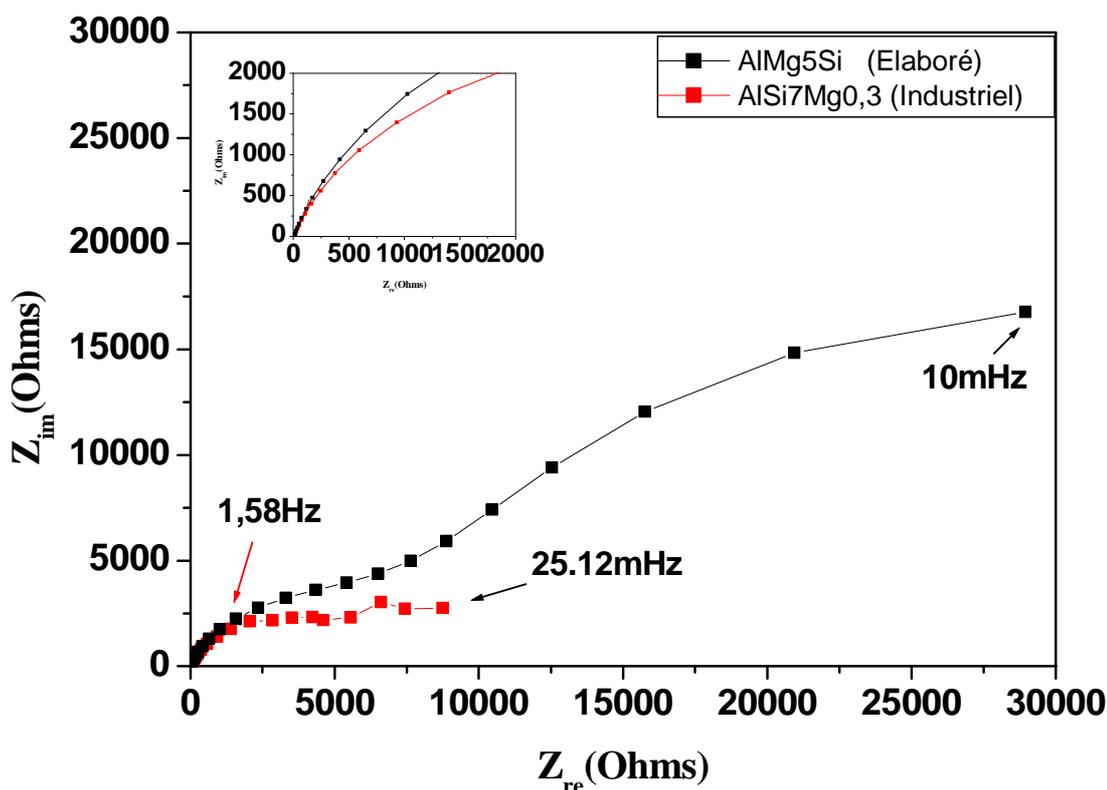
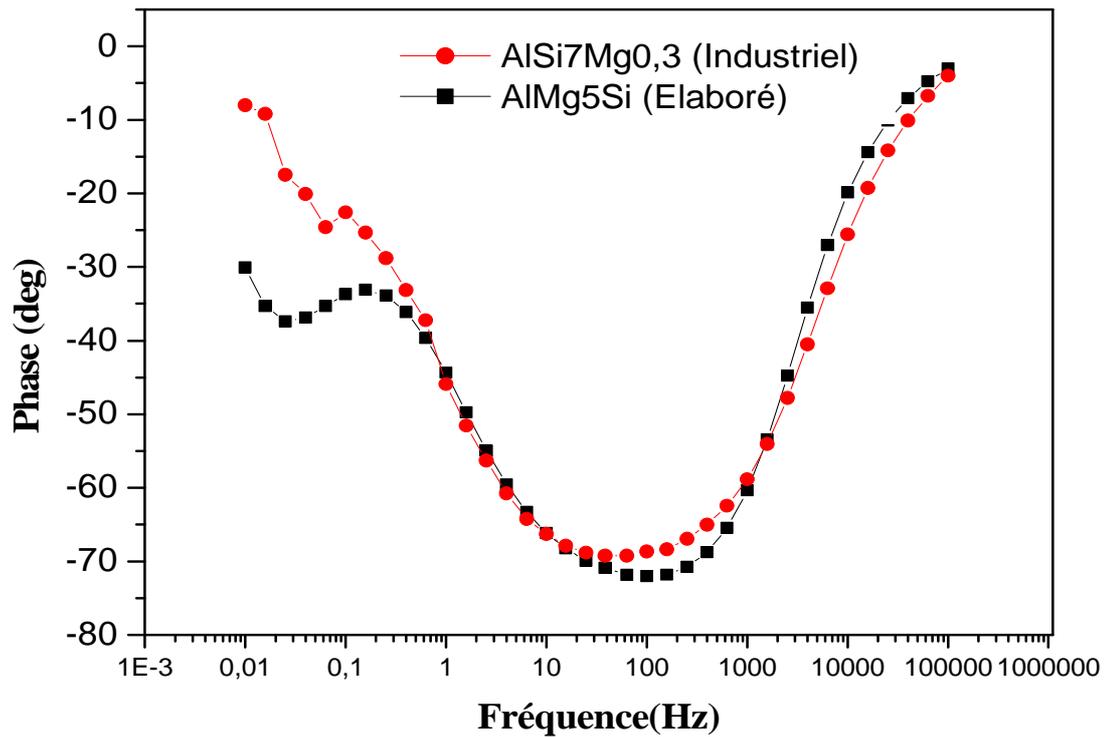
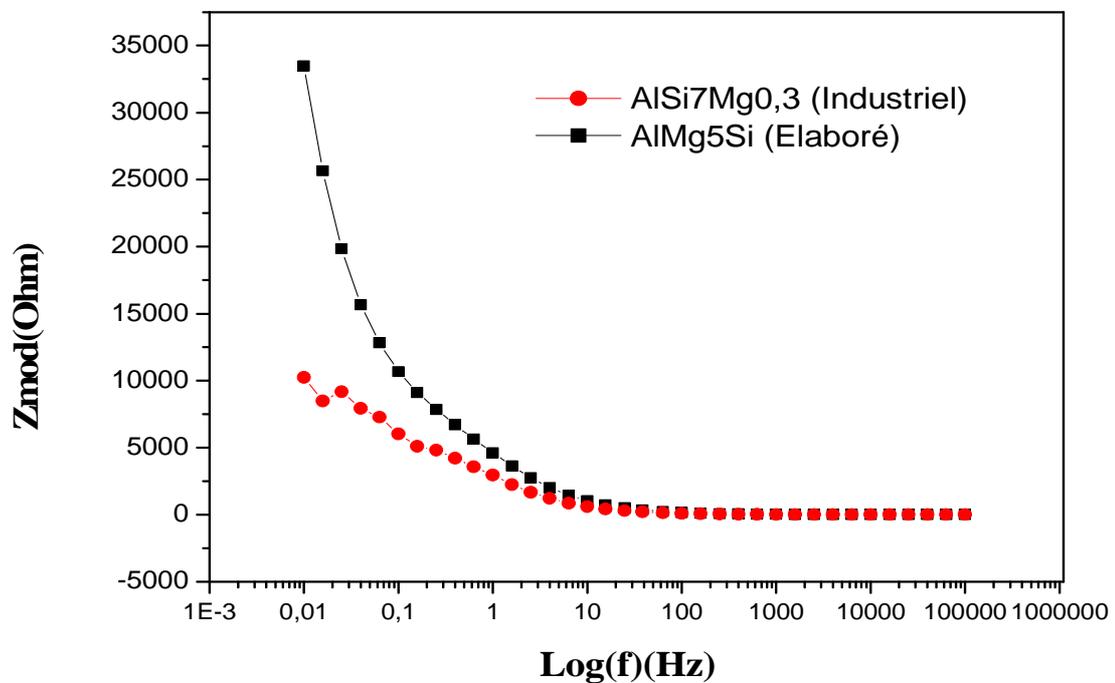


Figure III.4 : Représentations de Nyquist des alliages AlMg5Si et AlSi7Mg0,3 immergés dans une solution de 3,2%NaCl



(a)



(b)

Figure. III. 5 : Diagramme de Bode (a) en fonction de la phase , (b) en fonction du module des deux alliages AlMg5Si et AlSi7Mg0,3 après 1 heures d'immersion dans 3,2%Na Cl.

L'interprétation des diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent. Le circuit équivalent (Figure III.6) a été utilisé pour modéliser l'interface électrode /électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_t), la résistance du film passif (R_{film}), la capacité totale (Q) de l'élément de phase constante (CPE) et α le coefficient d'aplatissement, ont été calculés en simulant les données expérimentales avec le logiciel *Zview*. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III.2.

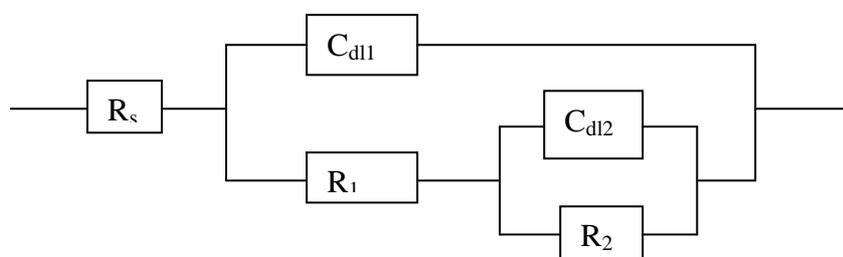


Figure III.6 : Circuit équivalent modélisé de l'interface électrode /électrolyte

Le tableau III.2 regroupe les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des deux alliages AlMg5Si et AlSi7Mg0,3 dans le milieu NaCl à 3,2%. Nous observons que la résistance de transfert R_t de l'alliage AlMg5Si est supérieure à celle de l'alliage AlSi7Mg0,3, ainsi, la résistance du film passif R_{film} formé sur la surface de l'alliage AlMg5Si est 6 fois supérieure à celle de l'alliage AlSi7Mg0,3. Nous observons aussi que la CPE_{film} de l'alliage AlMg5Si est inférieur à la CPE_{film} de l'alliage AlSi7Mg0,3, toutes ces observations laissent envisager une meilleure résistance à la corrosion pour l'alliage AlMg5Si.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance des alliages d'aluminium dans le milieu NaCl à 3,2 %

Paramètres Echantillons	R_s	R_1	C_{dl1}	α_1	R_2	C_{dl2}	α_2
	(Ohm.cm ²)	(Ohm.cm ²)	(μF/cm ²)	Coéf aplatissement	(Ohm.cm ²)	(μF/cm ²)	Coéf aplatissement
AlMg5Si	81,47	10586	48,04	0,711	32669	0,415	0,97
AlSi7Mg0,3	0,93	4622	0,77	0,99	5148	56,6	0,81

Pour les deux alliages, nous observons l'existence de deux boucles capacitives, les premières boucles aux hautes fréquences correspondant au phénomène de transfert de charge, tandis que les deuxièmes boucles aux basses fréquences sont attribuées à l'adsorption des hydroxydes et des oxydes sur la surface métallique en formant un film passif.

