

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des
Science de la Nature et de la Vie
Département: Science de la matière
Ref:.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و
الحياة
قسم: علوم المادة
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Physique
Option : physique des matériaux
Présentée par:
Samira Zermane

**DÉCOMPOSITION DE LA SOLUTION SOLIDE Al-Mg
ET SON COMPORTEMENT À LA CORROSION
ÉLECTROCHIMIQUE**

Soutenue publiquement le : 02/10/2018

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|---|
| <i>Mr. Hachemi BEN TEMAM</i> | <i>Professeur</i> | <i>Président</i> | <i>Univ M^{ed} Khider de Biskra</i> |
| <i>Mr. Abdelouahed CHALA</i> | <i>Professeur</i> | <i>Rapporteur</i> | <i>Univ M^{ed} Khider de Biskra</i> |
| <i>Mr. Aissa BELGACEM BOUZIDA</i> | <i>Professeur</i> | <i>Examineur</i> | <i>Univ de Batna 1</i> |
| <i>Mr. Merzoug BOUCHEAR</i> | <i>Professeur</i> | <i>Examineur</i> | <i>Univ de Constantine 1</i> |
| <i>Mr. Boubakeur BENHAOUA</i> | <i>Professeur</i> | <i>Examineur</i> | <i>Univ d'El-Oued</i> |
| <i>Mr. Okba BELAHSEN</i> | <i>MC-A</i> | <i>Examineur</i> | <i>Univ M^{ed} Khider de Biskra</i> |

Dédicace

Je dédie ce travail à la souvenir de mon défunt père Elrabhi ;

À ma mère, à ma mère à ma chère mère ;

À mon frère et à mes sœurs ;

À mon mari Elshadj Ameur et mes enfants :

Lamisse, Ahmed Yacine, Malek, Amina Yasmine

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé et m'a donné la force pour achever cette thèse après un long et dur travail.

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire de physique des couches minces et applications LPCMA, de l'Université Med Khider-Biskra

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur CHALA Abdellouahed, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir accepté dans son équipe, d'avoir accepté de diriger ce travail malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives, et surtout d'avoir ménagé sa peine et son temps pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires. J'en suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modestie.

Je remercie vivement le Mr. Hachemi BEN TEMAM, professeur à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements aux membres de jury : Mr Aissa BELGACEM BOUZIDA professeur à l'Université de Batna 1, Mr. Merzoug BOUCHEAR professeur à l'Université de Constantine 1, Mr. Boubakeur BENHAOUA professeur à l'Université d'El-Oued, et Mr. Okba BELAHSEN MC-A à l'Université de Biskra qui ont cordialement accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Mes sincères remerciements vont à ma belle sœur LARKACHE Ouassila, MC-A à l'Université de Constantine 3 et à mon frère ZERMANE Ahmed MC-A à l'Université d'Oum-Elbouaghi pour leurs aide précieuse.

Un très grand merci à Mr Moomen MARZOUKI ingénieur responsable du laboratoire du MEB Sidi Thabet Tunisie pour sa gentillesse et son aide.

Je suis également très reconnaissante à madame BEN CHIKHA Naima MC-A à l'Université d'El-Oued pour son aide surtout dans des moments difficiles.

Je n'oublie pas de remercier monsieur I. GHASMI ingénieur responsable du laboratoire des DRX et MEB.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin. A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

S. Zermane

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I.1. Généralités sur l'aluminium | 3 |
| I. 1.1. Classification des alliages d'aluminium | 4 |
| I. 1.1.a. Alliages de corroyage | 4 |
| I. 1.1.b. Alliages de moulage | 4 |
| I. 1.2. Désignation de l'aluminium et de ses alliages | 4 |
| I.2. Traitements thermiques des alliages d'aluminium | 4 |
| I.2.1. Définition | 4 |
| I.2.2. Traitements d'homogénéisation | 5 |
| I.2.3. Traitements d'adoucissement | 5 |
| I.2.4. Traitement thermique de durcissement structural | 6 |
| I.2.4.1. La mise en solution | 6 |
| I.2.4.2. La trempe | 6 |
| I.2.4.3. Vieillissement thermique (Revenu produisant le durcissement) | 6 |
| I.3. Alliages aluminium-magnésium et diagramme d'équilibre | 7 |
| I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages | 9 |
| I.4.1. Définition de la corrosion | 9 |
| I.4.2. Modes de corrosion | 9 |
| I.4.2.1. Corrosion chimique | 9 |
| I.4.2.2. Corrosion bactérienne | 9 |
| I.4.2.3. Corrosion électrochimique | 10 |
| I.4.2.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique | 10 |

| | |
|--|----|
| I.4.3. Cinétique électrochimique | 10 |
| I.4.3.1. Interface métal/solution | 10 |
| I.4.3.2. Notion de potentiel | 11 |
| I.4.3.2.1. Potentiel métal/solution d'équilibre | 11 |
| I.4.3.2.2. Potentiel de corrosion | 13 |
| I.4.3.3. Loi de Nernst | 14 |
| I.4.4. Influence des éléments d'alliage sur le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium | 15 |
| I.4.5. Diagrammes d'équilibre électrochimique de Pourbaix | 16 |
| I.4.6. Aspect thermodynamique | 18 |
| I.4.6.1. Electrode simple et électrode mixte | 18 |
| I.4.6.2. Mécanisme des réactions électrochimiques | 19 |
| I.4.6.3. Polarisation d'électrode | 19 |
| I.5. Morphologie de la corrosion de l'aluminium | 23 |
| I.5.1. Corrosion uniforme | 23 |
| I.5.2. La corrosion localisée | 24 |
| I.5.2.1. Corrosion par piqûre | 24 |
| I.5.2.1.1. Mécanisme de la corrosion par piqûre | 25 |
| I.5.2.2.2. Vitesse de propagation de la piqûre | 27 |
| I.5.2.3. Corrosion Caverneuse | 28 |
| I.5.2.3. Corrosion galvanique | 28 |
| I.5.2.4. Corrosion inter granulaire | 29 |
| I.5.2.5. Corrosion exfoliante ou feuilletant | 30 |
| I.5.2.6. Corrosion sous contrainte | 31 |
| I.6. Etat de l'art | 31 |
| I.7. Conclusion | 35 |
| Références bibliographiques Chapitre I | 36 |
| CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE | |
| I.1. Introduction | 41 |
| II.2. Matériel et méthodes utilisées | 41 |
| II.2.1. Matériau étudié | 41 |
| II.2.2. Traitement thermique et préparation des échantillons | 42 |
| II.3. Techniques de caractérisation structurale | 43 |

| | |
|---|----|
| II.3.1. Caractérisation métallographique | 43 |
| II.3.1.1. Microscopie optique (MO) | 43 |
| II.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 44 |
| II.3.1.3. Diffractométrie | 45 |
| II.3.1.4. La microdureté Vickers | 47 |
| II.3.2. Techniques d'étude électrochimique | 48 |
| II.3.2.1. dispositif de mesures | 48 |
| II.3.2.2. Méthodes d'études électrochimiques | 49 |
| II.3.2.2.1. Chronopotentiométrie | 49 |
| II.3.2.2.2. Courbes de la polarisation potentiométrique | 49 |
| II.3.2.2.3. Mesures d'impédance électrochimique | 50 |
| II.3.1.2.4. Conditions de travail | 51 |
| REFERENCES DU CHAPITRE II | 52 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 53 |
| <i><u>PARTIE I</u> : Effet des traitements thermiques sur la microstructure et la microdureté.</i> | 53 |
| III.2.Effet du traitement de vieillissement sur la microstructure | 53 |
| III.2.1 Traitements thermiques de vieillissement | 53 |
| III .2.1Caractérisation métallographique | 54 |
| III .2.1.1 Microscopie optique | 54 |
| III .2.1.2 Microscopie électronique à balayage | 56 |
| III.2.1.3 Caractérisation par La diffraction des RX | 62 |
| III.2.1.4 Micro dureté de Vickers | 66 |
| <i><u>PARTIE II</u> : Effet des traitements thermiques sur le comportement électrochimique.</i> | 68 |
| III.3.Effet du traitement thermique de vieillissement sur le comportement électrochimique | 68 |
| III .3.1 L'étude électrochimique | 68 |
| III .3.1.1 Potentiel de corrosion à circuit ouvert | 68 |
| III .3.1.2 Tests de la polarisation | 70 |

| | |
|---|-----|
| III .3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique | 74 |
| III .3.1.3.a Test de SIE pour l'alliage Al-10% masse Mg | 75 |
| III .3.1.3.b Test de SIE pour l'alliage Al-5% masse Mg | 78 |
| III.3.1.4 Modélisation des courbes d'impédance (les circuits équivalents) | 81 |
| III. 3.2 Caractérisation micrographique après le test de corrosion | 86 |
| III.3.3 Caractérisation par diffraction X | 92 |
| REFERENCES DU CHAPITRE III | 99 |
| CONCLUSION GENERALE | 104 |
| PERSPECTIVES | 106 |
| Annexes | |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-----------------------|---|----|
| Tableau 1.1 | Famille d'alliage d'aluminium | 4 |
| Tableau 1.2 | Principales électrodes de référence | 13 |
| Tableau 1.3 | Classement des alliages d'Al en fonction de leur résistance à la corrosion | 16 |
| Tableau 1.4 | Potentiels de dissolution de quelques particules intermétalliques en milieu Chloruré | 16 |
| Tableau II.1 | Composition chimique de l'alliage « Al-10% mass. Mg » | 41 |
| Tableau II.2 | Composition chimique de l'alliage « Al-5% mass. Mg » | 41 |
| Tableau III.1 | Traitements thermiques de vieillissement appliqués | 54 |
| Tableau III.2 | Composition chimique de deux particules existe dans Al-10% mass. Mg | 58 |
| Tableau III.3 | Composition chimique de deux particules qui existent dans l'alliage Al-5%mass. Mg | 59 |
| Tableau III.4 | Positions des plans de diffraction de la matrice Al-10%mass. Mg | 63 |
| Tableau III.5 | Paramètre de maille (alliage Al-10%mass. Mg) | 64 |
| Tableau III.6 | Positions des plans de diffractions de l'alliage (Al-5%mass. Mg) | 65 |
| Tableau III.7 | Paramètre de maille (alliage Al-5%mass. Mg) | 66 |
| Tableau III.8 | Résultats microdureté de deux alliages Al-10% et 5% mass Mg | 67 |
| Tableau III.9 | Résultats de la polarisation de l'alliage Al-10%mass. Mg | 72 |
| Tableau III.10 | Résultats de la polarisation de l'alliage Al-5%mass. Mg | 73 |
| Tableau III.11 | Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique de l'alliage Al-10%mass. Mg (vieilli à T_{ambiante} et 300°C) | 83 |
| Tableau III.12 | Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique (alliage Al-10%mass. Mg vieilli à 150°C) | 84 |
| Tableau III.13 | Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique (alliage Al-10%mass. Mg vieilli à 250°C) | 85 |
| Tableau III.14 | Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance | 86 |

| | | |
|-----------------------|--|----|
| | électrochimique (alliage Al-5%mass. Mg) | |
| Tableau III.15 | Composition chimique d'une zone de l'échantillon des alliages après le test de corrosion | 88 |
| Tableau III.16 | Composition chimique d'une zone de l'échantillon de l'alliage Al-10% mass. Mg après le test de corrosion | 91 |
| Tableau III.17 | Composition chimique d'une zone d'un échantillon de l'alliage Al-5%mass. Mg après le test de corrosion | 92 |
| Tableau III.18 | Positions des plans de diffraction de la matrice Al-10%mass. Mg avant et après le test de corrosion | 95 |
| Tableau III.19 | Positions des plans de diffractions de l'alliage Al-5%mass. Mg avant et après le test de corrosion | 98 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---------------------|---|----|
| Figure I.1 | Diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium | 8 |
| Figure I.2 | Double couche à l'interface électrode/solution | 11 |
| Figure I.3 | Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps | 14 |
| Figure I.4 | Diagramme expérimental $E - pH$ de l'aluminium | 17 |
| Figure I.5 | Diagramme expérimental $E - pH$ 5086 en milieu chloruré | 18 |
| Figure I.6 | Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel | 20 |
| Figure I.7 | Différents types de courbes de polarisation. | 23 |
| Figure I.8 | Corrosion localisée. | 24 |
| Figure I.9 | Proposition de mécanisme de la piqûre de l'aluminium. | 25 |
| Figure I.10 | Aspects de surface d'un alliage d'aluminium avec des piqûres. | 27 |
| Figure I.11 | Corrosion galvanique. | 29 |
| Figure I.12 | Corrosion intergranulaire. | 30 |
| Figure I.13 | Corrosion feuilletant de l'alliage aluminium-magnésium. | 30 |
| Figure II.1 | Le four électrique manipulé « <i>Nabertherm</i> ». | 42 |
| Figure II.2 | Microscope optique « <i>UNITRONTM</i> ». | 44 |
| Figure II.3 | Microscopie Electronique à Balayage (<i>MEB</i>) <i>FEI QUANTA 200</i> . | 45 |
| Figure II.4 | Interaction électrons – matière. | 45 |
| Figure II.5 | Diffractomètre de type « <i>D8 ADVANCE</i> ». | 46 |
| Figure II.6 | Microduromètre <i>Vickers</i> de type « <i>402MVD</i> ». | 48 |
| Figure II.7 | Photographie du dispositif de mesures électrochimiques. | 48 |
| Figure II.8 | Montage des tests électrochimiques. | 49 |
| Figure III.1 | Visualisation par microscope optique de l'alliage Al-10% mass. Mg. | 55 |
| Figure III.2 | Visualisation par microscope optique de l'alliage Al-5%mass. Mg. | 56 |
| Figure III.3 | a) Image MEB de la microstructure de l'échantillon Al-10%mass. Mg vieilli à T_{ambient} , (b) composition chimique de la matrice | 57 |
| Figure III.4 | (a) particule 1, (b) composition chimique de la particule 1, (c) particule 2, (d) composition chimique de la particule 2. | 57 |
| Figure III.5 | Micrographie d'un échantillon de l'alliage Al-5%mass. Mg vieilli à T_{ambiante} . | 58 |

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure III.6 | Micrographie de l'alliage Al-10%mass. Mg :(a) vieilli à 150 °C / 24 h, (b) vieilli à 250 °C/ 24 h, (c) vieilli à 300°C/ 24 h. | 60 |
| Figure III.7 | Micrographie de l'alliage Al-5%mass. Mg :(a)vieillià 150°C /24h heures (b) vieilli à 250 °C /24h. | 61 |
| Figure III.8 | Diffraction des RX de l'alliage Al-10% mass. Mg. | 63 |
| Figure III.9 | Variation des positions des différents pics de diffraction des rayons X avec le traitement de vieillissement de l'alliage Al-10% mass. Mg | 64 |
| Figure III.10 | Diffraction des RX de l'alliage Al-5%mass. Mg. | 65 |
| Figure III.11 | Variations des positions des pics de diffraction des rayons X suivant les traitements de vieillissement de l'alliage Al-5% mass. Mg. | 66 |
| Figure III.12 | Comparaison entre la variation de la microdureté pour les deux alliages suivant le traitement de vieillissement. | 67 |
| Figure III.13 | Suivi du potentiel de corrosion (circuit ouvert) : (a) Alliage Al-10% mass. Mg (b) Alliage Al-5% mass. Mg. | 69 |
| Figure III.14 | Représentation de <i>Tafel</i> des courbes de polarisation: (a) Alliage Al-10% masse Mg ; (b) Alliage Al-5% mass. Mg. | 71 |
| Figure III.15 | Comparaison entre le potentiel de corrosion des deux alliages étudiés pour les différents cas de traitement de vieillissement appliqués. | 74 |
| Figure III.16 | Comparaison entre la résistance de la polarisation des deux alliages étudiés pour les différents cas de traitement de vieillissement appliqués. | 74 |
| Figure III.17 | Diagrammes de Nyquist (Alliage Al-10% mass. Mg). | 75 |
| Figure III.18 | Représentation de Bode de l'impédance électrochimique (Alliage Al-10% mass. Mg). | 77 |
| Figure III.19 | Représentation de la phase de l'impédance (alliage Al-10%mass. Mg) | 78 |
| Figure III.20 | Représentation de Niquist de l'impédance pour l'alliage Al-5% mass. Mg. | 79 |
| Figure III.21 | Représentation de Bode de l'impédance (alliage Al-5% mass. Mg). | 80 |
| Figure III.22 | Représentation de la phase de l'impédance (alliage Al-5% mass. Mg). | 80 |
| Figure III.23 | Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10%mass. Mg :(a) vieilli à l'ambiante ; (b) vieilli à 300 °C/24h ;(c) circuit électrique équivalent. | 82 |