Nous observons également que la taille des deux boucles de l'alliage AlMg5Si (élaboré) est plus grande que celle de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel) cela est due à l'influence des éléments d'additions qui sont le magnésium (Mg) et le silicium (Si), dans le deuxième alliage le Mg (5%) et (0,3%) pour le deuxième alliage ce qui donne une meilleure résistance à la corrosion pour l'alliage élaboré (AlMg5Si).

D'après le diagramme de Bode en fonction de la phase (Figure III.5 (a)), nous observons que la phase prend des valeurs maximales aux valeurs intermédiaires de la fréquence avec l'existence de deux boucles capacitives (deux constantes de temps), ainsi la valeur absolue de la phase de l'alliage AlMg5Si (élaboré) est plus grande que celle de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel).

Sur les diagrammes de Bode en fonction du module (Figure III.5, (b)), nous observons une région résistive aux hautes fréquences, et une région capacitive aux basses fréquences, Nous remarquons aussi que la résistance de polarisation de l'alliage élaboré est nettement supérieure que celle de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel), donc l'alliage AlMg5Si (élaboré) est plus résistant à la corrosion,

Ce qui concorde bien avec le résultat obtenu par le diagramme de Nyquist.

III.3.3. Voltamétrie cyclique

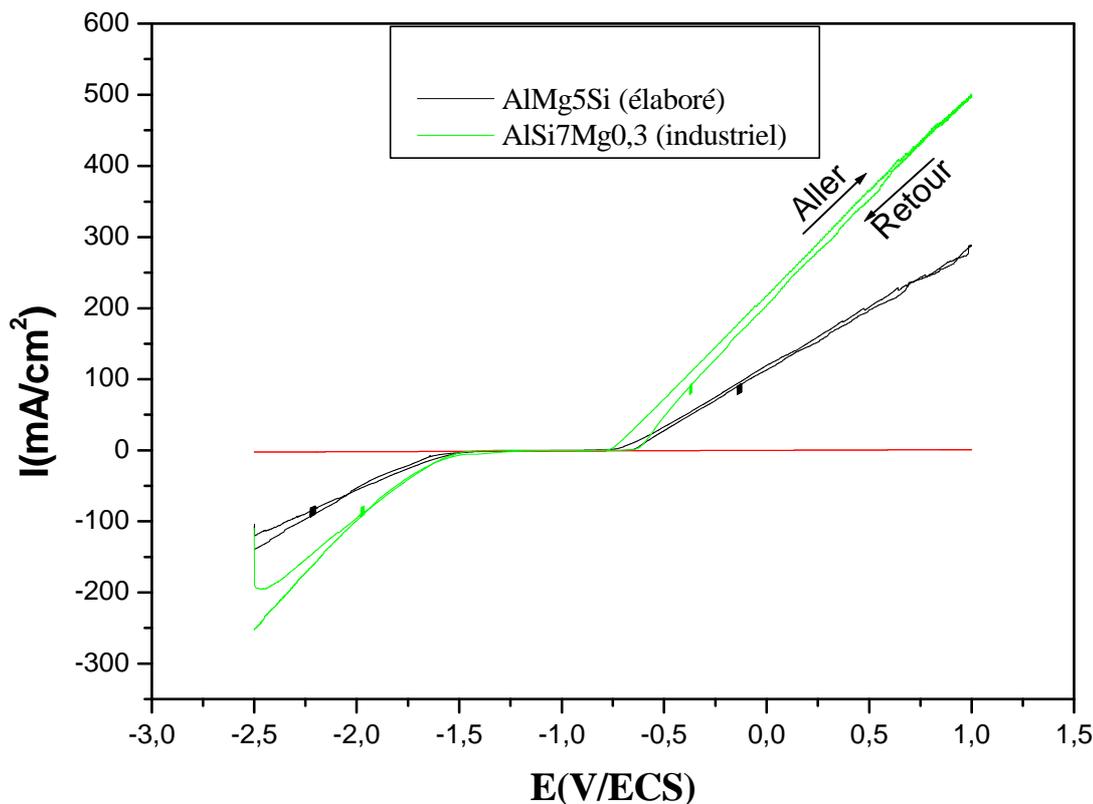


Figure III.6 : Courbe de polarisation cyclique des deux alliages dans 3,2%NaCl

Tableaux III.3 Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation cyclique des deux alliages dans le milieu NaCl à 3,2%

Potentiel	$E_p / E_{\text{corr}} (\text{Aller})$	$E_{\text{rp}} / E_{\text{corr}} (\text{retour})$
Echantillons	(V)	(V)
AlSi7Mg0,3	-1.1797	-0.7639
AlMg5Si	-1.3038	-0.7718

Les courbes de polarisation cycliques ont été obtenues par un balayage de potentiel à partir de (-2,5V/ECS) jusqu'à (+1V/ECS) puis retour au potentiel initial (-2,5V/ECS), avec une vitesse de balayage de (+1mV/s).

Nous remarquons dans la figure III.6 que le palier de passivation est plus large dans le cas de l'alliage élaboré .donc le film passif formé dans ce cas est plus résistant , nous observons également que la courbe de polarisation (aller) est presque conforme avec la courbe de polarisation (retour) pour l'alliage élaboré , ce qui explique que la surface métallique n'a pas

été modifié par la polarisation à cause de la très bonne résistance à la corrosion, par contre dans le deuxième cas (alliage industriel) nous observons la formation d'une hystérésis, cela est due à la modification de la surface métallique par la polarisation et qu'elle devienne hétérogène.

Nous observons aussi que la densité de courant anodique a été diminuée dans le cas de l'alliage élaboré, toutes ces observations montrent que l'alliage élaboré (AlMg5Si) est plus résistant à la corrosion que l'alliage industriel (AlSi7Mg0,3).

D'après le tableau III.3 nous observons que le potentiel de courant (E_{corr}) et de piquuration (E_p) sont presque conformes pour les deux cas, ainsi le palier de passivation de l'alliage élaboré (-0,532V) est plus large que celui de l'alliage industriel.

III.3.4. Influence des différents paramètres sur le comportement électrochimique des alliages

III.3.4.1. Influence du temps d'immersion

La Figure III.7 présente l'évolution de la caractéristique courant-tension (tracé de Tafel) de l'aluminium et celles des alliages élaborés lorsqu'ils sont en contact d'une solution de NaCl à 3,2% pour différents temps d'immersion. L'électrode de travail étant maintenue fixe ($\Omega = 0$). Les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans le tableau III. 4.

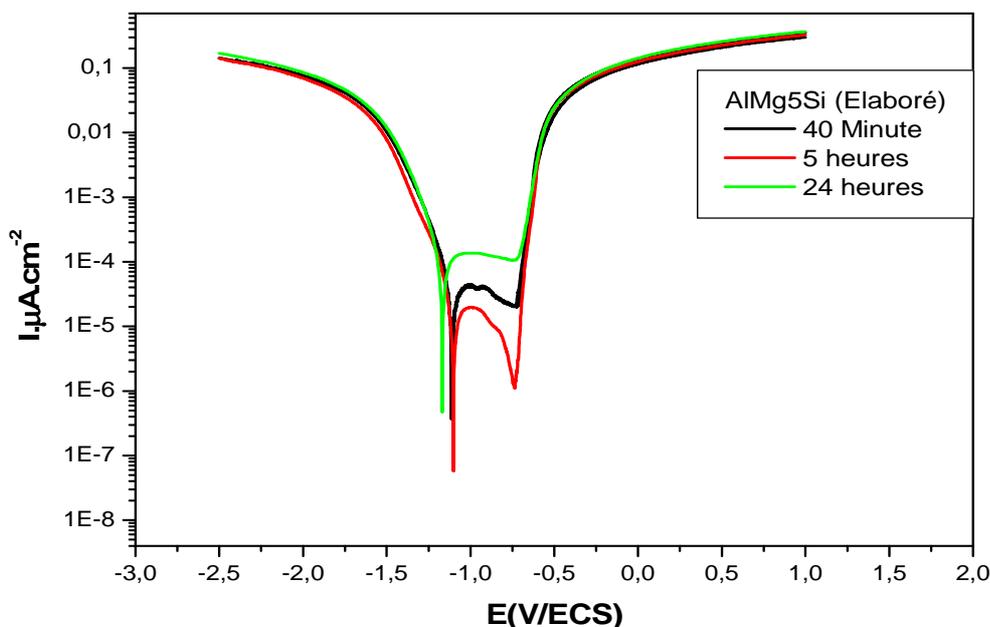


Figure III .7. Courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si après différents temps d'immersion dans NaCl à 3,2% .