- Figure III.24** Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10%mass. Mg :(a) vieilli à 150 °C/24h (b) circuit équivalent. 83
- Figure III.25** Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10%mass. Mg :(a) vieilli à 250 °C/24h ;(b) circuit électrique équivalent. 84
- Figure III.26** Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-5%mass. Mg : (a) à T_{ambiante} ;(b) à 150°C ;(c) à 250°C ; (d) Circuit équivalent. 85
- Figure III.27** Visualisation des échantillons vieillis à T_{ambiante} après test de corrosion: (a et b) microstructure et EDS de l' alliage Al-10% mass. Mg -(c et d) microstructure et EDS de l'alliage Al-5% mass. Mg 87
- Figure III.28** Microstructure et analyse par EDS d'une zone de l'alliage Al-10% mass Mg après le test de corrosion : (a et b) vieilli à 150 °C – (c et d) vieilli à 250°C (e et f) vieilli à 300°C 90
- Figure III.29** Microstructure et analyse par EDS d'une zone de l'alliage Al-5% mass. Mg après le test de corrosion : (a et b) vieilli à 150 °C – (c et d) vieilli à 250°C 92
- Figure III.30** Diffraction des RX de l'alliage Al-10%mass. Mg après le test de corrosion. 93
- Figure III.31** Comparaison entre les spectres de l'alliage Al-10% mass. Mg avant et après le test de corrosion. 94
- Figure III.32** Diffraction des RX de l'alliage Al-5%mass. Mg après le test de corrosion 96
- Figure III.33** Comparaison entre les spectres de diffraction X de l'alliage Al-5% mass. Mg avant et après le test de corrosion. 97

NOMENCLATURE

| Symbol | Désignation | Unité |
|---|---|---|
| a | Paramètre de maille | [Å ⁰] |
| ^a | Exposant | - |
| Al | Aluminium | - |
| Al ₂ O ₃ | Oxyde d'aluminium | - |
| (Al ₂ O ₃ ,3H ₂ O) | Bayerite | - |
| (Al ₂ O ₃ ,H ₂ O) | Boehmite | - |
| CFC | Cubique à face centré | - |
| CPE | Elément à phase constante | [F.cm ⁻² .s ^{a-1}] |
| d | Longueur moyenne des diagonales de l'empreinte | [µm] |
| ECS | Electrode de référence au calomel saturé | - |
| E _M | Potentiel du métal M à l'abondant | [V] |
| E ⁰ _{M/M⁺} | Potentiel standard | [V] |
| E _P | Potentiel de piquûre | [V] |
| F | Constante de Faraday (F = 96500) | coulombs |
| Hv | La microdureté <i>Vickers</i> | [MPa] |
| hkl | Indice de Miller | - |
| i _a | Densité de courant anodique | [A.cm ⁻²] |
| i _c | Densité de courant cathodique | [A.cm ⁻²] |
| i ₀ | Densité de courant d'échange | [A.cm ⁻²] |
| ImZ/Zim | Partie imaginaire de l'impédance | [ohm.cm ⁻²] |
| K ₀ | Constante de vitesse de réaction | - |
| L | Inductance | [H] |
| [M ⁿ⁺] | Concentration de l'ion M ⁿ⁺ dans la solution | [mol/l] |
| Mg | Magnésium | - |
| NaCl | Chlorure de sodium | - |
| P | Charge appliquée | [kgf] |
| PFZs | Zones dénudée des Précipités | - |

| | | |
|----------|---|--------------------------|
| R | Constante des gaz parfaits | - |
| R_e | Résistance de l'électrolyte | [Ohm] |
| ReZ/Zr | Partie réelle de l'impédance | [ohm.cm ⁻²] |
| R_p | Résistance de la polarisation | - |
| R_{tc} | Résistance de transfert de charge | [Ohm] |
| R_{tm} | Résistance de transfert de masse | [Ohm] |
| S.S.S | Solution solide sursaturée | - |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique | - |
| T | Température | [K] |
| W | Impédance de Warburg | [Ohm.S ^{-1/2}] |
| Zones GP | Zones de Guinier et Preston | - |
| Z(W) | Impédance de l'interface électrochimique | [ohm.cm ⁻²] |

Notation grecque :

| Symbol | Désignation | Unité |
|-------------------------------|---|-------------------|
| α | La phase de solution solide sursaturée | - |
| α ($0 < \alpha < 1$) | coefficient de transfert énergétique | - |
| a_{ox}^α | activité des espèces oxydées | - |
| a_{Red}^β | activité des espèces réduites | [mol/l] |
| β', β | Les phases de précipitation | - |
| β_a | pen­te anodique de Tafel | [V/decade] |
| β_c | pen­te cathodique de Tafel | [V/decade] |
| $\Delta\phi_{absolu}$ | Potentiel absolu | [V] |
| $\Delta\phi_{absolu,elec}$ | Potentiel absolue de l'électrode considérée | [V] |
| η | surtension d'une électrode simple | [V] |
| λ | longueur d'onde | [A ⁰] |
| ξ | Polarisation d'une électrode mixte | [V] |
| $\phi_{solution.réf}$ | Potentiel absolue de l'électrode de référence | [V] |
| $\phi_{métal}$ | Potentiel du métal | [V] |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'aluminium pur est prédestiné à être employé dans le secteur du transport grâce à sa faible masse volumique (2.7 g.cm^{-3}), malgré ses faibles propriétés mécaniques.

Divers alliages d'aluminium ont été donc développés afin d'améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant un matériau léger. Parmi ces alliages on peut citer les alliages d'aluminium-magnésium qui sont largement utilisés pour des applications mécaniques, navales, aéronautiques, automobiles et alimentaires.

Les teneurs en magnésium dans la matrice d'aluminium jouent un rôle très important sur ses différentes propriétés. Car les faibles teneurs permettent d'obtenir des alliages avec une résistance à la corrosion remarquable et des bonnes caractéristiques mécaniques, ces dernières peuvent être améliorées par l'augmentation du pourcentage du magnésium dans la matrice d'aluminium. Cependant, l'alliage avec un pourcentage plus de 3% de magnésium est susceptible à la corrosion inter-granulaire, ce qui affaiblit sa résistance à la corrosion et sa ductilité, et par conséquent, l'utilisation de l'alliage devient un peu limitée.

Dans les solutions aqueuses les alliages à base d'aluminium résistent bien à la corrosion, grâce à l'existence du film d'oxyde qui construit une couche protectrice, et offre aux alliages « aluminium-magnésium » un comportement passif, ce comportement peut être interrompu par des piqûres de la corrosion, créées par certaines espèces réactives, telle que le chlorure de sodium, cela engendre un problème important qui nécessite une solution adéquate et appropriée.

Les traitements thermiques se proposent pour améliorer les propriétés de l'alliage, afin de l'adapter à une utilisation précise. Néanmoins la décomposition de la solution solide sursaturée, qui se produit pendant ces traitements, rend l'alliage susceptible à la corrosion inter-granulaire et à la corrosion sous contraintes. Le mécanisme de corrosion des alliages d'aluminium-magnésium varie suivant le traitement thermique appliqué, et la microstructure obtenue constituant ainsi un rôle très important qui doit être identifié.

Dans ce contexte, l'objectif principal du présent travail de recherche consiste à étudier la décomposition de la solution solide « aluminium-magnésium » et son comportement à la corrosion électrochimique dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl 3.5% en

poids). Le travail expérimental a concerné deux types d'alliages « aluminium-magnésium » à deux teneurs différentes (Al-10%masse en Mg et Al-5%masse en Mg). Le premier a été coupé d'un lingot, et le deuxième d'une tôle. Ces deux alliages ont été traités thermiquement en appliquant la même procédure de traitement, et ce dans le but d'investiguer la décomposition de la solution solide sursaturée dans les deux alliages, ainsi que le comportement de chaque alliage avec la corrosion électrochimique dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (3.5% en poids), pendant ses différents stades. Différentes méthodes d'analyse et de caractérisation ont été adoptées et appliquées à savoir : la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la micro dureté Vickers (Hv). Plus d'autres mesures électrochimiques.

Le manuscrit sanctionnant cette thèse est structuré comme suit :

- Après cette introduction générale, le premier chapitre rassemble des généralités sur les alliages « aluminium- magnésium » ; les traitements thermiques et la corrosion de l'aluminium et ses alliages, avec une synthèse bibliographique de quelques travaux rapportés dans la littérature qui portent sur la même thématique de recherche ;
- Le deuxième chapitre, comporte la méthodologie expérimentale suivie au cours de ce travail : matériels, modes opératoires des expériences réalisées et techniques appliquées ;
- Le troisième chapitre englobe tous les résultats obtenus avec leurs discussions et interprétations
- En fin le travail est clôturé par une conclusion générale avec des perspectives futures.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre, est une revue bibliographique divisée en deux parties, dans la première on va présenter des généralités sur l'aluminium et ses alliages tout en rappelant certains fondements théoriques sur les traitements thermiques, et le phénomène de corrosion. Et dans la deuxième partie on va présenter une synthèse de quelques travaux de recherches portant sur les alliages de l'aluminium.

I.1. Généralités sur l'aluminium

L'aluminium s'avère comme un bon conducteur d'électricité non magnétique, il résiste bien naturellement à la corrosion atmosphérique grâce à la formation d'une fine couche qui le protège contre les ravages de l'air, de la température de l'humidité et des attaques chimiques. Cette couche est appelé film d'oxyde. Ce film est généralement composé de deux couches [1] :

- Une couche interne d'oxyde anhydre (Al_2O_3) très compacte et très peu conductrice. Sa structure peut être cristalline ou non, et son épaisseur, de l'ordre du nanomètre, dépend de la température.
- Une couche externe poreuse se développant en milieu humide et constituée d'oxydes hydratés bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) ou boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$), dont l'épaisseur dépend du milieu et du temps d'exposition.

La bonne tenue à la corrosion de l'aluminium dépend de la formation et du maintien de la surface du film d'oxyde. Cette résistance est très limitée par des environnements où ces oxydes sont légèrement solubles par un pH compris entre 4 et 9 [2-3].

La métallurgie des alliages d'aluminium industriels est basée sur six systèmes :

- Aluminium-Cuivre ;
- Aluminium- Manganèse ;
- Aluminium-Silicium (avec ou sans magnésium) ;
- Aluminium-Magnésium ;
- Aluminium-Magnésium-silicium;
- Aluminium-Zinc (avec ou sans cuivre).

L'influence des éléments d'alliage se diffère d'un système à l'autre. Dans chaque système on distingue plusieurs alliages.

I. 1.1. Classification des alliages d'aluminium

On distingue deux grandes catégories d'alliages d'aluminium :

I. 1.1.a. Alliages de corroyage

Les alliages de corroyage sont obtenus par corroyage (déformation à chaud), coulés en plaques ou billettes puis transformés à chaud par laminage, filage, forgeage, matriçage...etc. Les alliages de corroyage sont caractérisés par leurs: résistance mécanique, ductilité, résistance à la propagation des fissures, résistance à la fatigue (efforts alternés), résistance aux multiples formes de corrosion et à la conductibilité électrique [4-5].

I. 1.1.b. Alliages de moulage

Les alliages de moulage sont obtenus par coulés dans des moules d'où sortent des produits (presque) finis, sans aucune déformation. Outre que les propriétés citées ci-dessus, ces alliages présentent selon les applications, d'autres bonnes qualités tels que : la coulabilité, le retrait faible à la solidification, aucune formation de criques,... etc. Une grande part des alliages de moulage provient de métal recyclé fondu [5-6].

I. 1.2. Désignation de l'aluminium et de ses alliages

Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles selon l'élément principal d'addition. Une désignation numérique à quatre chiffres est adoptée pour les alliages de corroyage, et la même désignation mais avec cinq chiffres pour les alliages de fonderie (coulage) [7], comme montré sur le tableau (I.1).

Tableau I.1. Famille d'alliage d'aluminium [7]

| Élément d'alliages | Famille des moulés | Famille des corroyés |
|--------------------|--------------------|----------------------|
| Aucun | 10000 | 1000 |
| Cu | 20000 | 2000 |
| Mn | / | 3000 |
| Si | 40000 | 4000 |
| Mg | 50000 | 5000 |
| Mg et Si | / | 6000 |
| Zn | 70000 | 7000 |

I.2. Traitements thermiques des alliages d'aluminium

I.2.1. Définition

Les traitements thermiques ont été utilisés depuis longtemps, pour améliorer les propriétés mécaniques d'un matériau, en modifiant de façon contrôlée sa microstructure. On

contrôle un traitement thermique soit en faisant varier la température de traitement, soit en variant la durée du traitement, ou encore par une combinaison des deux.

Le traitement thermique implique l'utilisation du chauffage et/ou du refroidissement, normalement à des températures extrêmes, pour obtenir le résultat souhaité. Ce dernier est appliqué par fois pour augmenter la résistance mécanique des alliages, et dans une autre pour diminuer cette résistance suivant l'utilisation de l'alliage. Il peut aussi agir sur d'autres propriétés comme la résistance à : la corrosion, la conductivité électrique, l'aptitude à l'oxydation anodique...etc. Les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium peuvent être classés en trois types principaux:

I.2.2.Traitements d'homogénéisation

L'homogénéisation des solutions solides est considérée comme une des parties importantes des transformations de phases dans les systèmes métalliques. Ce sont des traitements comportant des maintiens de 6 à 48 heures à des températures relativement élevées, qui ont pour principal but de dissoudre les phases métalliques en excès et de réaliser une homogénéisation de la composition de la solution solide. Ce traitement est appliqué à certains produits bruts de fonderie ou corroyés, destinés le plus souvent pour faciliter la transformation à chaud ou à froid (filage, étirage, laminage, forgeage).

I.2.3.Traitements d'adoucissement

Ils ont pour but d'adoucir un métal ou un alliage durci par écrouissage ou par trempe structurale. Dans les cas de l'écrouissage, ce sont les traitements de restauration et les recuits de recristallisation:

- *Le traitement de restauration* est effectué à 200-300°C pendant 8 heures, la structure ne se modifie pas, pourtant les caractéristiques mécaniques évoluent d'autant plus que la température est plus élevée et le temps de maintien est plus long. Au niveau atomique il n'y a qu'une réorganisation des dislocations engendrées par l'écrouissage : certains s'annihilent, d'autre se réarrangent au joints et sous joints de grains d'où la malléabilité de l'alliage.
- *Le traitement de recristallisation* est effectué à (300-400°C) pendant 0.5 à 3 heures; les atomes se regroupent suivant des nouvelles directions pour former un petit cristal d'orientation quelconque. Avec le temps de nouveaux atomes viennent s'agglutiner autour du petit cristal jusqu'à ce que les nouveaux grains se rejoignent pour donner la structure macrographique de recristallisation primaire. Si on augmente la température ou la durée de maintien, on obtient des structures de recristallisation secondaire à très gros grains. Au

contraire, si on stoppe ce traitement de recuit par un temps trop court, on obtient des états partiellement recristallisés.

I.2.4. Traitement thermique de durcissement structural

C'est au début du XX^{ème} siècle que Wilm a découvert par hasard, en étudiant l'alliage « Aluminium-Cuivre » une élévation de l'état trempé, qui traduit l'augmentation de la dureté [8]. Ce type de traitement spécifique aux alliages à durcissement structural, comprend: une mise en solution, une trempe, et un revenu produisant le durcissement.

I.2.4.1. La mise en solution

L'objectif de ce traitement est d'amener dans la solution solide la quantité maximale de l'élément de durcissement soluble ou élément d'alliage (Cu, Mg, Si, Zn) c.à.d. augmenter la solubilité des éléments d'addition. La procédure consiste à maintenir l'alliage à une température suffisamment élevée pour une période de temps assez longue dans le but d'obtenir une solution solide homogène (dissoudre toutes les phases intermétalliques). Les domaines de températures de mise en solution s'étendent le plus souvent de 400 °C à 500 °C pour les alliages d'aluminium.

I.2.4.2. La trempe

La trempe a pour but de conserver, l'état sursaturé à la température ambiante. Ce résultat est obtenu par un refroidissement très rapide, afin d'éviter toute décomposition de la solution solide, et de ralentir la diffusion des atomes pratiquement jusqu'à l'arrêt complet.

I.2.4.3. Vieillissement thermique (Revenu produisant le durcissement)

Le traitement de vieillissement active thermiquement un processus de précipitation de certains éléments d'addition. La possibilité ou non d'effectuer ce dernier type de traitement permet d'ailleurs de classer les alliages d'aluminium en deux grandes catégories, à savoir: les alliages susceptibles de durcissement structural, leur dureté et leur résistance mécanique augmente par revenu. Les alliages non susceptibles de durcissement structural pour lesquels les modifications précédemment énoncées ne sont pas notables [9]. Par ailleurs, on peut distinguer deux types principaux de vieillissement thermique:

- *Vieillissement naturel*: il correspond au changement des propriétés des alliages traités thermiquement une fois la température ambiante atteinte après ce traitement.
- *Vieillissement artificiel*: il consiste en un chauffage à une température au-dessus de la température ambiante, et un maintien selon les objectifs désirés et la nature du matériau traité, la précipitation s'accélère et la dureté augmente encore par comparaison au vieillissement naturel.