Tableau III.4 : paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si après différents temps d'immersion

Paramètres	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	R_p	V_{corr}
Durée	(mV/ECS)	($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	(mV.décade ⁻¹)	(mV.décade ⁻¹)	(K.Ohm.cm ²)	($\mu\text{m}/\text{an}$)
40 mn	-1110	12,30	115	48,90	45,88	4,16
5 heures	-1100	21,20	258,3	85,4	66,65	7,17
24 heures	-935,15	76 ,90	367,7	104,6	5,79	25,95

La figure III.7 représente les courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si (élaboré) après différents temps d'immersion dans NaCl à 3,2%

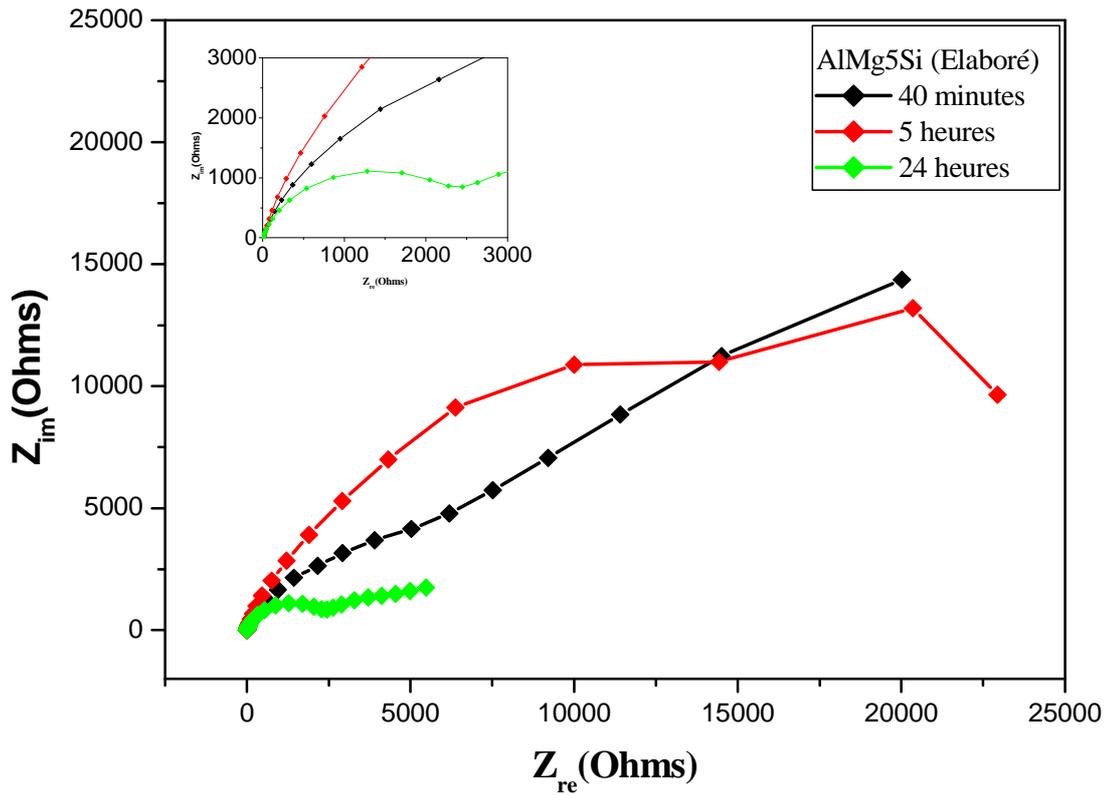
Dans le domaine cathodique nous observons que la densité de courant n'a pas été modifiée par la variation du temps d'immersion ainsi le potentiel de corrosion est presque le même après 40mn et 5heures d'immersion tandis qu'il tend vers des valeurs électrochimiques négatives après 24heures d'immersion.

Dans le domaine anodique, nous observons l'apparition de deux domaines, dans le premier domaine (de E_{corr} jusqu'à -0,75V/ECS) nous observons l'apparition d'un palier de passivation avec la formation d'un pic correspondant au potentiel (-70V/ECS), ce pic est plus aigu après 5 heures d'immersion puis, il tend à disparaître après 24 heures d'immersion.

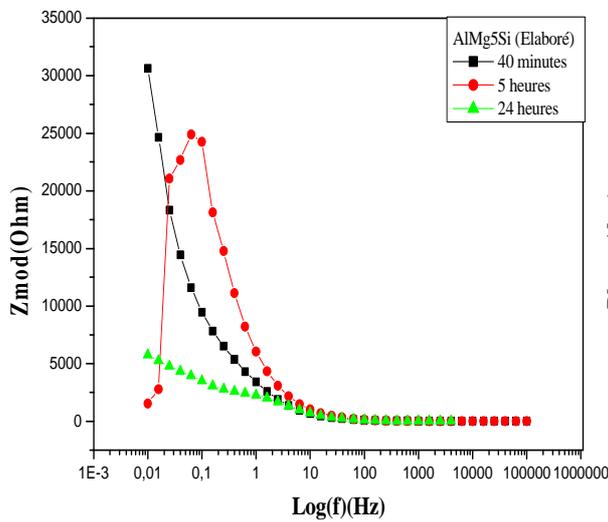
Dans le deuxième domaine (au delà de -15V/ECS), nous observons une augmentation de la densité de courant avec la polarisation de l'alliage.

Ces observations montrent que le film passif formé après 5heures d'immersion est plus résistant à la corrosion ,cette dernière est moyenne après 40 minutes d'immersion et faible après 24 heures d'immersion , cela est due au fait que le temps 40 mn d'immersion n'est pas suffisant pour la formation des oxydes qui sont plus résistant que les hydroxydes ,tandis qu'après 5 heures d'immersion la dissociation des ions Mg^{2+} conduit à la formation des oxydes de magnésium, ce qui fait augmenter la résistance du film passif .

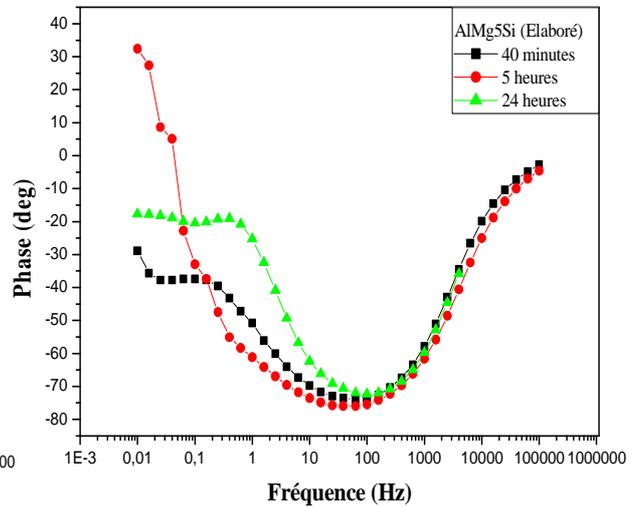
Après 24 heures d'immersion nous notons une augmentation de la densité de courant a cause de la détérioration du film passif avec le temps d'immersion.



(a)



(b)



(c)

Figure III.8 : Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et Bode (b, c) de l'alliage AlMg5Si après différents temps d'immersion dans la solution NaCl à 3,2%

La figure III.8. représente les diagrammes d'impédance de l'alliage AlMg5Si après différents temps d'immersion dans la solution NaCl à 3,2%. Nous observons sur les diagrammes de Nyquist (fig. III. 8. a) que pour les différents temps d'immersion nous avons obtenu deux boucles capacitatives, nous remarquons aussi que la taille des boucles après 24 heures d'immersion a fortement diminué par rapport à celle obtenue après 40 min et 5 heures d'immersion, cela est dû à la détérioration du film passif formé sur la surface métallique avec la prolongation du temps d'immersion.

Sur les diagrammes de Bode en fonction du module (fig. III. 8. b) nous observons une région résistive aux hautes fréquences et une région capacitive aux basses fréquences, nous remarquons aussi que la résistance de polarisation R_p diminue après 24 heures d'immersion ce qui confirme que le film passif formé par cet alliage est non résistant à l'attaque des ions chlorures après des temps d'immersion longs. Sur les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase (fig. III. 8. c) nous remarquons la présence de deux constantes de temps ce qui met en évidence la présence de deux phénomènes : le premier est le transfert de charge tandis que le deuxième est l'adsorption du film passif sur la surface métallique

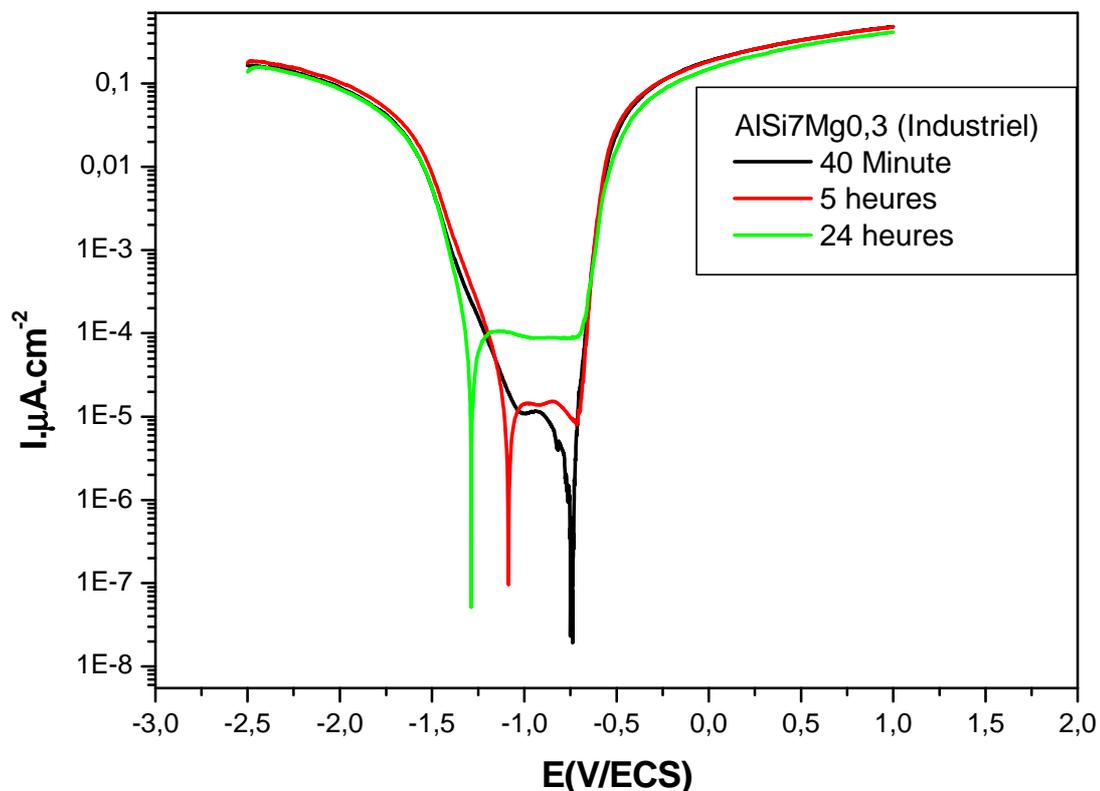


Figure III.9 . Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons d'alliage AlSi7Mg0,3 dans le milieu 3,2% NaCl aux différents temps .

La figure III.9. représente les courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel) après différents temps d'immersion dans NaCl à 3,2% , nous observons que le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus électro-négatives avec l'augmentation du temps d'immersion , dans le domaine cathodique nous observons l'apparition d'un petit palier de diffusion après 40 minutes d'immersion ce palier disparaît après 5heurs et 24 heures d'immersion.

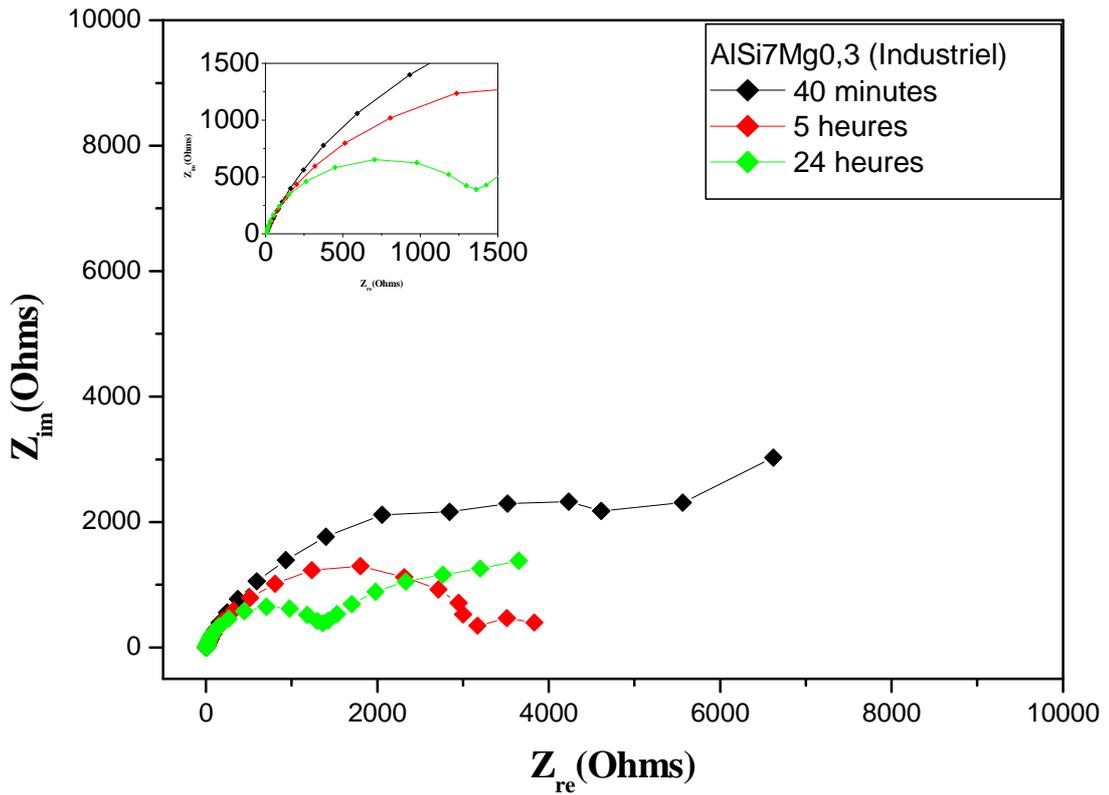
Dans le domaine anodique nous remarquons que la densité de courant augmente avec l'augmentation du temps d'immersion avec l'apparition d'un palier de passivation après 5heurs et 24 heures d'immersion.

Donc nous pouvons conclure que la formation d'un film passif nécessite des temps plus importants, ainsi le film perd ses propriétés anticorrosives avec la prolongation du temps d'immersion.

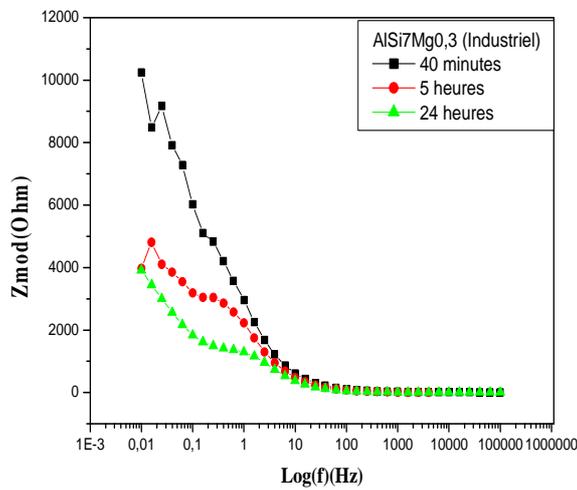
Tableau III. 5 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 après différents temps d'immersion dans la solution NaCl à 3,2%

Paramètres	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	β_a (mV.décade ⁻¹)	β_c (mV.décade ⁻¹)	R_p (K.Ohm.cm ²)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Durée						
40 minutes	-740,86	2,93	28	90,8	9,50	549,2
5 heures	-726,3	5,15	138,1	70,4	3,23	698,3
24 heures	-867,90	6,72	634,8	108,3	3,877	650,7

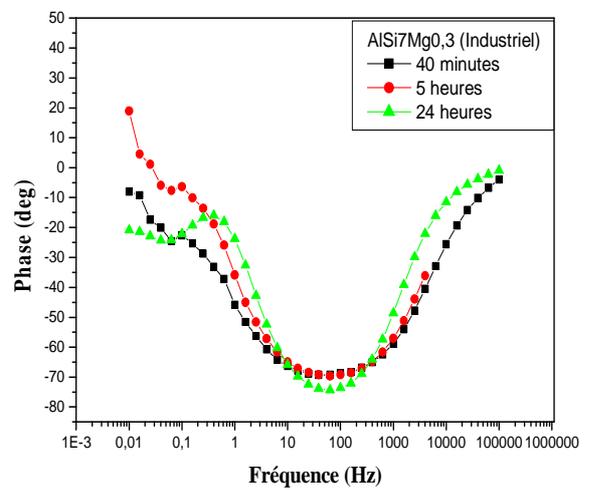
D'après le tableau ci-dessus nous observons que le potentiel de corrosion devient plus électro-négatifs après 24 heures d'immersion (-867,90 mV/ECS) avec une augmentation de la densité de courant (6,72 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et diminution de la vitesse de corrosion (1,20 $\mu\text{m}/\text{an}$) ce qui confirme l'attaque agressive des ions chlorures qui provoquent la piquûration du matériau après 24 heures d'immersion.



(a)



(b)



(c)

Figure III.10 : Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et Bode (b, c) de l'alliage AISi7Mg0,3 après différents temps d'immersion dans la solution NaCl à 3,2%

La figure III.10. représente les diagrammes d'impédance de l'alliage $AlSi7Mg0,3$ après différents temps d'immersion dans la solution NaCl à 3,2%. En comparant les valeurs de la résistance de transfert R_t (fig. III. 10. a et tab. III. 5) de cet alliage avec ceux de l'alliage $AlMg5Si$ après les différents temps d'immersion, nous observons que les valeurs de la R_t de ce dernier sont plus grandes à ceux de l'alliage $AlSi7Mg0,3$ ce qui confirme que ce dernier est moins résistant à la piqûration. D'après les diagrammes de Nyquist (fig. III. 10. a), nous observons la formation d'une première boucle capacitive avec l'initiation d'une deuxième boucle, attribuée au phénomène d'adsorption du film passif, la taille de la boucle diminue avec la prolongation du temps d'immersion, cela est dû à la détérioration du film passif avec la prolongation du temps d'immersion. Sur les diagrammes de Bode (fig. III.10. b), nous remarquons la diminutions de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion tandis que sur la (figure III. 10.c) nous observons la présence de deux constantes de temps, ce qui confirme la présence de deux boucles par les diagrammes de Nyquist.

III.3.4.2. Influence de la vitesse de balayage

La figure III.11 représente les courbes de polarisation de l'alliage $AlMg5Si$ (élaboré) dans 3,2%NaCl aux différentes vitesses de balayage : 0,5 ; 1 ; 10 ;15 mV/s.