I.3. Alliages aluminium-magnésium et diagramme d'équilibre

L'addition du magnésium à la matrice de l'aluminium donne une bonne dureté, une bonne soudabilité et une résistance à la corrosion favorable [10]. Les alliages dans lesquels le magnésium constitue le principal élément sont utilisés dans les coques de bateaux, les planches de passages et d'autres produits exposés aux milieux marins, en raison de leur excellente résistance à la corrosion [3-11].

Les alliages «aluminium-magnésium» présentent certaines caractéristiques qui peuvent être énumérées comme suit [10]:

- Des caractéristiques mécaniques proportionnelles au taux de magnésium et d'écrouissage;
- Une bonne aptitude à la déformation, qui diminue avec l'augmentation du taux de magnésium;
- Une très grande susceptibilité à la corrosion inter granulaire et la corrosion sous contrainte pour les forts pourcentages de magnésium et l'exposition à des températures supérieures à 60°C;
- Un excellent comportement à la soudure;
- Un bon comportement aux basses températures, d'où leur applications en cryogénie.

Le diagramme de phases permet de prédire quelles seront les phases en présence et leurs proportions respectives, à toute température, mais toujours aux conditions d'équilibre. Ce diagramme indique également la tendance vers laquelle le système hors équilibre évoluera au cours du temps. Pour un système donné, le diagramme de phase ne représente que l'état dont l'énergie totale est la plus faible. L'état le plus stable du système n'est obtenu que par diffusion à l'état solide, et il ne peut guère être atteint que si le refroidissement est lent ou si le mélange est maintenu à haute température pendant un temps suffisant [12].

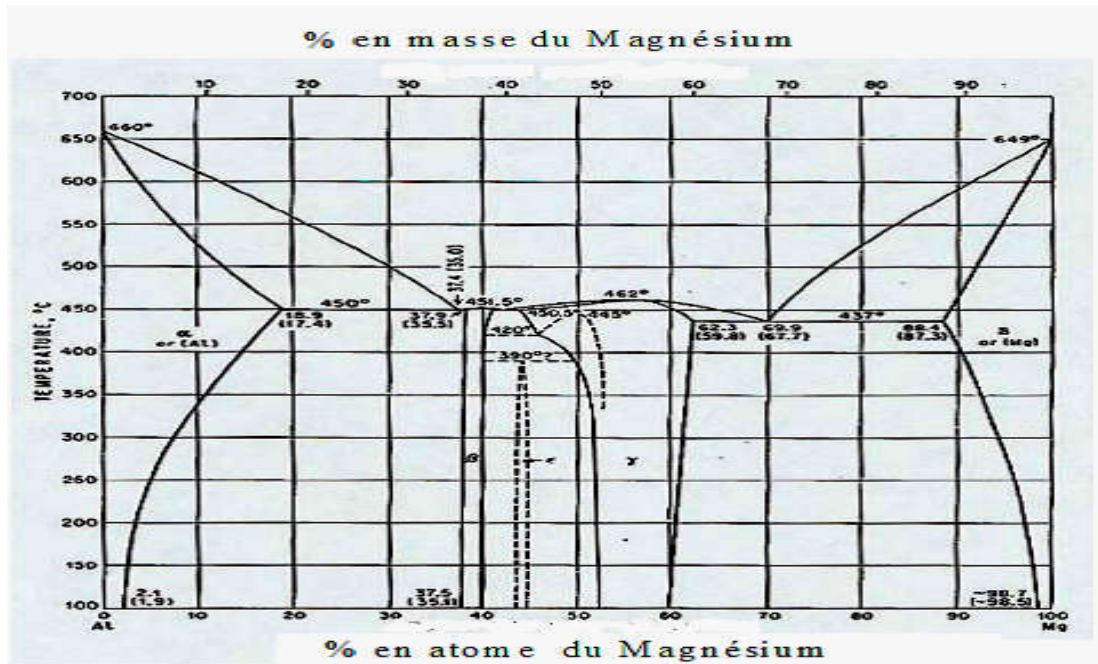
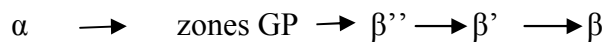


Figure 1.1. Diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium [13].

Le diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium est représenté sur la figure(I.1), où on peut constater que la solubilité du magnésium dans la phase mère α est aux environs de 17% en mass à une température de 450°C, cette concentration diminue avec l'abaissement de la température pour atteindre la valeur de 1.4% à la température ambiante. Après recuit d'homogénéisation aux environs de 400°C, suivie d'une trempe, on obtient donc une solution solide sursaturée. Etant instable, le vieillissement ultérieur conduit donc à une précipitation de la phase d'équilibre β de composition Al_3Mg_2 , la composition α doit être inférieure de la composition initiale, la séquence de formation de la seconde phase se produit comme suivant :



Où :

- α : est la solution solide sursaturée ;
- β'' , β : sont des phases de transition métastables ;
- β : est la phase d'équilibre;
- GP : sont des zones cohérentes avec la matrice et conservent la structure cristalline de la matrice.

Par ailleurs, il faut noter que les zones GP se produisent à la température ambiante. Certains auteurs [14-15] estiment qu'il faut dissoudre au moins 5% en atomes de magnésium dans la matrice Al-Mg pour avoir le phénomène de la précipitation. Aussi pour

des durées de vieillissement assez longues, les zones GP se transforment en particules sphériques β'' cohérentes de composition Al_3Mg ayant une structure de type L12 [16].

En outre, une élévation de la température jusqu'aux environs de $100\text{ }^\circ\text{C}$ [17] conduit à la dissolution des zones GP et des particules β'' , permettant ainsi la formation de la phase intermédiaire, également métastable, β' semi cohérente, de composition Al_3Mg_2 et de structure hexagonale. Les précipités de la phase β' se forment par germination et croissance sur les hétérogénéités structurales de la matrice. La croissance des particules β' mène à une perte totale de la cohérence et par suite à la formation de la phase stable β de même composition que la phase β' (Al_3Mg_2) et de structure cubique à faces centrée [18].

I.4. Corrosion de l'aluminium et ses alliages

I.4.1. Définition de la corrosion

Evan a défini la corrosion comme étant la destruction d'un métal ou d'un alliage due à des modifications chimiques ou électrochimiques. Il précise que cela exclut tous les processus mécaniques et en particulier les phénomènes d'érosion. En solution aqueuse, la majeure partie des phénomènes de corrosion est due à des processus électrochimiques [19].

En d'autres termes, la corrosion est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, sulfure, carbonate, ... plus stable par rapport au milieu considéré, et par conséquent, subir une détérioration de leurs propriétés [20]. Cette dégradation prend des formes multiples, selon les circonstances, et peut être le résultat de deux processus différents : corrosion sèche ; et corrosion humide.

I.4.2. Modes de corrosion

La corrosion peut être classée en trois modes : chimique, bactérienne et électrochimique et ce selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction.

I.4.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Si cette corrosion se produit à haute température elle est appelée « corrosion sèche ». Car elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, et elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique.

I.4.2.2. Corrosion bactérienne

C'est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de

bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure [21].

I.4.2.3. Corrosion électrochimique

C'est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Cette dernière se produit lorsque qu'il y'a des hétérogénéités dans le métal ou dans la solution, et elle requiert la présence obligatoire d'un élément réducteur (H_2O , $H_2...$), pour que la corrosion du métal (réaction anodique), puisse avoir lieu.

La corrosion électrochimique commence à partir du moment où l'état d'équilibre est rompu, en particulier, si les électrons provenant de l'ionisation du métal sont captés trois cas sont envisageables :

- Les électrons captés en présence d'oxygène, on parlera de la corrosion par oxygène ;
- Les électrons captés par les cations H^+ , on parlera de la corrosion acide ;
- Les électrons captés par un métal plus noble on parlera de la corrosion galvanique.

La zone du métal corrodé est appelée anode, celle où s'établira la capture des électrons est appelée cathode, cela crée ce qu'on appelle une pile de corrosion.

I.4.2.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Des phénomènes de corrosion ont parfois lieu en présence d'une sollicitation mécanique externe ou interne tels que: les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations [22].

I.4.3. Cinétique électrochimique

I.4.3.1. Interface (métal/solution)

L'introduction d'un métal dans une solution perturbe les arrangements de molécules d'eau et d'ions, ce qui provoque une rupture de symétrie au niveau de l'interface (métal /solution).

L'interface doit être chargée du côté d'électrolyte, ce qui impose l'apparition des charges électriques superficielles dans le métal, égales et opposées à celles de l'électrolyte.

Une description raisonnable de la structure de cette interface est fournie par le modèle de Stern figure(I.2), à cause de leur diamètre important, les ions solvatés ne peuvent se rapprocher de l'interface métallique en dessous d'un plan dit plan externe de Helmholtz (PEH). Au-delà de ce plan, il existe une zone chargée (appelée Gouy Chapman), qui diffuse légèrement.

Par ailleurs, les ions solvatés du plan externe de Helmholtz et de la zone de Gouy Chapman sont liés à l'interface par des forces électrostatiques indépendantes de la nature chimique des ions. Tandis qu'à la surface du métal, on distingue la formation d'une couche compacte de Stern constituée par des molécules d'eau et des espèces (en particulier des anions) dites spécifiquement adsorbées. Le centre de gravité des charges est situé dans un plan appelé plan interne de Helmholtz, et les charges de surface assurent la neutralité électrique de l'ensemble dans le métal [7].

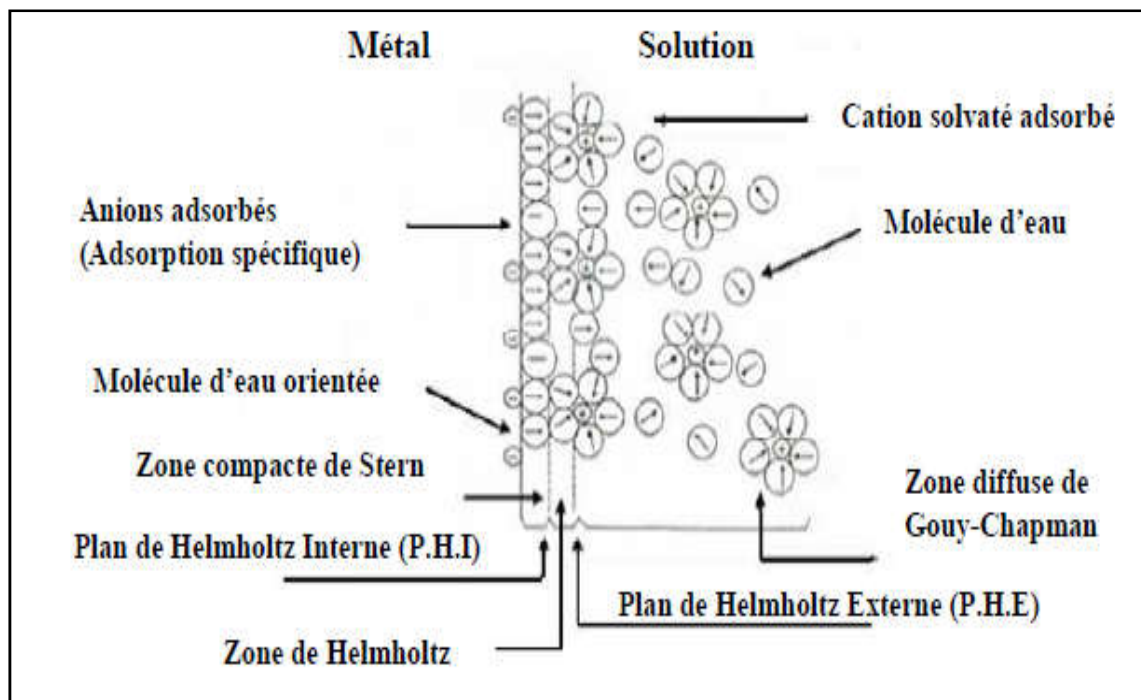


Figure I.2. Double couche à l'interface électrode/solution [7].

I.4.3.2. Notion de potentiel

Selon la nature de la solution, un métal plongé dans une solution électrolytique peut avoir deux types de potentiel :

- Potentiel d'équilibre ;
- Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

I.4.3.2.1. Potentiel métal/solution d'équilibre

La structure de l'interface métal-solution peut être assimilée à une série de condensateurs avec des charges réparties sur plusieurs plans (surface du métal, plans interne

et externe d'Helmholtz) et dans la zone diffusée, par conséquent une différence de potentiel entre le métal et la solution sera créée. Cette différence est appelée « *potentiel absolu* » du métal par rapport à la solution ou « *potentiel du métal* », elle est exprimée par l'équation (I.1) [3,7].

$$\Delta\Phi_{\text{absolu}} = \Phi_{\text{métal}} - \Phi_{\text{solution}} \quad (\text{I.1})$$

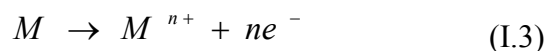
Cette tension n'est plus mesurable, car elle s'établit entre deux phases de nature différentes (solide et liquide).

On mesure le potentiel absolu d'un métal par rapport à une électrode de référence (un potentiel est invariant dans les conditions standard de température et de pression), d'où on peut écrire l'équation (I.2).

$$E = \Delta\Phi_{\text{absolu,elec}} - \Delta\Phi_{\text{absolu,réf}} \quad (\text{I.2})$$

E : potentiel relative de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence(V) ;

Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale on peut écrire la réaction (I.3).



Donc, le potentiel du métal M est donné par l'équation(I.4) suivante:

$$E_M = E^0_{M/M^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (\text{I.4})$$

Avec:

- $E^0_{MM^+}$: Potentiel standard(V);
- R : Constante des gaz parfaits;
- T: Température(K) ;

- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;
- F : Constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs) ;
- $[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+} dans la solution.

Il est donc utile de fixer une cellule de référence auquel peuvent être comparées d'autres demi-cellules. La cellule de référence choisie est généralement l'électrode d'hydrogène standard, qui résulte du couplage de l'électrode d'hydrogène standard à des demi-cellules standard de divers métaux. Le tableau I.2 présente les électrodes de référence les plus utilisées.

Tableau I.2. Principales électrodes de référence [3].

| Electrode de référence | Potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène (V) |
|---|---|
| Calomel saturé | - 0.244 |
| Calomel à 0.1 M de KCl | + 0.336 |
| Chlorure d'argent à 0.1M de KCl | + 0.288 |
| Sulfate de cuivre, solution saturée. CuSO_4 | +0.318 |
| Sulfate mercurieux, solution saturée en K_2SO_4 | + 0.615 |

I.4.3.2.2. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal plongé dans un milieu électrolytique donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que : la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est pas réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution. Il peut être déterminé expérimentalement en traçant la courbe : $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou encore, la courbe $\log(I) = f(E)$.

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps sont représentées par la figure(I.3), où on peut distinguer quatre cas de figures :

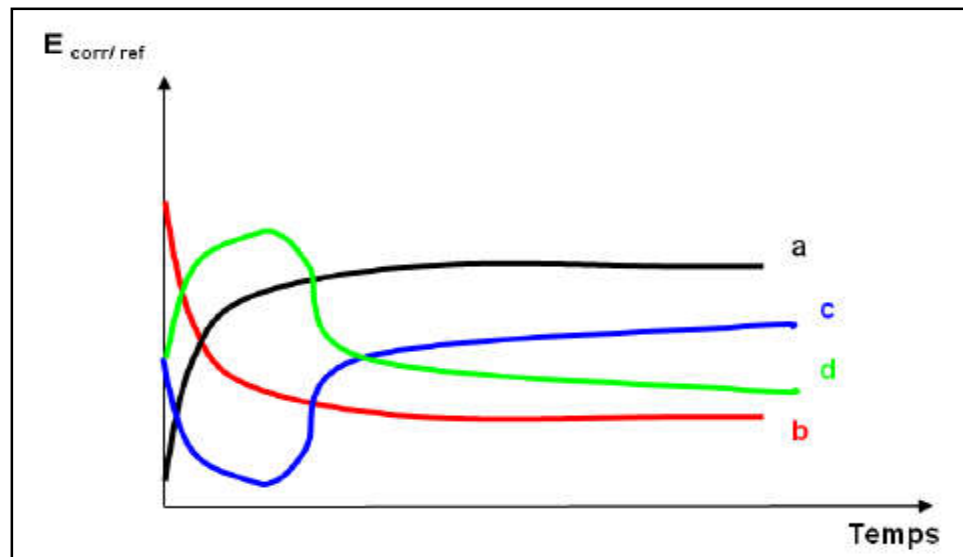


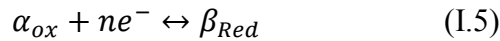
Figure I.3 Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps [3].

- Figure(I.3.a) : montre que le potentiel augmente avec le temps jusqu'à une valeur limite de stabilisation, cela indique que ce dernier devient de plus électropositives (plus noble). L'augmentation du potentiel interprète le phénomène de passivation ;
- Figure(I.3.b) : montre que le potentiel diminue avec le temps jusqu'à une valeur limite de stabilisation, donc il évolue vers les valeurs les plus électronégatives, et devient de moins en moins noble, cela indique que le métal a été attaqué ;
- Figure(I.3.c) : le potentiel diminue puis augmente vers les valeurs les plus électropositives avant la stabilisation à une valeur limite. c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation ;
- Figure(I.3.d) : le potentiel évolue en fonction du temps vers des valeurs les plus électropositives puis il décroît vers des valeurs les plus électronégatives, c'est le cas d'une passivation suivie d'une dissolution.

En fin il faut noter que, la mesure du potentiel de l'aluminium est généralement effectuée sur une surface toujours recouverte du film d'oxyde naturel. Elle est partagée très inégalement en trois éléments : les pores qui sont anodiques, le film barrière qui est cathodique, et les zones de film plus épais qui sont neutres [23].

I.4.3.3. Loi de Nernst

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équation d'équilibre (I.5) suivante :



Et par conséquent, la relation de Nernst est donnée par l'équation (I.6) :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}} \quad (I.6)$$

Avec:

- E_{eq} : force électromotrice de la pile à l'état d'équilibre électrochimique;
- E_0 : constante caractéristique de la pile, désigne la force électromotrice de la pile à l'état standard où les activités de toutes les espèces ont la valeur 1;
- R : constante des gaz parfaits égale à $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$;
- F : Constante de Faraday ($F= 96500 \text{ Coulombs}.\text{mole}^{-1}$) ;
- T : température absolue [K];
- n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;
- a_{ox}^{α} : activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en $[\text{mol}.\text{l}^{-1}]$;
- a_{Red}^{β} : activité des espèces réduites (produits), exprimée en $[\text{mol}.\text{l}^{-1}]$.

La corrosion d'un métal ne peut pas avoir si le potentiel de la surface du métal E est inférieur au potentiel d'équilibre du processus d'oxydation E_{eq} . Le métal n'a aucune tendance à passer à la forme d'oxyde si $E \leq E_{eq}$.

I.4.4. Influence des éléments d'alliage sur le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium

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

- En précipités intermétalliques avec les autres éléments qui existent dans la matrice ;
- En solution solide suivant leurs solubilités dans le métal.

Divers études ont examiné l'influence des éléments chimiques sur les propriétés d'un alliage, notamment la corrosion de l'aluminium. Ces études 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 montre le tableau (I.3). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ces derniers constituent une source de micro galvanisme et influent sur la piqûre de l'aluminium [24]. L'élément d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique (tableau I.4) [25].

Tableau I.3. Classement des alliages d'Al en fonction de leur résistance à la corrosion [24].

| Série | Éléments d'alliage | Particules intermétalliques ou seconds phases | Formes de corrosion généralement observées |
|-------|---------------------|---|---|
| 5000 | Mg | Al_3Mg_2 , Al_8Mg_8 | Piqûres généralisée, sous contrainte (pour les forts taux de magnésium) |
| 1000 | Aucun | Al_3Fe , Al_6Fe , $Al_{12}Fe_3Si_2$ | Piqûres, généralisée dépend de la quantité de seconds phases |
| 6000 | Si, Mg | $FeSiAl_3$, Fe_2SiAl_8 | 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. feuilletant, inter granulaire (avec Cu) |
| 2000 | Cu | $CuFeMnAl_6$, Al_2Cu , Al_2CuMg | Piqûres généralisée, sous contrainte. (sans traitement thermique) inter granulaire, Feuilletant |

Tableau I.4. Potentiels de dissolution de quelques particules intermétalliques en milieu Chloruré [3].

| Particules | Particule intermétallique/Seconde phase | E_{CORR} (mV _{ECS}) |
|--------------------|---|---------------------------------|
| Cathodiques | Si | -170 |
| | Al_3Ni | -430 |
| | Al_2Cu | -440 |
| | Al_3Fe | -470 |
| | Al_6Mn | -760 |
| | Al | -840 |
| Anodiques | Al_2CuMg | -910 |
| | $MgZn_2$ | -960 |
| | Al_3Mg_2 | -1150 |
| | Mg_2Si | -1190 |
| | Al_8Mg_5 | -1240 |

I.4.5. Diagrammes d'équilibre électrochimique de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix présente toutes les réactions chimiques et électrochimiques qui peuvent se produire entre un métal et l'eau, et définit les domaines de stabilité des espèces chimiques: en fonction du pH pour les réactions chimiques et du potentiel pour les réactions électrochimiques. Ce diagramme présente plusieurs domaines de trois états possibles, comme montré sur la figure (I.4).

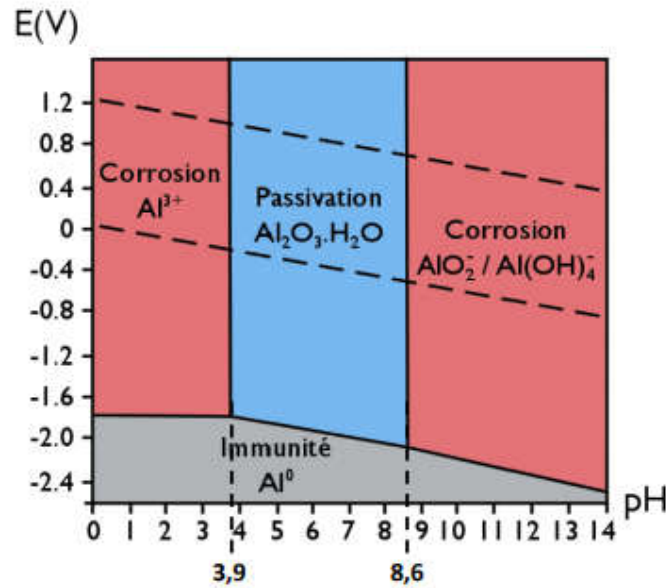


Figure I.4. Diagramme expérimental $E - pH$ de l'aluminium [26].

Les domaines observés sont énumérés comme suit :

- *Domaine de corrosion* : s'il existe un produit de corrosion soluble. Pourbaix a fixé comme limite inférieure la concentration de 10^{-6} M (soit 0.027 mg.l^{-1} pour l'aluminium) à partir de laquelle on peut considérer qu'il y aura corrosion du métal. Sur la plupart de ces diagrammes, les seuils supérieurs de concentration : 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M, sont aussi indiqués ;
- *Domaine de passivation* : si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble ;
- *Domaine d'immunité* : s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions Mn^+ est $< 10^{-6}$ M).

D'autre part, le diagramme $E-pH$ de l'aluminium est tracé dans un liquide idéal, pour un métal aussi pur que possible (figure I.5). Ce diagramme ne prend pas en considération la présence éventuelle de chlorures, qui jouent un rôle important dans la corrosion par piqûres, ainsi que la nature de l'acide et de la base qui modifie le pH. Il n'indique pas également les risques de corrosion « cathodique » dans les domaines d'immunité quand le potentiel est très électro-négatif. Cela revient à la méthode qui est basée sur des données thermodynamiques et non sur des données cinétiques [27].

D'après le tracé du diagramme $E-pH$ de l'alliage d'aluminium dans l'eau de mer on peut donner les commentaires suivants :

- Les potentiels de corrosion et de piqûres sont très proches ;
- Le potentiel de piqûres ne varie pas avec le pH dans la plage 4 à 9;

- La corrosion par piqûres n'a lieu que dans les domaines de pH où le film est très insoluble ;
- L'attaque généralisée cathodique est une corrosion catastrophique puisqu'elle dissout jusqu'à 10 μ m/h en polarisation cathodique ;
- L'immunité théorique n'est pas accessible pour les pH inférieurs à 9, en effet au potentiel du domaine de l'immunité de l'aluminium, il ya un dégagement de l'hydrogène [3].

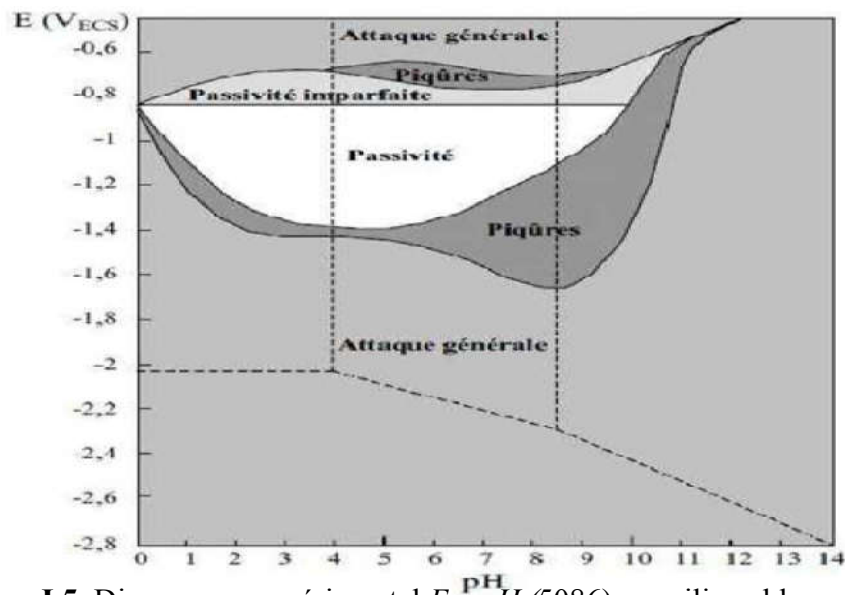


Figure I.5. Diagramme expérimental $E - pH$ (5086) en milieu chloruré [28].

I.4.6. Aspect thermodynamique

I.4.6.1. Electrode simple et électrode mixte

▪ *L'électrode simple* est un système métal-électrolyte à l'interface duquel une seule réaction d'électrode se déroule. La surtension η d'une électrode simple représente la différence entre le potentiel E pris par cette électrode et son potentiel à l'équilibre E_{eq} , elle est exprimée par l'équation (I.7).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (I.7)$$

- $\eta > 0$: si E est supérieur à E_{eq} , l'électrode est le siège d'une réaction anodique ;
- $\eta < 0$: si E est inférieur à E_{eq} , dans ce cas, l'électrode est le siège d'une réaction de réduction ;
- Ainsi à une surtension négative correspond le passage d'un courant cathodique.
- *L'électrode mixte* est un système métal-électrolyte à l'interface duquel plusieurs réactions d'électrode se déroulent.

L'électrode mixte est l'électrode la plus courante, et pour faire traverser un courant « i », on procède à la polarisation de cette électrode, exprimée par l'équation (I.8).

$$\xi = E - E_M \quad (I.8)$$

Où : E_M est le potentiel pris à l'abandon

Une électrode mixte prend un potentiel E_M dont la valeur dépend des vitesses des réactions anodiques et cathodiques, ainsi que des facteurs cinétiques des réactions.

I.4.6.2. Mécanisme des réactions électrochimiques

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte. La surtension η représente l'écart entre le potentiel d'électrode ($I \neq 0$) et le potentiel réversible ($I = 0$)

$$\eta = E(I \neq 0) - E(I = 0) = E(I \neq 0) - E_{rev} \quad (I.9)$$

Différentes causes de la surtension peuvent exister, ces dernières sont considérées comme additionnelles car elles caractérisent des mécanismes physiques indépendants :

- *La surtension ohmique* : elle est liée à la formation d'un film superficiel non conducteur, solide (phénomène de passivation) ou gazeux (dégageant : O_2 et H_2). Il apparaît donc une résistance supplémentaire au passage du courant ;
 - *La surtension de cristallisation* : Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métallique (électro déposition), les atomes qui viennent de se décharger sont dans un état énergétique différent de celui de base. Les atomes ont tendance à se déposer ou diffuser vers des sites de plus basse énergie, ce qui modifie en conséquence le potentiel de l'électrode ;
 - *La surtension de concentration* : Elle est due à l'apparition de différentes concentrations des ions entre l'interface électrode/sol et le sein de la solution, cette surtension dépend de la vitesse de diffusion des différents ions en présence. La vitesse de diffusion maximale limite la vitesse de réaction sur l'électrode ;
 - *La surtension d'activation* : Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus dans le cas d'un transfert de charge qui règle seulement la vitesse du processus global. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.
- Les deux derniers cas sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

I.4.6.3. Polarisation d'électrode

Le tracé des courbes de polarisation (figure I.6) renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de la corrosion qui se compose en réalité de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode, etc.). Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

La polarisation d'activation η_a (ou transfert de charge) qui peut s'exprimer par la relation de Butler-Volmer . Elle donne la relation entre la cinétique de courant et le potentiel appliqué :

$$I = i_{0 \times} \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (I.10)$$

Où:

- n: nombre d'électrons mis en jeu ;
- R: constante des gaz parfaits, $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$;
- T: température [K] ;
- F: constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons), $96500 \text{ Coulombs}.\text{mole}^{-1}$;
- α : le coefficient de transfert énergétique ($0 < \alpha < 1$).

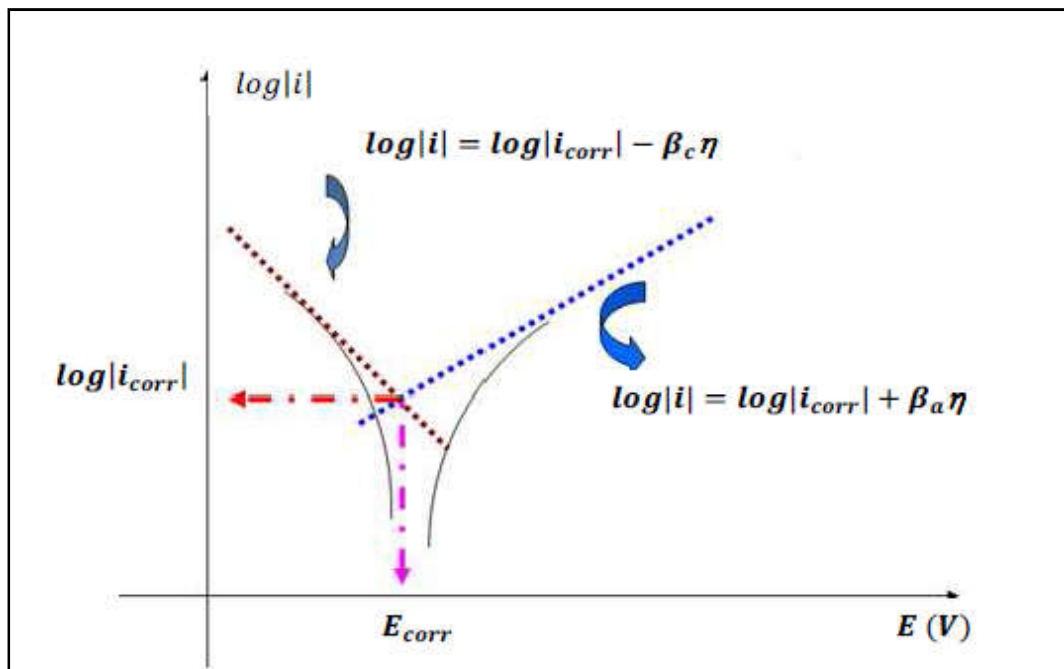


Figure I.6. Déterminations du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [29].

Indépendamment, du potentiel d'équilibre, on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré (loi de Tafel) écrite sous la forme suivante (équation I.11).

$$E = (b \times \log(i)) + a \quad (\text{I.11})$$

a) Dans le cas où $i_a \ll i_c$: le processus réactionnel est cathodique ($\eta < -100\text{mV}$ (polarisation très négative) l'équation de Butler-Volmer peut s'écrire:

$$i_{\text{cath}} = i_c = n \times F \times k_0 \times \alpha^{\text{red}} \exp\left(-\frac{anF\eta}{RT}\right) \quad (\text{I.12})$$

k_0 : est la constante de vitesse de réaction.

$$\eta = \frac{RT}{anF} \ln i_0 - \frac{RT}{anF} \ln i_c \quad (\text{I.13})$$

$$a_c = 2.3 \frac{RT}{anF} \log i_0 = \frac{0.059}{an} \log i_0 \quad (\text{I.14})$$

$$b_c = -2.3 \frac{RT}{anF} = -\frac{0.059}{an} \quad (\text{I.15})$$

La formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique est exprimée par l'équation (I.18).

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \quad (\text{I.16})$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{anF} \ln \frac{i_c}{i_0} \quad (\text{I.17})$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (\text{I.18})$$

Avec : $\beta_c = -\frac{0.059}{an}$

b) dans le cas où $i_c \ll i_0$: le processus réactionnel est anodique. $\eta > 100\text{ mV}$

$$i_{\text{anodique}} = i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-a)nF\eta}{RT}\right) \quad (\text{I.19})$$

$$\eta = -\frac{RT}{(1-a)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-a)nF} \ln i_a \quad (\text{I.20})$$

$$a_a = -2.3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0 = -\frac{0.059}{(1-\alpha)n} \log i_0 \quad (I.21)$$

$$b_a = 2.3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n} \quad (I.22)$$

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (I.23)$$

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (I.24)$$

Avec : $\beta_a = 2.3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n}$

Donc, l'équation (I.24) représente la relation de Tafel correspondante à la courbe de polarisation anodique. Par ailleurs, et d'après toutes les étapes montrées ci-dessus, la formule du courant peut être donnée par la relation de Stern et Geary (équation I.25).

$$i_0 = i_{cor} = \frac{1}{2.303 R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (I.25)$$

On peut distinguer quatre courbes de la polarisation (figure I.7) :

- les deux réactions anodique et cathodique sous le contrôle d'activation ;
- la réaction cathodique sous le contrôle diffusion ;
- la réaction cathodique sous le contrôle d'activation ;
- le métal est passif.