Nos essais étaient réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- une solution de 3,2% NaCl non agitée, $V=200ml$;
- température ambiante
- Domaine de balayage compris entre -2500et +1000 mV/ECS

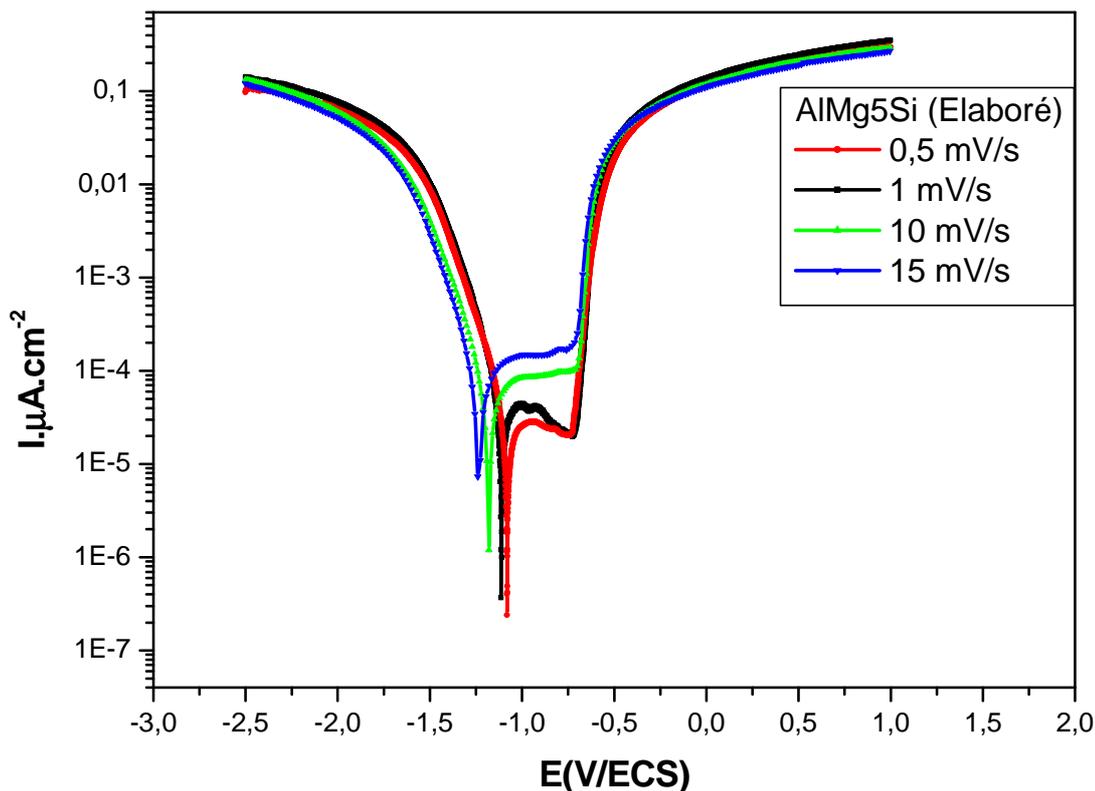


Figure III.11 : courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si (élaboré) dans la solution 3,2% NaCl aux différentes vitesses de balayage

Nous observons d'après la figure III.11 que l'augmentation de la vitesse de balayage (10 et 15 mV/s) fait augmenter la densité de courant et disparaître le pic correspondant au potentiel de corrosion, ce pic est bien formé à des vitesses de balayage plus hautes (0,5 et 1 mV/s) cela est dû aux réactions cathodiques et anodiques qui sont différentes (réactions rapides et d'autres plus lentes), donc la vitesse de balayage rapide ne permet pas aux réactions lentes de se dérouler et aux phénomènes correspondants d'apparaître.

D'après les courbes de polarisation nous choisissons la vitesse de 1 mV/s comme meilleure vitesse de balayage, car elle correspond à la cinétique de la corrosion, car les plus faibles valeurs de vitesses de balayage (0,5 mV/s) prennent un temps plus lent, ce qui favorise la corrosion du métal.

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si avec différentes vitesses de balayage dans la solution NaCl à 3,2 % sont regroupés dans le tableau III.6

Tableau III. 6 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si avec différentes vitesses de balayage dans la solution NaCl à 3,2 %

Paramètres	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	R_p	V_{corr}
Vitesses (mv/s)	(mV/ECS)	($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	(mV.décade ⁻¹)	(mV.décade ⁻¹)	(K.Ohm.cm ²)	($\mu\text{m/an}$)
0.5	-1080,47	25,97	3970,7	136,2	104,8	83,96
1	-1111,71	29,88	654	109,2	26,25	335,1
10	-1180,65	49,611	756,60	151,1	15,70	560,3
15	-1233,41	63,947	498,1	150,3	30,82	285,5

Nous observons que lorsque la vitesse de balayage augmente (10 et 15 mV/ECS) le potentiel de corrosion devient plus électrochimiquement négatif, ainsi la densité de courant et la vitesse de corrosion augmentent avec la diminution de la résistance de polarisation R_p . Donc nous pouvons conclure que lors du balayage de potentiel il faut choisir des vitesses relativement lentes afin de correspondre la cinétique de la corrosion.

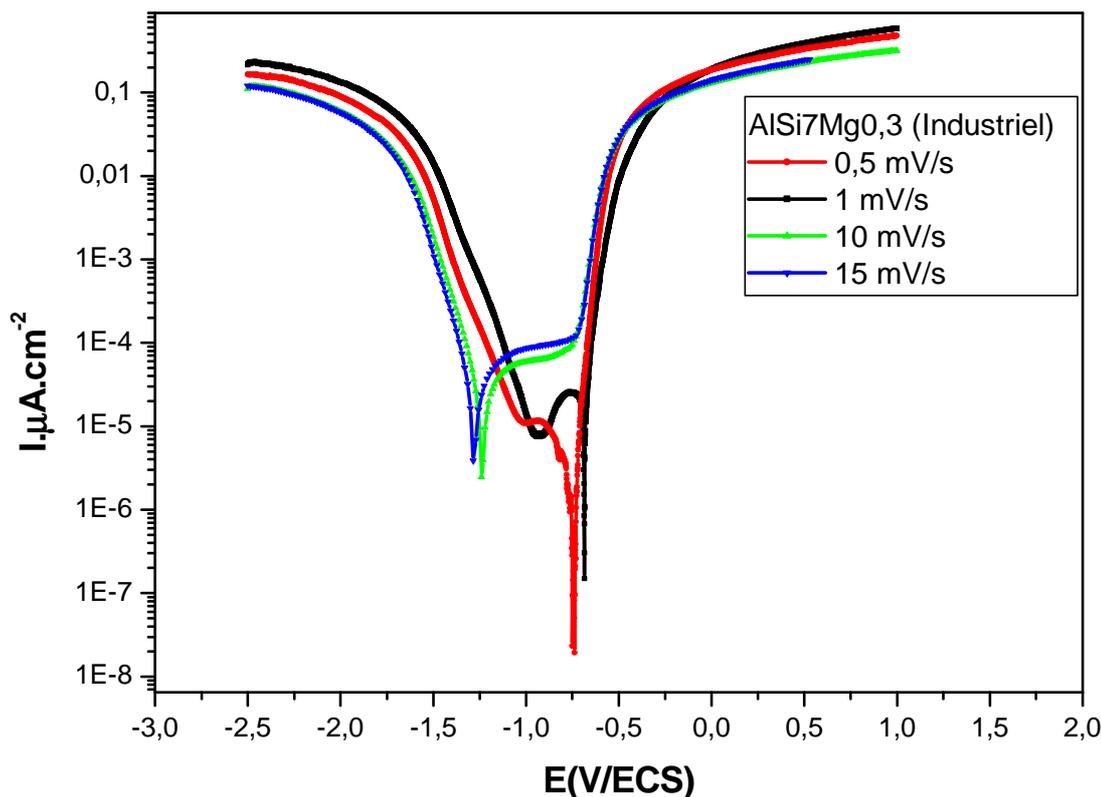


Figure III.12 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel) dans la solution 3,2% NaCl à différentes vitesses de balayage

Nous observons que les vitesses rapides (10 et 15 mV/s) font augmenter la densité de courant et déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives avec la disparition du pic correspondant au potentiel de corrosion. Aux vitesses de balayage lentes (0,5 et 1 mV/s) ce pic a été bien formé avec l'apparition d'un palier de diffusion dans le domaine cathodique et disparition du palier de passivation observé dans le domaine anodique aux vitesses de balayage rapide (10 et 15 mV/s).

Comme il a été montré dans le premier cas (alliage élaboré) nous choisissons la vitesse de 1 mV/s comme la meilleure vitesse de balayage.

Les valeurs des potentiels de corrosion, densités du courant, de la résistance de polarisation et de la vitesse de corrosion, tirées des droites de Tafel, des échantillons dans une solution 3,2% NaCl sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III. 7 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 avec différentes vitesses de balayage dans la solution NaCl à 3,2 %

Paramètres	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	R_p	V_{corr}
	(mV/ECS)	($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	(mV.décade ⁻¹)	(mV.décade ⁻¹)	(K.Ohm.cm ²)	($\mu\text{m/an}$)
Vitesses (mV/s)						
0.5	-774,7	4,58	51,7	340,6	5,68	750,8
1	-734,6	2,93	36,9	113,8	8,89	549,2
10	-765,75	5,49	597,6	136,6	4,749	802,4
15	-744,64	3,44	426	132	7,55	646,3

A l'examen du tableau III. 7, nous notons que l'augmentation de la vitesse de balayage provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles avec une augmentation de la densité de courant et la vitesse de corrosion et une diminution de la résistance de polarisation. Donc une meilleure vitesse de balayage est de 1 mV/s.

III.3.4.3. Influence de la température

La figure III.12 représente les courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 dans la solution NaCl à 3,2% aux différentes température (25, 50 et 75°C), nous observons que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la densité de courant cathodique et anodique avec l'apparition d'un palier de diffusion dans le domaine cathodique, cela est dû au fait que l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de l'activité des ions dans la solution et par conséquent l'activation de la cinétique de la corrosion.