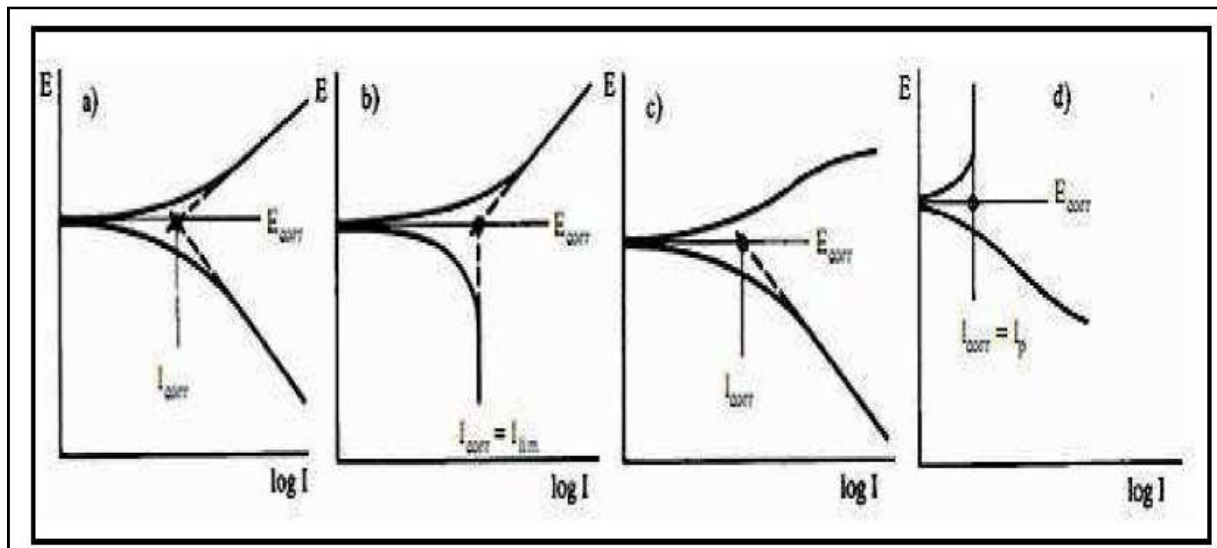


Figure I.7. Différents types de courbes de polarisation [30].

I.5. Morphologie de la corrosion de l'aluminium

La corrosion de l'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu. D'un point de vue aspect morphologique, elle peut être divisée en deux grandes classes: corrosion généralisée ou uniforme, et corrosion localisée.

La prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu et aux conditions d'emploi [3].

I.5.1. Corrosion uniforme

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion généralisée sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité ($4 < \text{pH} < 9$), la corrosion généralisée se traduit par une attaque rapide.

La vitesse de solubilité du film d'oxyde naturel est plus grande que celle de sa reconstruction, mais leur rapport peut changer dans le temps.

Il existe, naturellement, un certain nombre d'exception à cette règle. L'aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple, l'acide nitrique fumant). De même, l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieux alcalins grâce à certains effets d'inhibition (par exemple, les bases organiques faibles).

Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion généralisée des alliages d'aluminium passif est assurément très réduite, mais elle n'est pourtant jamais totalement nulle. Elle garde ainsi

une valeur de l'ordre de 5 μm par an, ce qui peut entraîner à la longue durée une évolution progressive de l'état de surface vers un aspect inesthétique dû à une variation de la rugosité (peau d'orange) [2].

On peut déterminer facilement la vitesse de corrosion généralisée par la mesure de la perte de poids ou par celle du dégagement d'hydrogène [31].

I.5.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique (Figure I.8). Ce type de corrosion se produit uniquement dans des zones bien précisées de la surface du matériau. Les phénomènes de corrosion localisée ont pour origine des hétérogénéités locales qui peuvent être dues aux :

- Matériaux comme les joints de grains, les inclusions, les précipités, le désordre atomique local, les ségrégations inter granulaire et la présence des précipités aux joints de grains. Aussi les défauts de la surface résultants de la mise en œuvre sont souvent des sites préférentiels d'amorçage de piqûres ;
- Hétérogénéités liées au milieu, il s'agit en général de la formation des zones confinées d'un milieu local plus agressif, ceci peut être dû à une évolution de pH, c'est une acidification locale qui est à l'origine de la plupart des phénomènes de corrosion caverneuse.
- Cavitation, l'abrasion et le frottement sont des agressions mécaniques localisées qui peuvent détruire au moins localement les films protecteurs entraînant des formes de corrosion localisée [7].

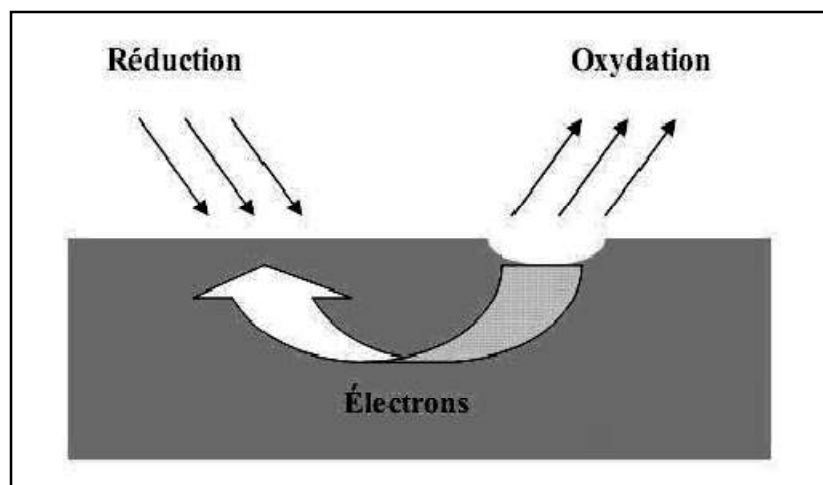


Figure I.8. Corrosion localisée [22].

En effet, on peut distinguer plusieurs types de corrosion localisée, qui seront présentées dans les sections suivantes.

I.5.2.1. Corrosion par piqûre

C'est une dissolution localisée qui peut être très rapide et provoque la formation de trous plus ou moins hémisphériques (de petites cavités), distribués de façon apparemment aléatoire sur les surfaces métalliques, alors que la surface passive reste intacte, c'est à dire on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y a une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation. Ce type de corrosion affecte beaucoup les alliages d'aluminium en milieu chlorurés, elle nécessite la présence d'anions agressifs tel que : Cl^- , Br^- , et I^- , et d'un oxydant. La corrosion par piqûre dépend alors plus de la quantité d'anions dans l'eau que des variations de pH.

I.5.2.1.1. Mécanisme de la corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre peut se produire suivant les étapes suivantes (voir figure I.9) :

- Adsorption des ions chlorures à la surface du film passif ;
- Migration des ions chlorures à travers le film passif ;
- Propagation de la piqûre dans le métal ;

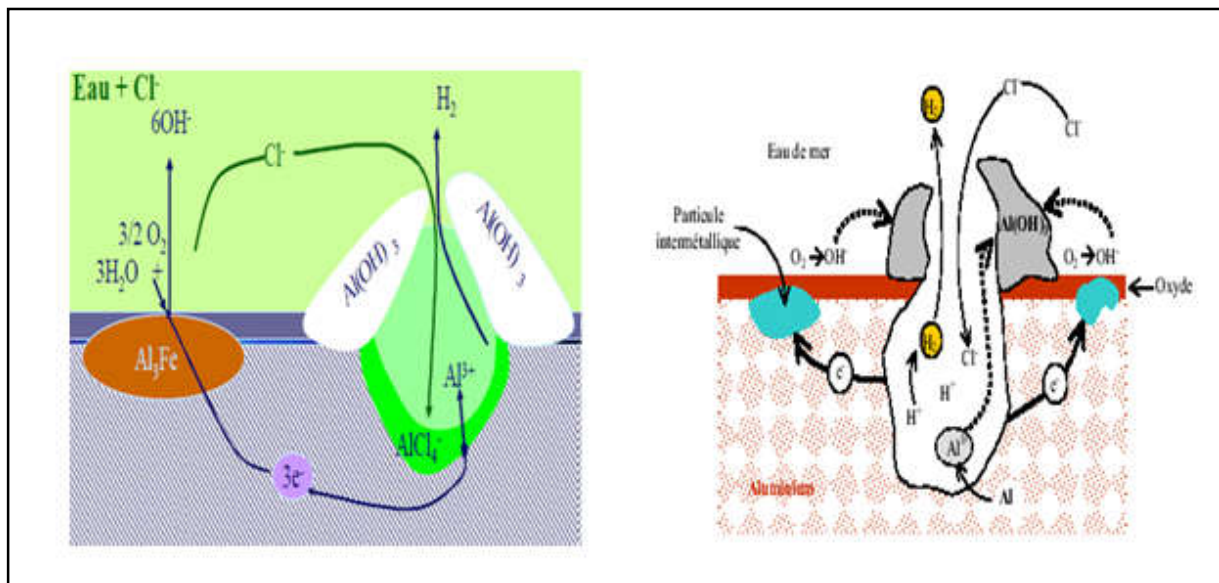


Figure I.9. Proposition de mécanisme de la piqûre de l'aluminium [3].

Le mécanisme de piqûre peut être résumé comme suit :

▪ Amorçage des piqûres

L'adsorption des ions chlorure au niveau des défauts du film d'oxyde, constitue la phase d'amorçage. La surface de cet oxyde est hétérogène et présente plusieurs sites d'adsorption avec des énergies différentes. Seulement une minorité de ces sites permet l'adsorption des ions chlorures, ce qui en fait un phénomène localisé. La charge globale de la

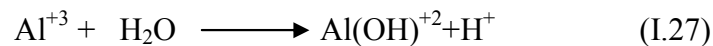
surface devient majoritairement positive, et l'adsorption des ions Cl^- est favorisée grâce à une attraction électrostatique. Les ions agressifs migrent jusqu'à l'interface métal/oxyde formant une rupture dans le film passif, et donc la piqûre est amorcée.

▪ Propagation des piqûres

Parmi les nombreuses piqûres formées, seule une infime minorité va se propager et donner des piqûres stables. Les piqûres métastables se repassivent en quelques secondes de leurs formation. Pour qu'une piqûre se propage, il faut que les conditions nécessaires à sa propagation soient requises (concentration en Cl^-). Les piqûres stables propagent suivant une série de réactions électrochimiques. Il faut distinguer deux parties : l'intérieur de la cavité à caractère anodique, et l'extérieur à caractère cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon la réaction (I.26).



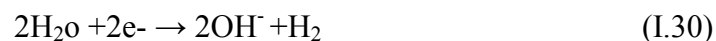
Les ions Al^{3+} formés s'hydrolyse selon la réaction (I.27)



La présence du Cl^- crée un champ électrique qui déplace vers le fond de la piqûre, ces ions présents en grande quantité dans la cavité, pour neutraliser chimiquement la solution : les ions Cl^- réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction (I.28), et par la suite le milieu s'acidifie ($\text{pH} < 3$) suivant la réaction (I.29).



D'autre part, des réactions cathodiques se produisent, à la surface de la piqûre :



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 réaction des ions H^+ poussent l'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose sous forme des pustules blanches. L'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre en forme de dôme de volcan obstrue les échanges ioniques, ce qui peut entraîner le

ralentissement de la réaction. La figure I.10 illustre les aspects de surface d'un alliage d'aluminium avec des piqûres.




| | | |
|---|---|---|
| Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion. | Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion (après décapage) | Piqûre (gros plan) |
|  |  |  |
| Piqûres avec l'hydroxyde d'aluminium | Piqûre sans l'hydroxyde | Gros plan, la pustule d'hydroxyde d'aluminium est bien visible |

Figure I.10. Aspects de surface d'un alliage d'aluminium avec des piqûres [21].

I.5.2.2.2. Vitesse de propagation de la piqûre

La vitesse de croissance de la piqûre est gouvernée selon le cas par des phénomènes de diffusion, par la chute ohmique dans le milieu concentré contenu dans la piqûre, ou parfois, par la cinétique de la réaction cathodique. Dans le deux premier cas, la taille de la piqûre augmente suivant une loi parabolique donnée par l'équation (I.32).

$$d = k\sqrt{t} \quad (I.32)$$

Où :

- d : profondeur de la piqûre ;
- t : temps
- k : constante dépendante de l'alliage et des conditions de service (température, nature du fluide, nature de l'alliage, etc.)

En effet, dans le cas d'une piqûre hémisphérique de rayon r idéale, la quantité de métal dissoute, pendant un temps t est exprimée par la relation (I.33).

$$C = \frac{2\pi r^3}{3t} \quad (I.33)$$

Dans le dernier cas la vitesse de croissance des piqûres dépend de leur densité : plus les piqûres sont nombreuses plus leur croissance sera lente, puisqu'elles se partagent le cathodique qui est disponible.

I.5.2.2. Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne, avec l'apparition des conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée, et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

I.5.2.3. Corrosion galvanique

Ce type de corrosion se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans le même milieu électrolytique engendrant la formation d'un couple galvanique (une pile) qui produit un courant, en consommant le métal le plus électro-négative, qui constitue l'anode.

L'intensité de la corrosion galvanique de l'aluminium est d'autant plus forte que la conductivité de l'eau (ou sa salinité) est plus élevée. En d'autres termes, la corrosion galvanique est plus importante dans l'eau de mer que dans l'eau distillée [32-33].

La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en considération. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants.

La figure I.11 schématise la corrosion galvanique de l'aluminium en présence du cuivre.

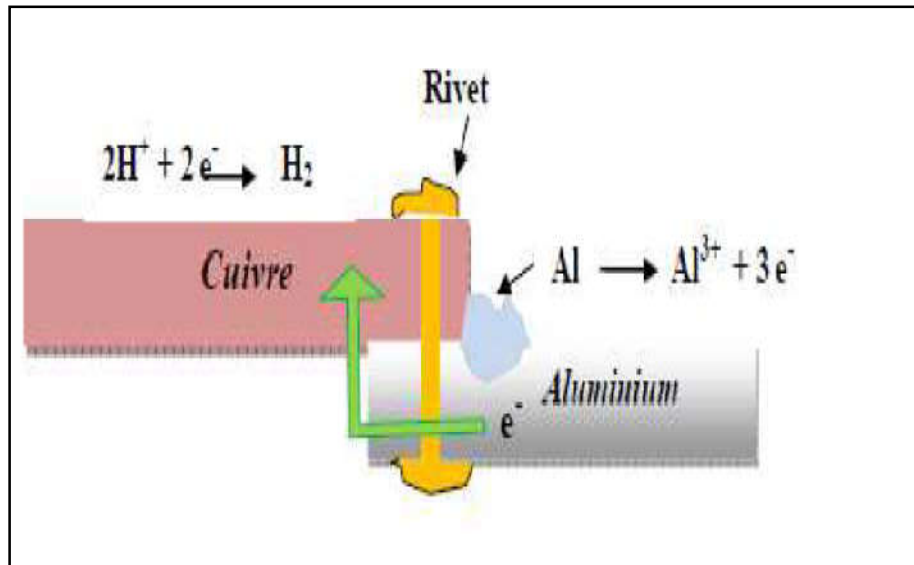


Figure I.11. Corrosion galvanique[29].

I.5.2.4. Corrosion inter granulaire

Il s'agit d'une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains (figure I.12). Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en l'absence de précipitation (corrosion inter-granulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion inter-granulaire liée à la précipitation d'une seconde phase). La corrosion inter granulaire est causée par une différence de potentiel électrochimique entre le grain lui-même et la zone de joint de grain où se produisent des précipitations de composés intermétalliques.

Comme déjà montré sur le tableau I.5, le potentiel de dissolution des composés intermétalliques est différent de celui d'aluminium, car on peut trouver des composés intermétalliques :

- moins électronégatifs que la solution solide (Al_3Fe , Al_2Cu) ils sont cathodiques par rapport à la solution solide ;
- ou, plus électronégatif que la solution solide (Al_3Mg_2 , $MgZn_2$ et Mg_2Si), ils sont anodiques par rapport à la solution solide.

Trois conditions doivent être réunies pour que la corrosion inter granulaire se développe :

- Présence d'un milieu corrosif ;
- Différence de potentiel de l'ordre de 100mv entre les intermétalliques et la matrice ;
- Précipitation continue des intermétalliques de manière à ce que la corrosion inter cristalline puisse se propager ;

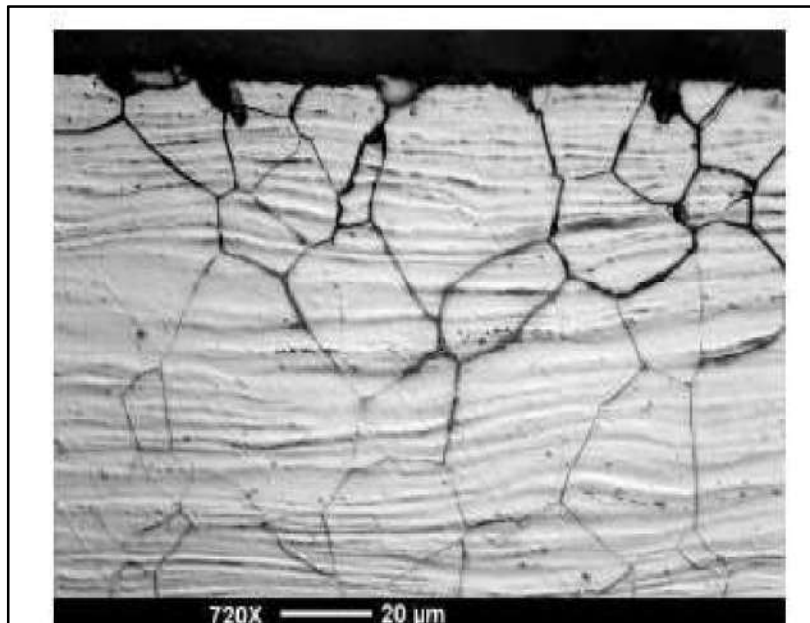


Figure I .12. Corrosion intergranulaire[29].

I.5.2.5. Corrosion exfoliante ou feuilletant

C'est également une forme de corrosion intergranulaire qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage [34].

Entre ces plans, il subsiste de minces feuilles de métal qui ne sont pas attaqués mais qui sont écartés les unes des autres par les produits de corrosion comme les feuilles d'un livre (figure I.13). La sensibilité à la corrosion feuilletant dépend principalement des conditions de transformation et des traitements thermiques.



Figure I.13. Corrosion feuilletant de l'alliage aluminium-magnésium[29].

I.5.2.6. Corrosion sous contrainte

L'action combinée d'une contrainte mécanique (traction) et d'un milieu corrosif entraîne un développement des fissures qui conduisent à la rupture de la pièce. La corrosion sous contrainte mécanique (notée : CSC) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en l'absence de toute contrainte.

Les alliages à hautes caractéristiques mécaniques des familles 2000, 7000 et ceux de la famille 5000 à très forte teneur en magnésium ($\geq 7\%$) peuvent être sensibilisés à la corrosion sous contrainte.

Il existe deux mécanismes possibles pour expliquer la corrosion sous contrainte dans les alliages d'aluminium: la propagation électrochimique de la fissure, c'est-à-dire qu'une fois la fissure amorcée, la contrainte produite par la tension mécanique se concentre à la pointe de la fissure ce qui provoque une rupture du film d'oxyde et crée une zone anodique. Et la fragilisation par hydrogène qui se produit par une accumulation d'hydrogène par diffusion en pointe de fissure, à l'endroit où se concentre la déformation plastique. Ce mécanisme a été démontré indirectement par la sensibilisation d'un alliage du type Al-Zn-Mg en atmosphère humide puis sa désensibilisation par chauffage sous vide [35].

I.6. Etat de l'art

Les alliages d'aluminium ont fait l'objet d'étude de plusieurs travaux de recherches, certains travaux ont concerné l'étude de la microstructure dans les alliages d'aluminium en suivant la décomposition de la solution solide sursaturée, et l'effet de cette décomposition sur les différentes propriétés mécaniques et électriques, et d'autres ont été consacrés au comportement macroscopique de ces alliages aux phénomènes de corrosion, en procédant aux différentes caractérisations physicochimique.

Dans cette section, on va présenter une revue bibliographique sur quelques travaux rapportés dans la littérature qui concerne l'étude de la cinétique de précipitation et du comportement vis à vis à la corrosion dans les alliages d'aluminium.

La cinétique de la précipitation dans les alliages « aluminium-magnésium » avec des différents pourcentages du Magnésium (8-9-12%) dans la matrice d'aluminium a été étudié par S. Nebti [36]. Les résultats ont montré que ces alliages peuvent avoir des défauts, provenant de la solidification appelés rosettes. Ces rosettes sont très stables avec le recuit d'homogénéisation, et constituent le lieu de dépôt d'une précipitation très accélérée.

D. Hamana et al [37], ont suivi les différents stades du phénomène de précipitation, en effectuant plusieurs traitements de vieillissement de l'alliage Aluminium-12%Magnésium. Ils ont constaté que la formation de la phase d'équilibre β et la phase intermédiaire β' peut être indépendantes des zones GP.

Dans un autre travail [38], les mêmes auteurs ont suivi la morphologie de la phase β' durant le vieillissement dans le même alliage, les résultats ont montré que les particules de la phase β' sont incohérent et métastable. Au début du vieillissement elles ont une forme globulaire, se transforme en aiguilles, et après un long temps de vieillissement deviennent une phase en équilibre suivant le diagramme d'équilibre Aluminium-Magnésium. De plus les phases β , β' se forment et se dissolvent successivement et indépendamment.

Par ailleurs RS. Mishra et al. [39], ont indiqué que l'alliage d'aluminium magnésium devient sensible à la corrosion avec l'augmentation du pourcentage de magnésium. Avec un pourcentage qui dépasse 3.5% du magnésium dans la matrice d'aluminium et sous l'effet de la température de vieillissement (environ 200 °C), on aura une précipitation de la phase Al_3Mg_2 . La phase précipitée ne contribue en aucun cas au durcissement de l'alliage, ce qui le rend susceptible à la corrosion. Ces résultats ont été confirmés dans d'autres travaux présentés par DO. Sprowls et al. [40], ainsi que M Conserva et al. [41].

R. Zhang, et al [42] ont montré que le degré de la sensibilité à la corrosion de l'alliage AA5083 augmente avec l'augmentation de la température du traitement, et les joints de grains jouent un rôle important dans la formation de la phase β . Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux rapportés dans [43-44], où les auteurs ont bien illustré le rôle du joint de grain dans la formation de la phase β . Ils ont estimé que les joints de grains de faibles angles empêchent la formation de la phase β , ce qui justifie leur bonne résistance à la corrosion, qui aura lieu à l'intérieur des grains. Les joints de grains de faibles angles seront occupés par des éléments plus nobles que le Magnésium comme le Silicium.

Jianfeng Yan, et al [45] ont suggéré que l'augmentation de la densité des joints de grains d'angles moins de 29° favorise l'amélioration de la résistance à la corrosion. Cependant, D. Scotto D'Antuono et al. En accord avec L.I. Kaigorodova [46-47], ont indiqué en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) que la phase β se forme sur les joints de grains de faibles angles Aussi la taille et l'épaisseur de cette phase augmente avec l'augmentation de la désorientation, et l'épaisseur des précipités se diffère suivant l'énergie du joint de grain.

Dans l'étude de Xiao Yan Liu, et al [48] ont examiné l'effet des traitements thermiques sur la corrosion inter granulaire. L'analyse des résultats d'observations par

microscope électronique à balayage (MEB) a montré que les précipités sur les joints de grains se grossissent et se distribuent en discontinue, et ce en fonction du temps de vieillissement. Egalement les zones dénudées des précipités s'élargissent, et deviennent moins résistantes à la corrosion, donc aura une diminution de la résistance à la corrosion inter granulaire. En outre, Xiao Yan Liu a montré dans une autre étude [49], que la teneur en Magnésium (1.2%) dans la matrice joue un rôle important sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion pour l'alliage (Al-Cu-Mg-Ag), car il a constaté que l'augmentation de la quantité de Magnésium dans la matrice, accélère le processus de durcissement par vieillissement, et augmente la densité du courant de corrosion. Néanmoins les propriétés mécaniques ne présentent aucune amélioration à la température ambiante. Cependant, une diminution de la résistance à la corrosion a été constatée, et justifiée par la différence du potentiel entre les zones dénudées des précipités (zpf) et la matrice, où la largeur de la (zpf) diminue avec l'augmentation de la quantité de Magnésium.

ChunyanMeng, et al. [50] ont prouvé que l'ajout du Zinc à la solution solide Aluminium-Magnésium, diminue la susceptibilité à la corrosion de l'alliage, et par conséquent sa résistance à la corrosion inter granulaire et à la corrosion sous contrainte devient significative. L'ajout du Zinc diminue la solubilité du Magnésium dans la solution solide, ce qui limite la formation de la phase β sur les joints de grains, et permet à cette phase d'être homogène dans la matrice et discontinue sur les joints de grains. On aura donc une nouvelle orientation des joints de grains, et une différence de potentiel entre la pfz et la matrice qui augmente avec l'augmentation de la quantité de Magnésium.

S. Rasouli et al [51], ont présenté une étude sur l'application de la technique dite FSP (friction stirprocessing) sur l'alliage 5083, où ils ont montré que le technique utilisée permet d'assurer une bonne résistance à la corrosion avec de caractéristiques mécaniques adéquates. Car la micrographie a bien illustré l'effet de cette technique sur l'empêchement de la précipitation de la phase β sur les joints de grains, et l'apparition d'une microstructure avec des grains fins, ce qui minimise la susceptibilité à la corrosion inter granulaire.

Par ailleurs, l'effet électrochimique des particules intermétalliques, a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, qui ont montré que l'existence des particules riches en Silicium et d'autres riches en Fer, avec un potentiel de corrosion différent de la matrice, conduit à la formation des microcellules galvaniques. Les résultats de certains travaux portant sur cette thématique seront détaillés dans les paragraphes suivants.

A. kiryl et al [52] ont remarqué que les particules intermétalliques (MgSi) possédant un potentiel de corrosion inférieur de la matrice se comportent comme des particules

anodiques, et jouent un rôle très important dans la corrosion localisées. La haute réactivité du Magnésium, favorise la production d'une corrosion sélective, et conduit ainsi à la formation d'un dépôt de : $(\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ et } \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ qui entrave la propagation des fissures. Les autres intermétalliques contenant du fer ont un potentiel plus élevé par rapport à la matrice d'aluminium, ce sont des particules cathodiques qui provoquent un couple galvanique produisant une corrosion localisée aux voisinages de ces intermétalliques. Ils jouent le rôle des centres cathodiques efficaces pour la réduction de l'oxygène.

A. Kiryl et al. ont étudié également la cinétique des piqûres, où ils ont mentionné que cette cinétique aura lieu en deux étapes principales : une première étape linéaire et une deuxième presque constante, caractérisée par une faible vitesse de formation des piqûres, ces dernières atteignent une certaine taille et deviennent passives. Une nouvelle piqûre peut commencer à pousser si une voisine devient passivée.

F. Eckermann et al [52] ont suivi le processus de corrosion de l'alliage aluminium-magnésium, dans une solution de chlorure de sodium 1M, ils ont remarqué une corrosion sélective du magnésium dans les particules de (MgSi) , qui commence dans les premières secondes d'immersion et s'arrête après environ 20 minutes. D'autres chercheurs ont montré dans leurs travaux [54-58] que le potentiel mesuré de circuit ouvert de l'alliage est contrôlé par la dissolution active de Magnésium, indépendamment de l'état de vieillissement. Ces zones se transforment par la suite en trous riches en Silicium, sans modifier le potentiel de piqûres, et elle se comportent comme des sites cathodiques.

C. Brito et al [59] ont confirmé également une microstructure assurant des bonnes caractéristiques mécaniques, et une bonne résistance à la corrosion, cela est dû à la grande vitesse de coulée permettant la formation des régions cellulaires, qui sont caractérisées par des fines dispersions de (MgSi) et des particules en Fer.

D'autre part, on peut noter que le comportement électrochimique de l'alliage peut être affecté par diverses caractéristiques micro structurales. Dolić et al. [60], ont conclu que la susceptibilité à la formation des piqûres dans l'alliage 5083 (Al-Mg) coulé sous pression, dans un électrolyte de chlorure de sodium 0.01 M, peut être liée à la présence des composants intermétalliques (IMC) disséminés dans toute la phase $\alpha\text{-Al}$. Ces particules conduisent à la formation des cellules électrochimiques locales (entre elles et la matrice riche en aluminium). R.A. Rodríguez-Díaz et al. [61] ont affirmé que la dissolution se produit sur le joint entre la phase (Fe Mn) et la matrice, et les intermétalliques présentent des zones cathodiques, ce qui favorise la formation des piqûres autour d'elles.

I.7. Conclusion

D'après cette brève présentation, on constate que peu de travaux ont porté sur l'étude du comportement des alliages Aluminium-Magnésium vis-à-vis la corrosion pendant ses différentes stades de la décomposition de la solution solide sursaturée, ce qui a motivé la réalisation de cette étude qui sera une contribution importante dans ce domaine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

- [1] M. Lohrengel, Thin anodic layers on aluminium and other valve metals: high Field regime. *Material Science & Engineering Reports*, 1993, vol R11, p. 243-294.
- [2] E. Luminița, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobiles pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de Doctorat Université de Pitesti Roumanie.2005.
- [3] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Dunod, Paris : ISBN 2-10-004191-6, 1999.
- [4] J.E. Hatch, Aluminium Properties and Physical Metallurgy, Ohio: Metals Park, 319 p, 1984.
- [5] J.P Baïllon, J.M. Dorlot, Des Matériaux, troisième édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 480 p, (2000).
- [6] W. S.Miller, L. Zhuang, J. Bottima, A.J. Witterbrood, P De Smet, A. Haszler, A.Viergge, Recent development in aluminum alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering*, A 280, Vol 280, pp. 37-49, 2000.
- [7] J. Philibert. A. Vigners. Y. Bréchet. P.C.Combrade. *Métallurgie du Minerai au Matériau*. Ed.Masson. 1998.
- [8] I. Lakhtine *Métallurgie et traitements thermiques des métaux*, 2^{ème} édition revue. Edition Mir. Moscou (1986) 367-386.
- [9] R. Devlay, *Technique de l'ingénieur- traitements thermiques des alliages d'aluminium*, P M.1.290.
- [10]E. Ghali, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys*, Wiley, Hoboken, NJ, (2010).
- [11]J.R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International editor, p 1-24, (1999).
- [12] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier Villars, (1963).
- [13] Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Bailon, Jacques Masounave, *des matériaux*, France, 1995.
- [14] K. Osamura et T. Ogura. *Metastable. Phases in the early stage of precipitation in Al-Mg alloys*. *Metall.Trans.A* ,15, p, 835, (1984)
- [15] R. Nozato et S. Ishihara; *Calorimetric Study of Precipitation Process in Al–Mg Alloys*. *Trans. Japan Inst. Metals*, 21,9, p 580, (1980).
- [16] Y. Kojima, T. Takahashi, M. Kuboet, T. Morinaga ; *Metall.Trans.A*; 12, p 1113, (1981)
- [17]W.A. Pollard; *J. Inst. Metals*, 93, p 339, (1964).

- [18] M. Bernole, J. Raynal et R. Graf ; J. Microsc ,8, p 831, (1969).
- [19] U.R. Evans, The corrosion and oxidation of metals, Edward Arnold LTD. London, England, 1960. Dans S. Tierce, étude de la corrosion des alliages d'aluminium brases constituant les échangeurs thermiques utilisés dans les véhicules automobiles, Thèse de Doctorat, Toulouse, 2006.
- [20] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2d, Masson, Paris, 1991.
- [21] R. Mehibel. mémoire de magistère, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, université de Skikda, (2008).
- [22] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [23] G.W. Akimov, Electrode potentials, corrosion, vol, 11, 1955, p.477 t-486t, 515 t-534 t.
- [24] S. Payan, thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I, France (2000).
- [25] J-l. CROLET. Métaux et alliages passivables - règles de choix et emplois types, techniques de l'ingénieur, traite matériaux métalliques, 1994, vol. M 153, pp.2-12.
- [26] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Pergammon London. (1996).
- [27] J.C. Scully, The Fundamentals of corrosion, international series of monographs on materials science and technology, 2nd edition, Pergamon international, Oxford, vol.17, (1975).
- [28] Ph. Gimernez, J.J. Rameau, M. Reboul, Diagramme expérimental potentiel pH de l'aluminium pour l'eau de mer, Revue de l'aluminium, juin 1982, p. 261-272.
- [29] S. Khireche, Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Zn-Sn dans une solution de 3% poids en NaCl. Thèse de Magister UMMTO.(2011).
- [30] E. Bardal, "corrosion and protection", Springer, Engineering materials and processes, (2003).
- [31] M. Reboul, Méthode de mesure de la corrosion généralisée de l'aluminium et de ses alliages, Revue de l'Aluminium, n°419, 1973, p.389-396).
- [32] V. Garat, J.M. Cloue, D. Poquillon, and E. Andrieu. Influence of Portevin- Le Chatelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens. Journal of Nuclear Materials, 375:95-101, 2008.
- [33] P.G McCormick The inverse Portevin-Le Chatelier effect in Al-Mg-Si alloy, Scripta Metall.6, 165-170, 1972.