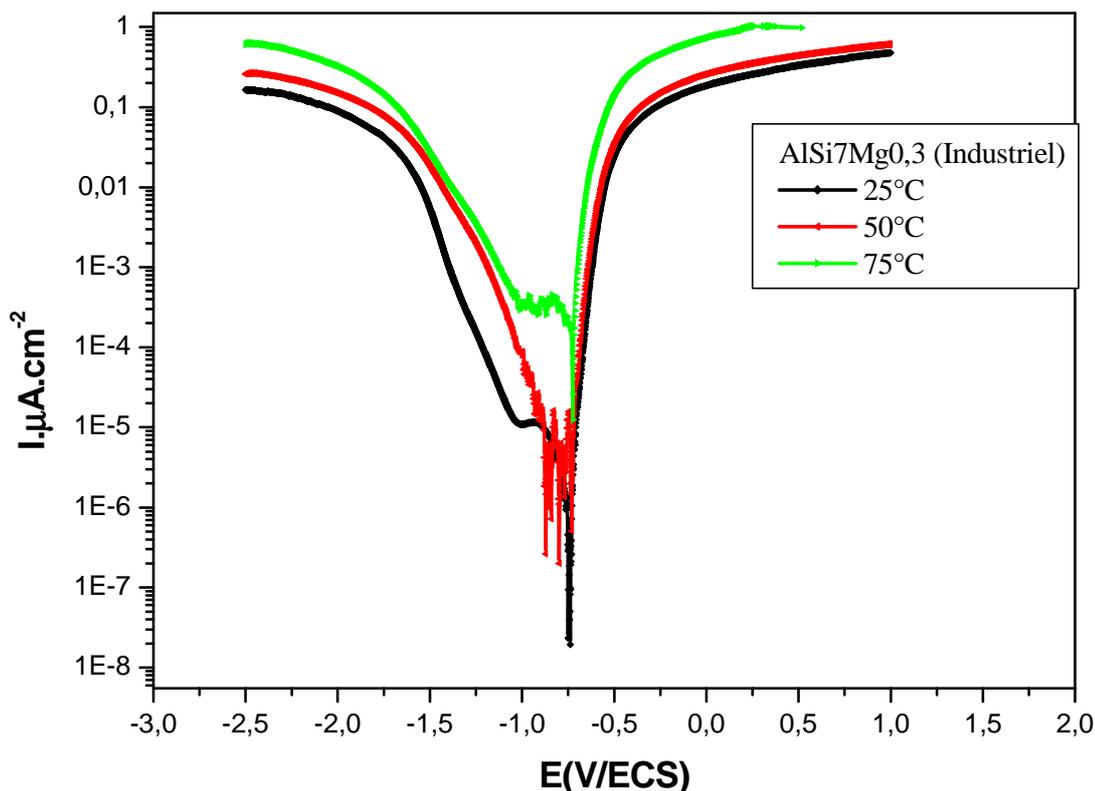
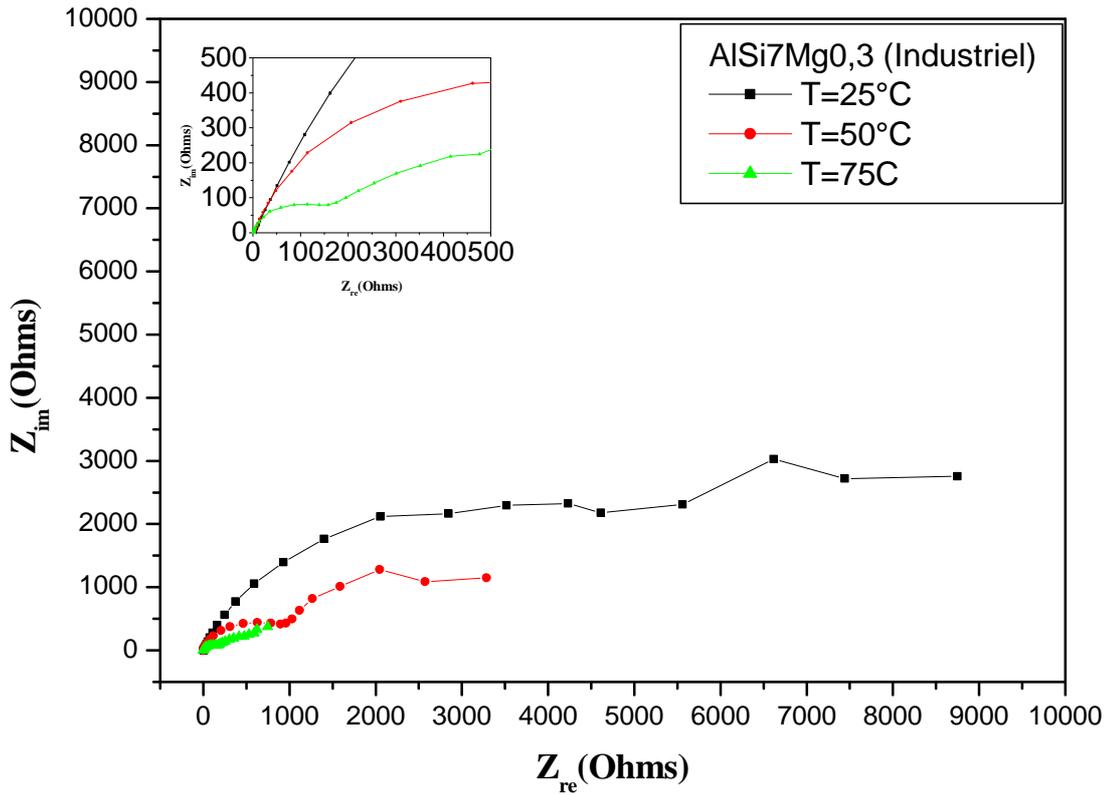


Figure III.13 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 (industriel) aux différentes températures dans une solution aqueuse de 3,2%NaCl

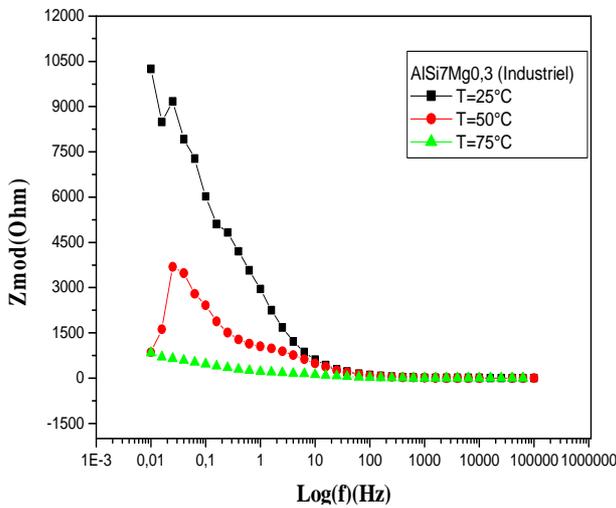
Tableau III. 8 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlSi7Mg0,3 aux différentes températures

Paramètres	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	R_p	V_{corr}
	(mV/ECS)	($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	(mV.décade ⁻¹)	(mV.décade ⁻¹)	(K.Ohm.cm ²)	($\mu\text{m}/\text{an}$)
Température						
25°C	-741,39	2,53	24,9	62,1	10,28	695,9
50°C	-786,9	3,38	180,1	404,9	8,61	541,3
75°C	-1068	25,08	34,1	200,2	1,03	387,7

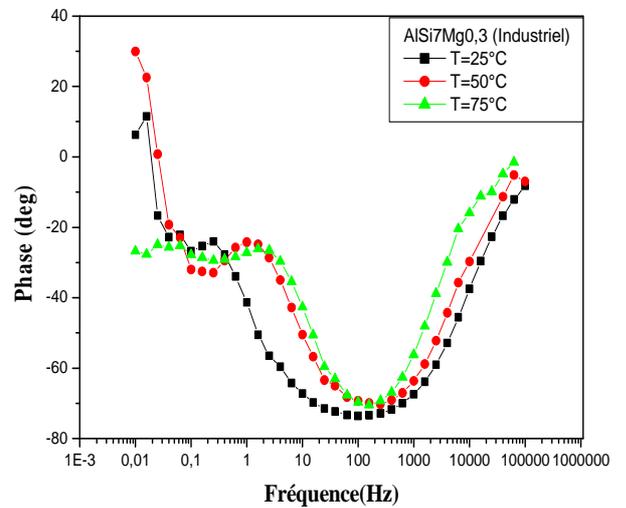
D'après le tableau III.8, nous remarquons que l'augmentation de la température déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus électrochimiquement négatives avec l'augmentation de la densité de courant et la diminution de la vitesse de corrosion et de la résistance de corrosion.



(a)



(b)



(c)

Figure III.14 : Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et Bode (b, c) de l'alliage AlSi7Mg0,3 dans la solution NaCl à 3,2% à différentes températures

La figure III.14. représente les diagrammes d'impédance de l'alliage $AlSi7Mg0,3$ dans la solution NaCl à 3,2% aux différentes températures (25, 50 et 75°C). Sur les diagrammes de Nyquist (fig III.14. a) nous observons l'existence de deux boucles capacitives les premières aux hautes fréquences sont attribuées au phénomène de transfert de charge tandis que les deuxièmes aux basses fréquences sont attribuées au phénomène d'adsorption. Nous observons aussi que la taille des boucles diminue avec l'augmentation de la température, donc les températures élevées favorisent la corrosion de l'alliage (industriel). Sur les diagrammes de Bode (figure III.14. b et c), nous remarquons l'existence de deux constantes de temps et que la résistance de polarisation diminue avec l'augmentation de la température ce qui concorde bien avec les résultats obtenues par les diagrammes de Nyquist et les courbes de polarisation de Tafel.

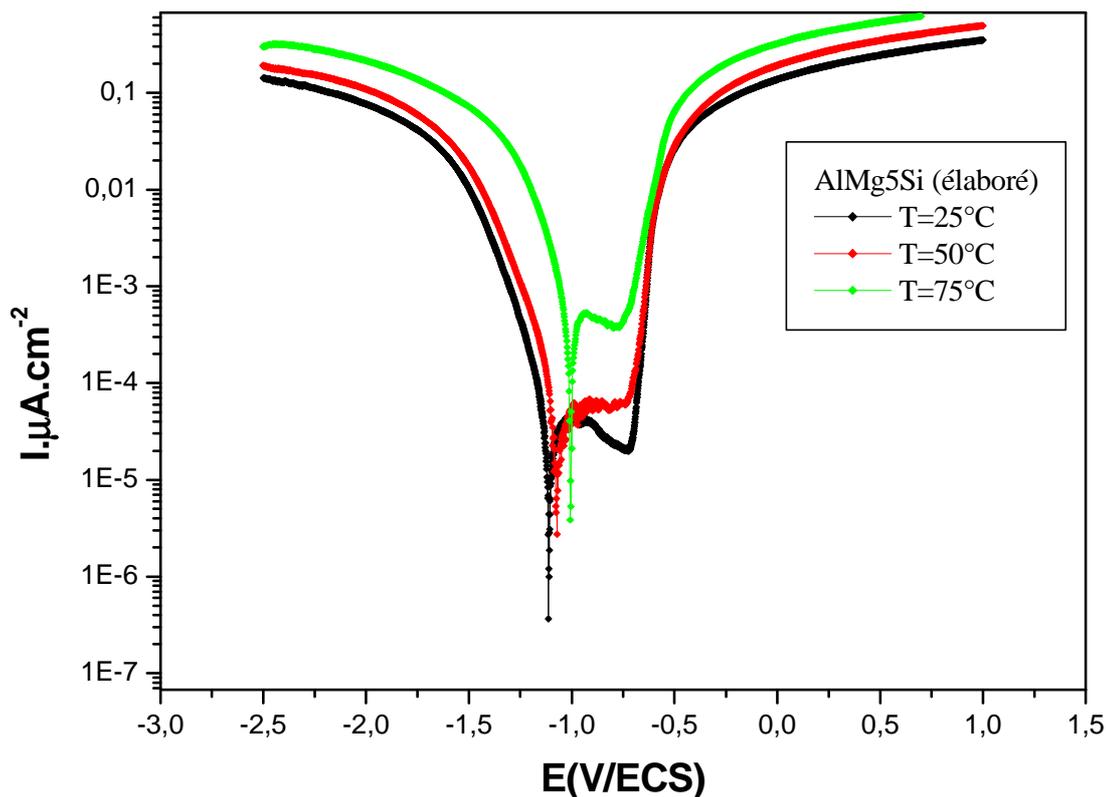
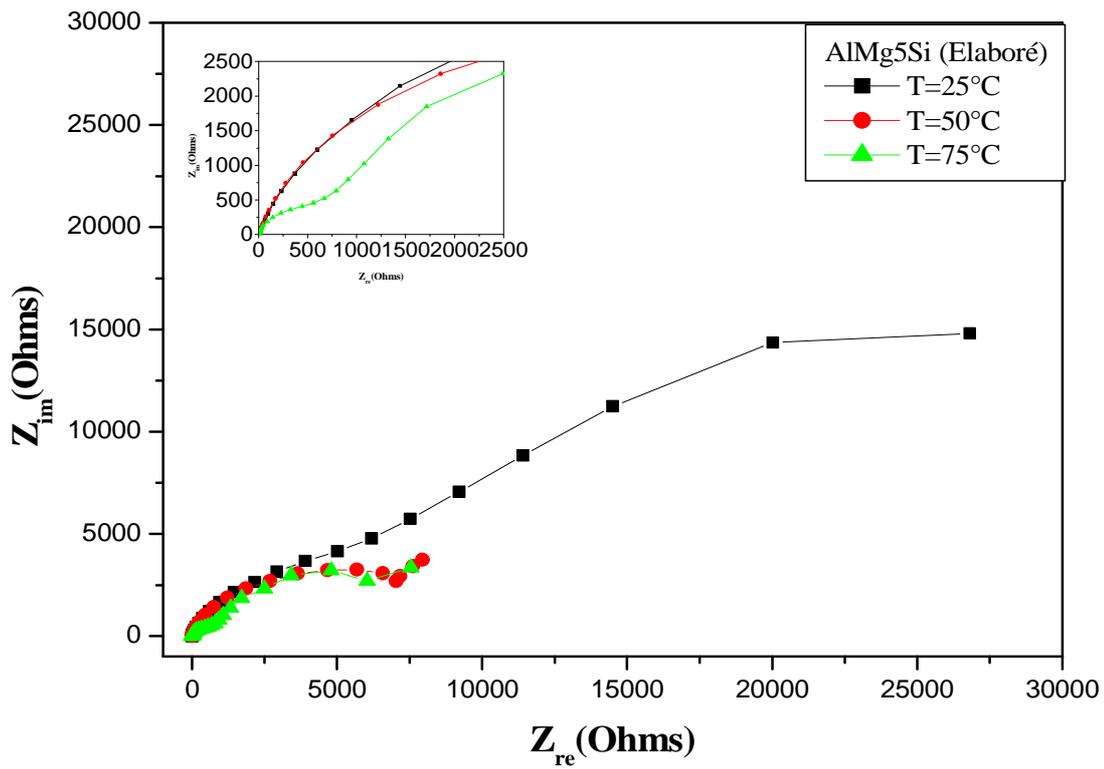


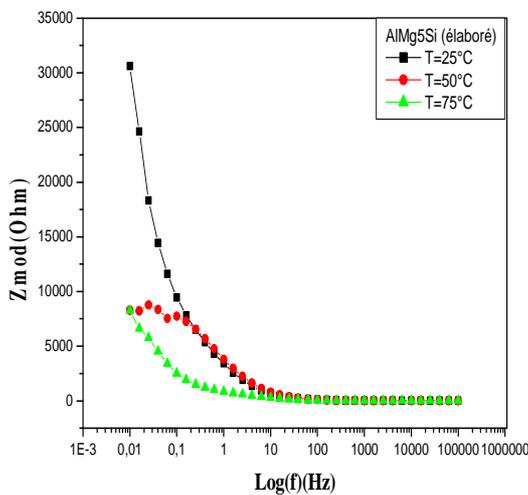
Figure III.15 : Courbes de polarisation de l'alliage AlMg5(Si) (élaboré) aux différentes températures dans une solution aqueuse de 3,2%NaCl

Tableau III. 9 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation de l'alliage AlMg5Si aux différentes températures.

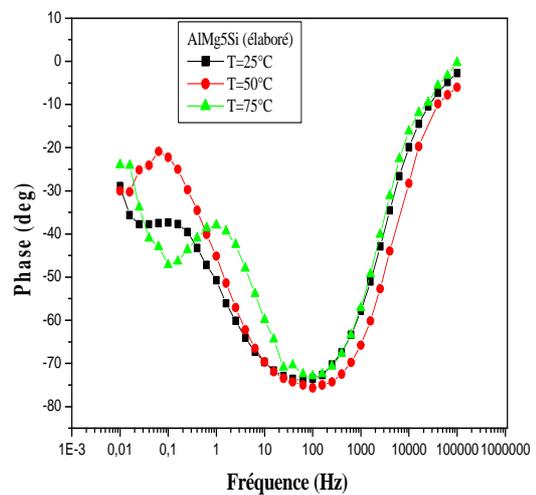
Paramètres	E_{corr}	I_{corr}	β_a	β_c	R_p	V_{corr}
	(mV/ECS)	($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	(mV.décade ⁻¹)	(mV.décade ⁻¹)	(K.Ohm.cm ²)	($\mu\text{m}/\text{an}$)
Température						
25°C	-1111,71	29,88	654	109,2	26,25	285,1
50°C	-942,3	33,08	553,3	89,1	7,09	237,6
75°C	-10005,8	222,3	151,8	84,6	3,04	468,7



(a)



(b)



(c)

Figure III.15 : Diagrammes d'impédance de Nyquist (a) et Bode (b, c) de l'alliage AlMg5Si dans la solution NaCl à 3,2% aux différentes températures

Les résultats montrent que la température provoque une diminution de la résistance à la polarisation. Ceci se traduit également par une augmentation du courant de corrosion.

CONCLUSION

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2% NaCl)

IV. CONCLUSION

Dans le cadre de ce mémoire, notre travail consistait à élaborer un alliage de fonderie de la famille AlMg avec addition de silicium que nous désignons par (AlMg5Si) et à étudier le comportement à la corrosion de ce dernier dans une solution aqueuse à 3,2% NaCl. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus sur un autre alliage appartenant à la même catégorie, mais ayant une composition chimique différente que nous désignons par (AlSi7Mg0,3). Ce dernier est utilisé dans la fabrication des culasses pour l'automobile. Il s'agit d'un modèle utilisé par la firme Peugeot-Citroën dans les moteurs diesel (PSI, HDI).

Les méthodes et techniques expérimentales adoptées à ces travaux scientifiques sont particulièrement les méthodes électrochimiques (tels que le suivi du potentiel libre ou à circuit ouvert (OCP), la mesure de la résistance de polarisation linéaire, la voltampérométrie linéaire, la chronoampérométrie, et la mesure des impédances électrochimiques.

Les résultats obtenus peuvent être décrits comme suit :

L'analyse métallographique révèle des microstructures assez semblables : un réseau dendritique constitué d'une solution solide alpha aluminium et d'un précipité $(Al,Mg)_2Si$. Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques, montrent une résistance élevée à la corrosion de l'alliage que nous avons élaboré par rapport à celle obtenue par les échantillons de l'alliage (AlSi7Mg0,3). Ceci se traduit par une résistance de polarisation élevée par des courants de corrosion faibles obtenus dans le premier cas. Les mesures d'impédance électrochimiques confirment les constatations faites précédemment. En effet, les diagrammes enregistrés révèlent une résistance de transfert de charge la plus faible pour la durée d'immersion la plus longue.

L'influence des températures du milieu (25, 50 et 75°C) sur le comportement à la corrosion des deux alliages a provoqué une variation de l'allure des courbes de polarisation. Nous avons constaté un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles. Une diminution des valeurs de la résistance de polarisation avec croissance des courants partiels de corrosion a été également constatée. On peut donc conclure que la température a un effet négatif sur la résistance à la corrosion et ce pour les deux alliages. Cependant et dans tous les cas l'alliage élaboré par nos soins présente une supériorité remarquable sur l'alliage industriel (manufacturé).