- [34] S.J. Ketcham, I.S. Saffer, Exfoliation corrosion of aluminium alloys, ASTM, STP516, 1972, p, 3-16).
- [35] C.SORRIANO, Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium: simulation numérique et vérification expérimentale sur système modèles, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [36] S. Nebti, Comportement au vieillissement des alliages du système Al-Mg, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Constantine, Algérie (1995).
- [37] D. Hamana, M. Boucheur, M. Betrouche, A. Derafa, N.Ya. Rokhmanov, Comparative study of formation and transformation of transition phases in Al-12 wt.% Mg alloy Journal of Alloys and Compounds, vol 320(1), 93–102. (2001)
- [38] D. Hamana, L. Baziz, M. Boucheur, Kinetics and mechanism of formation and transformation of metastable β' - phase in Al-Mg alloys Materials Chemistry and Physics, vol 84(1), p 112-119, (2004).
- [39] RS. Mishra and ZY. Ma, Friction stir welding and processing. Mater Sci Eng R; Vol 50, p 1–78, (2005).
- [40] DO. Sprowls, RH. Brown, Fundamental aspects of stress corrosion cracking, In: Proceedings of a conference. National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, pp. 466. (1969).
- [41] M. Conserva, M. Leoni, Effect of thermal and thermo-mechanical processing on the properties of Al- Mg alloys. Metall Trans A; 189: 189–195. (1975).
- [42] R. Zhang, S.P. Knight, R.L. Holtz, R. Goswami, C.H.J. Davies, and N. Birbilis, A Survey of Sensitization in 5xxx Series Aluminum Alloys. In Corrosion -Houston Tx- September (2015).
- [43] Y. Zhao, M.N. Polyakov, M. Mecklenburg, M.E. Kassner, A.M.Hodge, Scrip. Mater. 89 p. 49-52. (2014).
- [44] L. Tan, T.R. Allen, Effect of thermomechanical treatment on the corrosion of AA5083. Corros. Sci. 52 p. 548-554. (2010).
- [45] J.Yan, NM. Heckman, L. Velasco & A M. Hodge, Improve sensitization and corrosion resistance of an Al-Mg alloy by optimization of grain boundaries. Scientific Reports 6, Article number: 26870 (2016).
- [46] D. Scotto D'Antuono, J. Gaies, W. Golumbfskie, M.L. Taheri, Scrip. Mater. 76 (2014): p. 81-84.
- [47] L.I. Kaigorodova, Mater. Sci. Forum 294-296; p. 477- 480. (1998).

- [48] X. Yan Liu, M. Jie Li, Fei Gao, S. Xing Liang, X Liang Zhang, Hao Xuan Cui
Effects of aging treatment on the intergranular corrosion behavior of Al–Cu–Mg–Ag alloy *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 639, 5, Pages 263-267. August 2015.
- [49] X. Yan Liu, Zhao Peng Wang, Bao Gang Fu, Liang Long, Xi Liang Zhang, Hao Xuan Cui, Hot corrosion behavior of LaMgAl₁₁O₁₉ ceramic coated with molten CMAS deposits at temperature of 1250 °C in air. *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016). 209-215.
- [50] C. Meng, D. Zhang, L. Zhuang, J. Zhang. Correlations between stress corrosion cracking, grain boundary precipitates and Zn content of Al-Mg-Zn alloys *Journal of Alloys and Compounds* 655(2016)178-187.
- [51] S. Rasouli, R. Behnagh, A. Dadvand, N.S. Haselghoubi. Improvement in corrosion resistance of 5083 aluminum alloy via friction stirs processing. *J Materials: Design and Applications* 2016, Vol. 230(1) 142–150.
- [52] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamakaa, M. G.S. Ferreira, Role of inter metallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7651–7659.
- [53] F. Eckermann, H. Suter, Peter J. Uggowitzer, Andreas Afseth, PatrikSchmutz,. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al–Mg–Si alloys. *Electrochimica Acta* 54 (2008) 844–855.
- [54] O. Lunder, J.C. Walmsley, P. Mack, K. Nisancioglu, Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium. *Corros. Sci.* 47 (2005) 1604.
- [55] K. Mizuno, A. Nylund, I. Olefjord, Surface reactions during pickling of an aluminium–magnesium–silicon alloy in phosphoric acid *Corros. Sci.* 43 (2001) 381.
- [56] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. *Electrochim. Acta* (2007) 7651.
- [57] J.M.C. Mol, J.V. de Langkruis, J.H.W. de Wit, S. van der Zwaag, An integrated study on the effect of pre- and post-extrusion heat treatments and surface treatment on the filiform corrosion properties of an aluminium extrusion alloy *Corros. Sci.* 47 (2005) 2711.
- [58] X. Y. Liu, Z. P. Wang, B. G. Fu, L. Long, X. L. Zhang, H. X. Cui, Effects of Mg content on the mechanical properties and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 209-215.

- [59] C. Brito, T. Vida, E. Freitas, N. Cheung, J. E. Spinelli, A. Garcia, Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy *Journal of Alloys and Compounds* 673 (2016) 220-230.
- [60] N. Dolinc, J. Malina, A. B. Hadézipaésié, Pit Nucleation on as-cast aluminium alloy AW-5083, *J. Min. in 0.01M NaCl Metall. Sect. B* 47B (2011) 79-87.
- [61] R.A. Rodríguez- Diaz, J. Uruchurtu- Chavarín, A.M. Coterovillegas, S. Valdez, J.A. Juárez-Islas, Corrosion behavior of AlMgSi alloy in aqueous saline solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 1792-1808.

CHAPITRE II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter la description du matériel et méthodes utilisés afin de mener à bien le travail expérimental. On comence par la présentation du matériau étudié ainsi que le mode opératoire adopté à son préparation ; puis on présente les différentes méthodes de caractérisation structurale appliquées: dispositifs expérimentaux, principe de fonctionnement, et mesures réalisées.

II.2. Matériel et méthodes utilisées

II.2.1. Matériau étudié

Dans cette étude deux types d'alliage «aluminium- magnésium » ont fait l'objet de nos expériences :

- L'alliage Al-10% mass. Mg (de moulage sous forme d'un lingot) provenant de l'industrie de Rouiba, dont la composition chimique est présentée sur le tableau (II.1).
- Et l'alliage Al-5%mass. Mg (de corroyage sous forme d'une Tôle) provenant de l'industrie de SONACOM d'Ain Smara, Constantine. Sa composition chimique est également présentée sur le tableau (II.2).

Tableau II.1. Composition chimique de l'alliage « Al-10% mass. Mg».

| Elément | Al | Mg | Fe | Mn | Cu | Si | Zn | Sn | Ti |
|---------|--------------|-------------|-----|------|------|-----|------|------|------|
| mass % | 88.55 | 9.94 | 0.4 | 0.08 | 0.03 | 0.6 | 0.33 | 0.03 | 0.04 |

Tableau II.2. Composition chimique de l'alliage « Al-5% mass. Mg ».

| Elément | Al | Mg | Fe | Mn | Ca | Si | Zn | Cu | autre |
|---------|--------------|-------------|------|-----|------|------|------|------|-------|
| mass % | 89.97 | 4.95 | 1.56 | 0.4 | 0.08 | 2.64 | 0.04 | 0.07 | 0.29 |

Les échantillons utilisés sont coupés de forme cylindrique de diamètre variant entre 1.4 et 1.2 cm.

II.2.2. Traitement thermique et préparation des échantillons

Les échantillons correspondants aux deux types d'alliages considérés ont subi un traitement thermique dans un four électrique de type «*Nabertherm*» (opérant avec une température maximale de 1100°C), ce four est montré sur la figure (II.1).



Figure II.1. Le four électrique manipulé «*Nabertherm* ».

Le traitement thermique a été appliqué aux échantillons des deux types d'alliages considérés en procédant aux étapes suivantes :

- Homogénéisation des échantillons afin de diminuer les défauts (défauts ponctuels, dislocations) qui peuvent exister dans la matrice solide : Les échantillons des deux types d'alliages ont été homogénéisés à 430°C pendant 17 heures, cette température d'homogénéisation a été choisie selon le diagramme d'équilibre ;
- L'opération d'homogénéisation a été suivie d'une trempe rapide dans l'eau glacée, afin d'avoir une solution solide sursaturée à température ambiante, c'est-à-dire une solution solide hors équilibre avec une forte densité des lacunes ;
- Traitement de vieillissement afin de déclencher le phénomène de la précipitation : les échantillons des deux types d'alliages ont subi ce traitement, où quelques échantillons ont été vieillis à température ambiante (maturation ou vieillissement naturelle) et d'autres aux

températures suivantes : 150 °C et 250 °C pendant 24 heures. D'autres échantillons de l'alliage Al-10% mass. Mg ont subi un vieillissement à 300°C pendant 24 heures.

Après le traitement thermique, les échantillons ont subi un bon polissage mécanique, pour rendre la surface plane, brillante, et ne représente aucune rayure susceptible de gêner l'examen ultérieur. Cette étape de la préparation a été effectuée en utilisant des papiers abrasifs (de granulométries grades 400, 600, 800, 1200 puis 2400) en présence d'eau, pour éviter toute sorte de réchauffement de l'échantillon, qui peut causer une transformation de phase. La finition de cette étape a été faite avec la pâte diamantée de granulométrie (6µm puis 3µm) par l'addition de lubrifiant.

Ensuite, ces échantillons ont été plongés dans l'éthanol, puis nettoyés avec de l'eau distillée, et bien séchés à l'air comprimé.

Par ailleurs, la microstructure a été révélée en utilisant l'attaque chimique « *Killer* » de composition suivante :

- 2 ml d'acide fluorhydrique (HF);
- 3 ml d'acide chlorhydrique (HCl) ;
- 5 ml d'acide nitrique (HNO₃) ;
- Et 180 ml d'eau distillée (H₂O).

La durée de l'attaque est entre 25- 30 secondes, les échantillons ont été nettoyés avec de l'eau distillée, et séchés à l'air comprimé.

II.3. Techniques de caractérisation structurale

II.3.1. Caractérisation métallographique

II.3.1.1. Microscopie optique (MO)

Le microscope optique est une technique d'observation et de détermination directe de la surface des métaux, fournit à une échelle différente de nombreux renseignements sur la structure, et sur l'état de dégradation de l'échantillon.

Un microscope optique du type « *UnitronTM* » avec différents grossissements, et équipé d'un appareil photo numérique de marque « *Nikon* » a été utilisé avant et après les tests de corrosion afin de caractériser, et de suivre l'évolution structurale des échantillons considérés, ce microscope est montré sur la figure (II.2).



Figure II.2. Microscope optique « *UNITRON™* ».

II.3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour des observations et des caractérisations plus précieuses de la surface et la microstructure, et également pour des informations sur la localisation et la nature des attaques de corrosion ; un microscope électronique à balayage « *FEI Quanta 200 SEM* à l'institut National de Recherche et d'Analyse physico-chimique (INRAP) sidi Thabet en Tunisie» (figure II.3) a été utilisé, ce microscope est équipé d'un système *EDAX* (*Energie Dispersive des rayons X*).

Le spectre *X* émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons (figure II.4) peut être analysé grâce à deux techniques :

- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde *WDS* (*Wavelength Dispersive Spectrometry*);
- et la spectrométrie à sélection d'énergie *EDS* (*Energy Dispersive Spectrometry*) [1].

Ces techniques permettent l'étude non destructive et élémentaire à la fois qualitative et souvent quantitative des éléments en présence.

D'autres observations de la microstructure ont été effectuées sur un MEB du laboratoire *LPCMA*, de l'Université Med Khider-Biskra.



Figure II.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) FEI QUANTA 200.

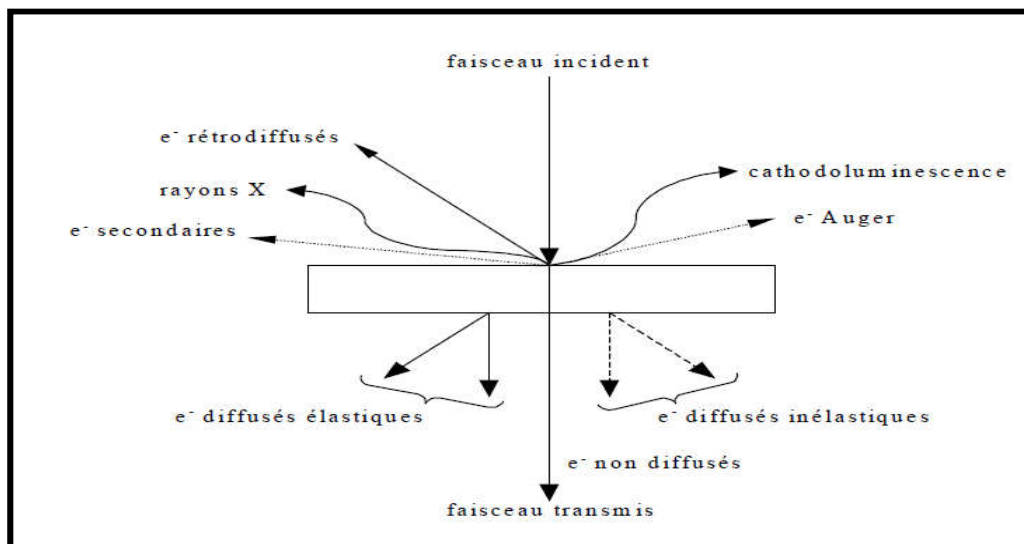


Figure II.4. Interaction électrons – matière.

II.3.1.3. Diffractométrie

La diffraction des rayons x (DRX) a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les matériaux, poly cristallins (poudres, métaux,

céramiques). Il en est ainsi de celles des métaux ou (alliages). Le spectre de diffraction des rayons X est un bon moyen pour donner avec précision les informations suivantes :

- L'analyse de la position des pics de diffraction permet de connaître : la structure d'un métal, la composition de la solution solide, l'identification des phases ou des composés intermétalliques ;
- La variation de position d'un pic de diffraction peut informer sur les contraintes résiduelles ;
- D'après la variation de l'intensité, et la forme d'un pic on peut distinguer les textures cristallographiques, et la taille de grain cristallite.

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de type « *D8 Advance* » (figure II.5) de la société « *BRUKER-Siemens* » fonctionnant en géométrie *Bragg-Brentano*.

Les caractéristiques de l'appareil, et les conditions utilisées pour l'enregistrement sont énumérées comme suit :



Figure II.5. Diffractomètre de type « *D8 ADVANCE* ».

- Le rayon X monochromatique est produit par une anticathode en cuivre ;
- Le filtre est constitué de nickel et ne laisse passer que la raie $K \alpha$ dont la longueur d'onde ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ;
- Un générateur stabilisé fonctionnant sous ($V = 40 \text{ kV}$) et ($I = 30 \text{ mA}$) assure l'alimentation du tube ;
- Le diffractomètre est équipé d'un compteur à scintillation muni d'un discriminateur d'impulsion, la fente d'analyse est placée à l'intersection de tous les rayons diffractés. Le compteur tourne d'un angle de 2θ lorsque l'échantillon fait une rotation de θ . L'intervalle angulaire qu'il permet de mesurer s'étend de 10° à 90° sur l'échelle 2θ .

II.3.1.4. La microdureté Vickers

L'essai de la micro dureté *Vickers* consiste à imprimer un pénétrateur dans la surface du métal à tester. Dans le cas de la micro dureté *Vickers*, le pénétrateur est un diamant en forme de pyramide droite à base carrée, d'angle au sommet 136° . La charge « P » appliquée est constante.

Quand l'essai est terminé, on mesure la dimension de l'empreinte. La dureté s'exprime par le rapport de la force P [N] sur la surface S [mm^2] de l'empreinte :

$$HV = P/S \quad (\text{II.1})$$

Dans cette étude nous avons utilisé un micro-dure mètre *Vickers* de type « 402MVD » (figure II.6) équipé d'un oculaire permettant de positionner l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer HV à partir d'un double clic sur le bouton de HV de l'appareil ou bien en appliquant la formule (II.2) suivante :

$$HV = 1854.4 P/d^2 \quad (\text{II.2})$$

Avec:

- P : charge appliquée [kgf] ;
- d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte [μm] ;
- HV : la micro dureté *Vickers* [MPa]

Les mesures de dureté ont été effectuées par la méthode de *Vickers* et sous une charge de 50 g, chaque mesure correspond à une moyenne de 4 points.



Figure II.6 Microduremètre *Vickers* de type « 402MVD ».

II.3.2. Techniques d'étude électrochimique

II.3.2.1. dispositif de mesures

Le dispositif de mesures utilisé dans cette étude est constitué d'un « *Potentiostat PGZ301* » (Figure II.7) relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel *Volta Master 4* (EC-LAB V10.02).

Avec une cellule électrochimique *CEC/TH B70A050* de volume (300-450) *ml* comportant trois électrodes :

- Une électrode de travail (matériau étudié) ;
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$;
- Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine).

La solution électrolytique utilisée est : NaCl 3.5% de poids.