BIBLIOGRAPHIE

Elaboration et caractérisation électrochimique des alliages d'aluminium de fonderie
(solution aqueuse à 3,2% Na Cl)

V. Références bibliographiques

- [1]. Barralis J., Maeder G. (1997). Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation. Afnor-nathan, paris
- [2] Mondolfo L.F. (1976). Aluminium alloys, structure and properties. Butterworths, london.
- [3] Massinon D., Constantin V. (2002). Formation métallurgie et défauts de fonderie. Montupet, chateauroux.
- [4] Seniw M.E., Conley J.G., Fine M.E. (2000). The effect of microscopic inclusion locations and silicon segregation on lifetimes of aluminium alloy a356 castings. Mater. Sci. Eng. A, vol. 285, pp 43–48.
- [5] Ni H., Sun B., Jjiang H., Shu D., Lin W., Ding W. (2003). Effect of jdn-i flux on das oof a356 alloy at different cooling rate. Mater. Sci. Eng. A, vol. 00, pp 1–5.
- [6] Cavazos J.L., Colas R. (2001). Precipitation in a heat-treatable aluminium alloy cooled at different rates. Mater. Char, vol. 47, pp 175–179.
- [7] Charrier J., Salmi M., De Fouquet J. (1992). Influence d'un cyclage thermique sur un alliage d'aluminium brut de coulée. Mémoires et études scientifiques revue de métallurgie, pp 749–756.
- [8] Lee J.H., Kim H.S., Won C.W., Cantor B. (2002). Effect of the gap distance on the cooling behaviour and the microstructure of indirect squeeze cast and gravity die cast 5083 wrought Al alloy. Mater. Sci. Eng. A, vol. 338, pp 182–190.
- [9] Celentano D.J. (2002). A thermomechanical model with microstructure evolution for aluminium alloy casting processes. Int. J. Of plasticity, vol. 18, pp 1291–1335.
- [10] Brabazon D., Browne D.J., Carra J. (2002). Mechanical stir casting of aluminium alloys from the mushy state : process, microstructure and mechanical properties. Mater. Sci. Eng. A, vol. 326, pp 370–381.
- [11] Cerri E., Evangelista E., Spigarelli S., Cavaliere P., Dericcardis F. (2000). Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy. Mater. Sci. Eng. A, vol. 284, pp 254–260.
- [12] Caton M.J., Jones J.W., Boileau J.M., Allison J.E. (1999). The effect of solidification rate on the growth of small fatigue cracks in a cast 319-type aluminum alloy. Metall. Mater. Trans, vol. 30a, pp 3055–3068.
- [13]. Bardi F., Cabibbo M., Evangelista E., Spigarelli S., Vukcevic M. (2003). An analysis of hot deformation of an Al-Cu-Mg alloy produced by powder metallurgy. Mater. Sci. Eng. A, vol. 339, pp 43–52.
- [14] Shih T.-S., Chung Q.-Y. (2003). Fatigue of as-extruded 7005 aluminum alloy. Mater. Sci. Eng. A, vol. 00, pp 1–12.
- [15]. American society for metals (1979). Metals handbook. Metals park, 7th edition

- [16] Desaki t., kamiya s. (2000). Development of a new aluminium alloy bearing for small-sized diesel engines. *Jsaе review*, vol. 21, pp 143–147
- [17] Venkateswarlu k., Das S.K., Chakraborty M., Murty B.S. (2003). Influence of thermo-mechanical treatment of al-5ti master alloy on its grain refining performance on aluminium. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 351, pp 237–243
- [18] Liao H., Sun Y., Sun G. (2002). Correlation between mechanical properties and amount of dendritic α -phase in as-cast near-eutectic al-11.6%si alloys modified with strontium. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 335, pp 62–66
- [19] Liao H., Sun G. (2003). Mutual poisoning effect between sr and b in al-si casting alloys. *Scripta mater*, vol. 48, pp 1035–1039.
- [20] Fuller C.B., Krause A.R., Dunand D.C., Seidman D.N. (2002). Microstructure and mechanical properties of a 5754 aluminum alloy modified by sc and zr additions. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 338, pp 8–16
- [21] Lathabai S., Lloyd P.G. (2002). The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast al-mg alloy. *Acta mater*, vol. 50, pp 4275–4292
- [22] Norman a.f., hyde k., costello f., thompson s., birley s., prangnell p.b. (2003). Examination of the effect of sc on 2000 and 7000 series aluminium alloy castings : for improvements in fusion welding. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 354, pp 188–198
- [23] Riahi a.r., perry t., alpas a.t. (2003). Scuffering of al-si alloys: effects of etching condition, surface roughness and particle morphology. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 343, pp 76–81
- [24] Nicouleau-bourles e. (1999). Etude expérimentale et numérique du vieillissement d'un alliage d'aluminium. Application aux culasses automobiles. These de doctorat de l'école nationale supérieure de mines de paris.
- [25] Inoue k., Yosimura t., fuji a., noguchi h. (2002). Fatigue characteristics of cast aluminum alloy under mean stress. In : proceedings of the 8th international fatigue congress, éd. Maugin et al., pp 2633–2640, stockholm, sweden. A.f.bloom (emas).
- [26] Wang R.Y., Lu W.H., Hogan l.m. (1999). Growth morphology of primary silicon in cast al-si alloys and the mechanism of concentric growth. *J. Of crystal growth*, vol. 207, pp 43–54
- [27]. Shackelford J.F. (1992). Introduction to materials science for engineers. Macmillan publishers, 3rd edition, USA.
- [28] S.Bensaada , D.Feliachi Technologie deuxième partie o.p.u (2009) , p 260-264.
- [29] C.Vargel , corrosion de l'aluminium , paris : dunod , 1999 , 501 p.isbn 2-100-04191-6.
- [30] M. Pourbaix . Diagramme potentiel –ph de l'aluminium. In : atlas d'équilibres Electrochimiques a 25 °c . Paris france : gauthier villars & cie , 1963 , pp. 169-172
- [31] S. Payan, comportement a la corrosion galvanique de matériaux composites a Matrice

- d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse sciences chimiques. Bordeaux : université bordeaux, 2001, 203 p.
- [32] M. C .Reboul P. Meyer . Intergranular and exfoliation corrosion study of al-li-cu-Mg-zr alloys . Journal de physique , colloque c3 , 1987 ,vol . 48 n°9 pp.881 -888
- [33] J. Philibert, a.vignes, y. Bréchet, p. Combrade, métallurgie du minerai au matériau, Ed.masson, 1998.
- [34] D.A. Jones. Principles and prevention of corrosion . Second edition . United states Of america , nevada : prentice-hall, inc . Simon&schuster/ a viacom company upper Saddle river , nj 07458 , 1996 , ,572 p . Isbn 0-13-359993-0.
- [35] H. Uhlig , corrosion and corrosion control , new york : john wiley & sons , inc , 1971 , 464 p . Isbn 0-471-89563-6
- [36] J.M .Costa .progress in the understanding and prevention of corrosion. Cambridge : The university press , 1993 , 923 p.isbn 0-9017-1636-7
- [37] R. B. Mears , aluminium and aluminium alloys , in : herbert h . Uhlig , the Corrosion handbook , new york : the electrochemical society , inc .,1963, p.39-56, p.617-618
- [38] L-M. Mondolfo , aluminium alloys : structure and properties , london : Butterworths , 1976.
- [39] Technique de l'ingénieur traité métallurgie, p. M 218 « 2, 3, 4, 7, 8, 9, 15 », m 123 « 5, 6 », m 120 « 2, 10, 14, 15 ».
- [40] H. Mazille , g. Beranger , corrosion des métaux et alliages . Mécanismes et Phénomènes. Paris : lavoisier , 2003 , 405 p . Isbn 2-7462-0466-5
- [41] L. Oniciu , e . Constantinescu , electrochimie și corozium , editura didactică și Pedagogică ,bucurești , 1982, pp.52-95.
- [42] I. G. Murgulescu , o.m . Radovici , introducere în chimie fizică , 1986 , vol. Iv, Electrochimie , editura academei române , bucurești , pp.67-92
- [43] T.badea ,m.v popa .m nicola știința și ingiineria coroziumii – ed.academiei Române bucurești, 2002, pp . 55-70
- [44] B. Tremillon , electrochimie analytique et réactions en solution , tome 2. Paris : Masson, 1993, 611p.
- [45] T. Vișan , electrochimie si coroziume pentru doctoranzii elcor , vol 1 , bucurești : Printech , 2002 – 319p.isbn 973-652-587-2.
- [46] FL , bandrabur ,coroziume și tehnologii electrochimice , rotaprintu.t.iași , 1998 .
- [47] J.G.N. Thomas , the mechanism of corrosion , in : shreir , l .l., jarman , r.a., And burstein , g.t.(eds) , corrosion control , oxford , uk : butterworths heinemann, 1994 , pp.40-65
- [48] M. Stern , A.L. Geary . Electrochemical polarization i: a theoretical analysis of

- The slope of polarization curves . Journal of the electrochemical society, 1957, vol . 104 , n° 1 , pp.559-563
- [49] H.H. Uhlig and R.W. Revie , corrosion and corrosion control , 3rd ed ., New York : Wiley , 1985, 274p.
- [50] Ross, T.K., corrosion and heat transfer-a review, British Corrosion Journal, 2,131-142, 1967.
- [51] Annual Book Of ASTM Standards , American Society For Testing And Materials ,Standard Practice For “ Measurement Of Corrosion Potentials Of Aluminium Alloys “ p 69 – 81 , ASTM Philadelphia , PA, 1994.
- [52] Millet, J.P. introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion in Audisio, S., Beranger, G., Derrien, F., Moran, F., Tache, G., anticorrosion et Durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 617-632, isbn 978-2-88-074-833-3, 2010.
- [53] D. Landolt , traité des matériaux , vol.12-corrosion et chimie de surface des Métaux , Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes , 1993, , 564p
- [54] Keddou, M., Millet, J.P. caractérisation électrochimique de la corrosion, in Beranger, G., Mazille, H., corrosion des métaux et alliages-mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 2002.
- [55] C. Gabrielli. Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques d'ingénieur, traité analyse et caractérisation, 2002, vol. Pe 2210, pp. 1- 21.
- [56] I. Epelboin, M. Keddou, H. Takenouti. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. Journal of applied electrochemistry, 1972, vol. 2, pp. 71-79
- [57] C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenouti, Vu Quang Kinh, F. Bourelier, The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique. Electrochimica Acta, 1979 vol. 24, pp. 61-65.