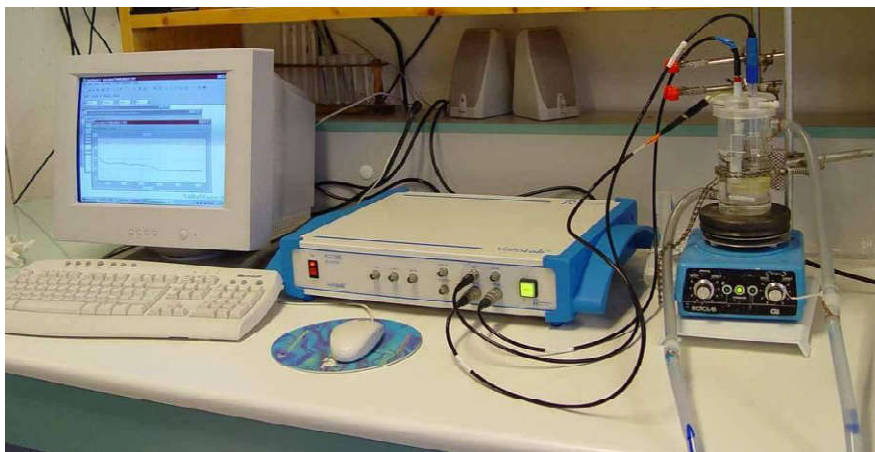


Figure II.7. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

D'autre part il faut noter, qu'un potentiel (E) est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et la réponse en courant (i) est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La figure II.8 représente le circuit électronique d'un potentiostat.

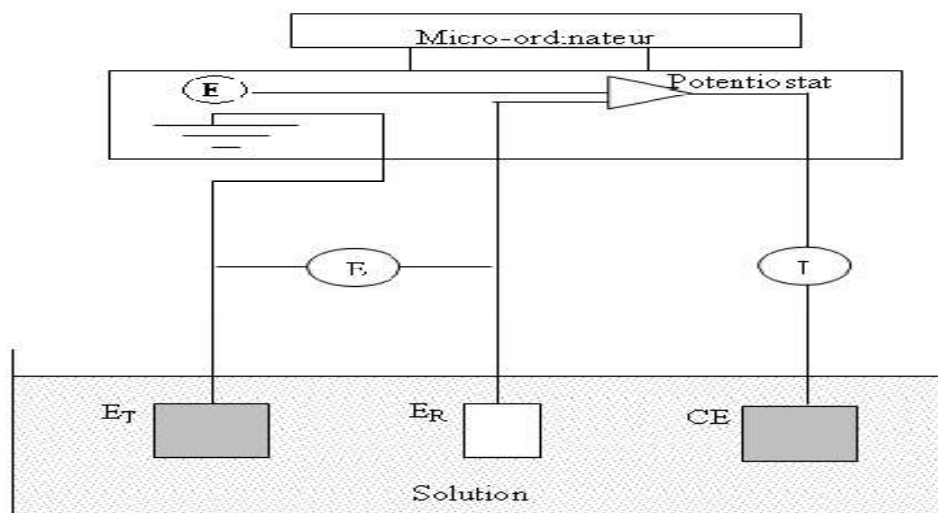


Figure II.8. Montage électrochimique

« E_T : électrode de travail ; E_R : électrode de référence ; CE : contre électrode ».

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des échantillons circulaires de diamètre 1.4 cm ; et 1.2 cm, chacune prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est de 1cm^2 .

II.3.2.2. Méthodes d'études électrochimiques

II.3.2.2.1. Chronopotentiométrie

Cette méthode consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps, en imposant ou non un courant choisi. Dans notre cas aucun courant n'a été imposé (courant nul), donc le potentiel mesuré est un potentiel libre, nommé aussi potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion.

II.3.2.2.2. Courbes de la polarisation potentiel-métrique

C'est une technique électrochimique stationnaire, couramment employée pour contrôler la dégradation des matériaux au contact d'un électrolyte. Le principe de la technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel « E » entre l'électrode de travail et une électrode de référence (calomel saturée), et à mesurer sa réponse « I » en courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (en platine).

La courbe de polarisation $I=f(E)$ obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimique se déroulant à l'interface de l'électrode de travail et l'électrolyte sur la plage des différents potentiels, autour du potentiel de corrosion déterminé en circuit ouvert (ou à l'abandon). Le tracé des courbes de polarisation renseigne aussi sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de la corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption ...). La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire.

II.3.2.2.3. Mesures d'impédance électrochimique

La méthode stationnaire ne permet pas de donner des informations sur la réaction la plus lente du processus électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire non destructive, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique. Donc cette dernière consiste à identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques.

L'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de 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[2].

L'impédance de l'interface électrochimique notée $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re}Z$, $\text{Im}Z$). Deux types de tracés sont utilisés pour décrire ces relations :

- Le tracé dans le plan complexe plan de *Nyquist* ;
- Le tracé dans le plan de *Bode*.

Dans le tracé de Nyquist chaque point correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Tandis que le tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations du module de l'impédance (Z) en fonction du logarithme décimale de la fréquence d'une part, et le déphasage en fonction du logarithme décimale de la fréquence d'autre part.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de caractériser les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou

constantes de temps) et l'effet de tous les constituants du matériau (la couche d'oxyde, les particules intermétallique, les porosités, les défauts microscopiques l'orientation et la taille ainsi que la forme des grains). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charges) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent dans les domaines de basses et moyenne fréquences [3].

II.3.2.2.4. Conditions de travail

Les tests de la polarisation ont été effectués avec une vitesse 1mV/sec, et les tests de l'impédance ont été effectués en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Par ailleurs, les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 100 KHz à 10mHz. Les mêmes conditions ont été prises pour les différents tests (solution de l'électrolyte NaCl 3.5% en poids, la température de la chambre, pH évolue librement, temps d'immersion 25 minutes).

Touts les tests de corrosion ont été réalisés au laboratoire de chimie, Université d'El Oued.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE II

- [1] J. Pascallon, Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, UFR Scientifique, (1998).
- [2] N.Zazi, Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium-Magnésium, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-ouzou, Algérie (2011).
- [3] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response, Analysis technical report N°004/83, Centre National de la Recherche Scientifique GR4 physique des liquides et électrochimie, Université de Pierre et Marie Curie, Paris France, Issue 3 March 1998.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les résultats obtenus au cours de cette étude ainsi que leurs interprétations, et ce en deux parties :

- La première partie est consacrée à l'étude du changement de la morphologie structurale obtenue suivant les différents traitements thermiques de vieillissement.
- Tandis que la deuxième partie rassemble les résultats des tests électrochimiques : potentiel libre; test de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

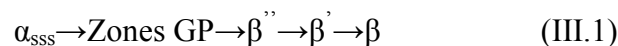
Afin d'enrichir la discussion des résultats et mieux visualiser les échantillons étudiés, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées.

PARTIE I : Effet des traitements thermiques sur la microstructure et la microdureté.

III.2. Effet du traitement de vieillissement sur la microstructure

III.2.1. Traitements thermiques de vieillissement

Une solution solide sursaturée trempée depuis une haute température d'homogénéisation se décompose en deux phases d'équilibre β et α selon la séquence suivante [1-7] :



Où :

- α_{SSS} : représente la solution solide sursaturée ;
- Zones GP : zones Guinier-Preston ;
- β'' : Phase intermédiaire ordonnée et cohérente avec la matrice ;
- β' : Phase intermédiaire instable semi cohérente avec la matrice ;
- β : Phase d'équilibre non cohérente.

Comme il été déjà indiqué dans le chapitre précédent, et dans le but d'obtenir une précipitation de la deuxième phase à des différents stades de formation. Les échantillons considéré sont subi une homogénéisation à haute température (430 °C pendant 17 heures) suivie d'une trempe rapide à l'eau glacée (pour assurer une solution solide sursaturée), avant d'être vieilli à différentes températures. Les conditions des traitements adoptés sont résumées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1. Conditions des traitements thermiques de vieillissement appliqués.

| Températures et temps du vieillissement | | | | |
|---|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| Al-10%mass. Mg | T _{ambiante} | 150 °C/24 h | 250 °C/24 h | 300 °C/24 h |
| Al-5% mass. Mg | T _{ambiante} | 150 °C/24 h | 250 °C/24 h | / |

III .2.2. Caractérisation métallographique

III .2.2.1. Microscopie optique

La Figure III.1 montre la visualisation par microscope optique des échantillons considérés (alliage Al-10%mass. Mg) à différentes conditions de traitement. Cette visualisation indique l'existence d'une structure poreuse et des défauts de structure analogues à ceux observés par S. Nebti et D. Hammana [8-9]. Ces auteurs ont confirmé que le type des défauts nommés rosettes constituent des zones des réseaux complexes des dislocations dues aux conditions de la solidification. Elles sont très stables avec les traitements de vieillissement, et deviennent des zones préférées pour la précipitation de la seconde phase. Dans notre cas nous constatons aussi qu'il existe une précipitation sur ces zones. Et avec le traitement de vieillissement, ces défauts de structure «rosettes » deviennent instables.

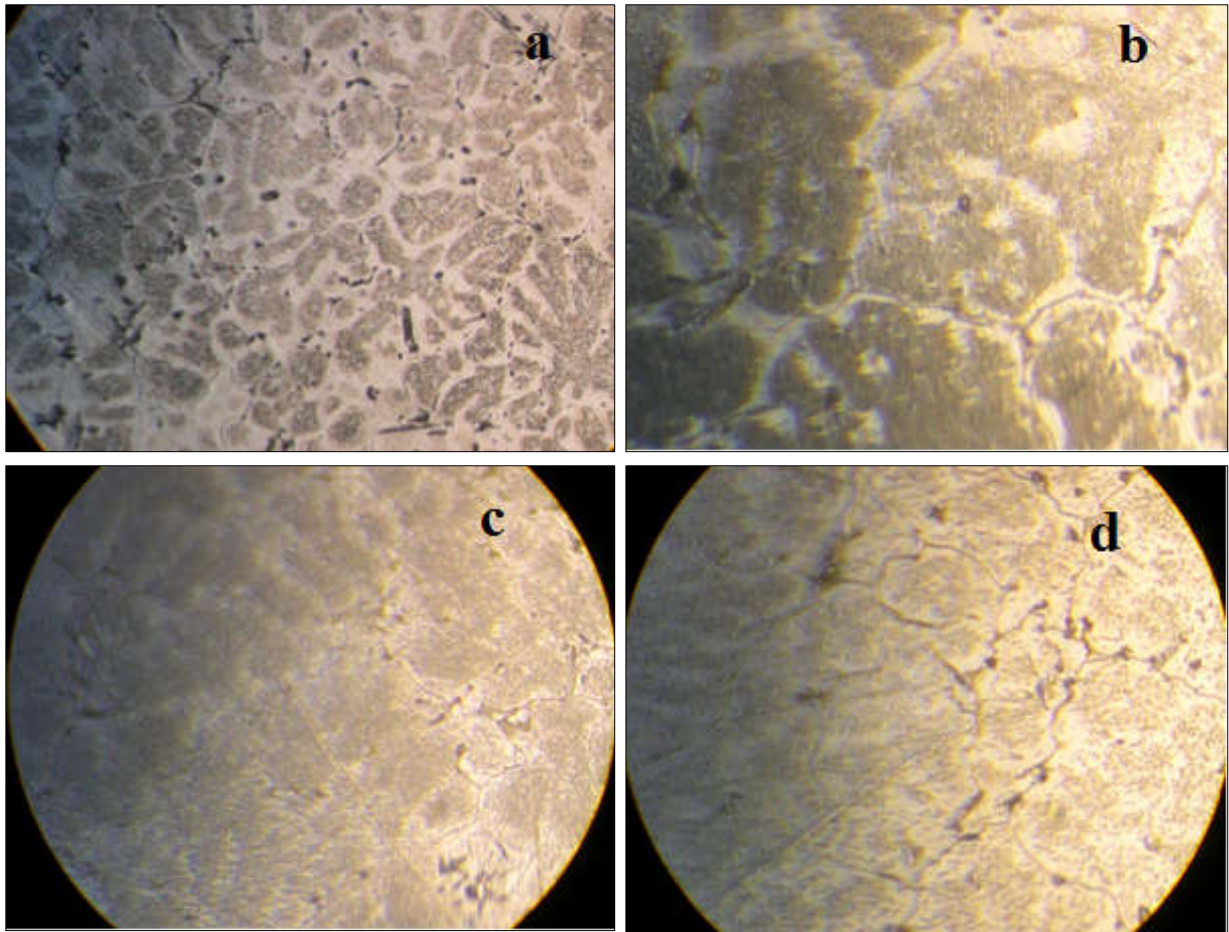


Figure III.1. Visualisation par microscope optique de l'alliage Al-10% mass. Mg

(a) Vieillissement naturel X200, **(b)** Vieilli à 150 °C pendant 24 heures X400, **(c)** Vieilli à 250 °C pendant 24 heures X400, **(d)** Vieilli à 300 °C pendant 24 heure X400.

D'autre part, la visualisation des échantillons de l'alliage Al-5%mass. Mg pour les conditions de traitement adoptées, est illustrée par la figure (III.2), où on peut constater une morphologie de grains de différentes tailles et différentes orientations, dans les trois cas de traitements examinés. Mais malheureusement le microscope nous a pas visualiser la précipitation.

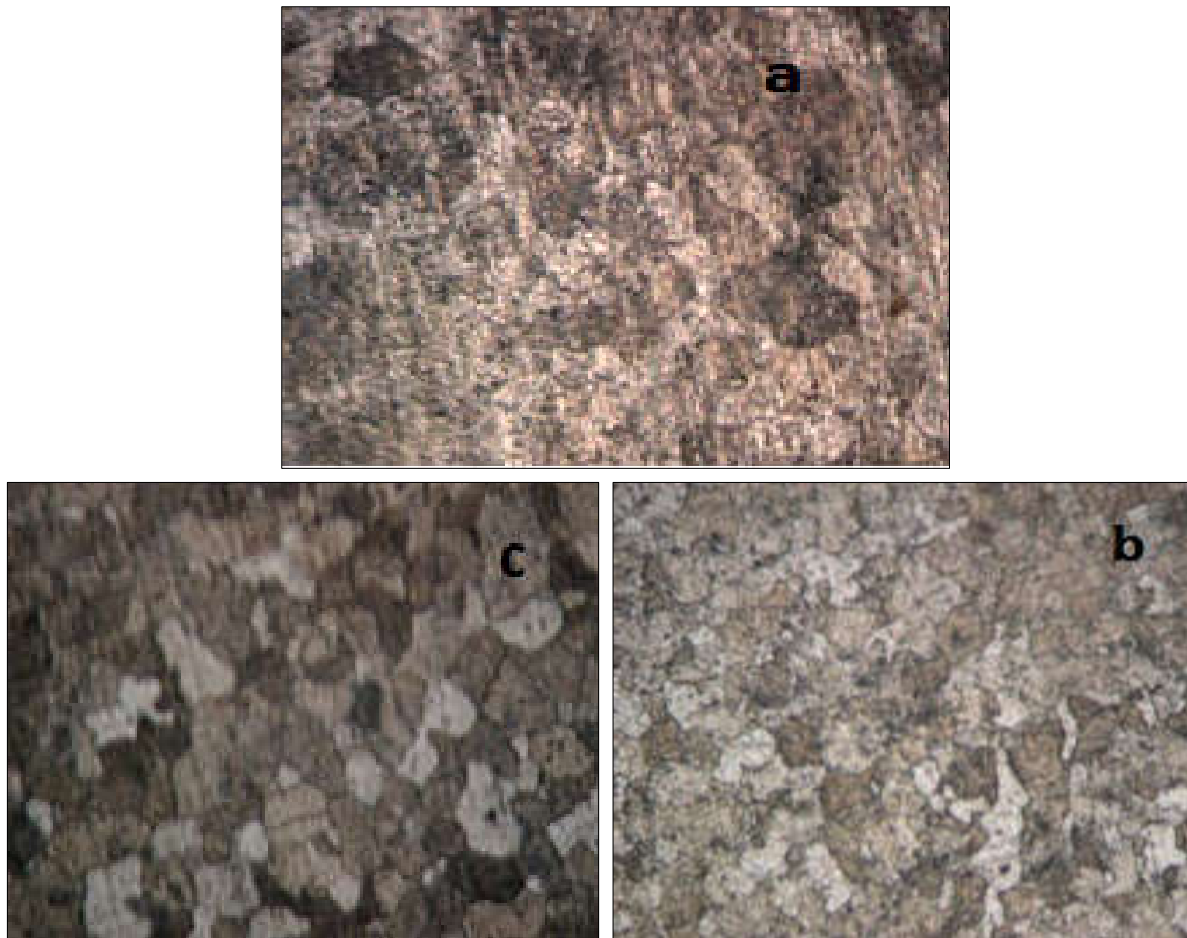


Figure III.2. Visualisation par microscope optique de l'alliage Al-5%mass. Mg (a) Vieillissement naturel X200, (b) Vieilli à 150 °C pendant 24 heures X400, (c) Vieilli à 250 °C pendant 24 heures X400.

III .2.2.2. Microscopie électronique à balayage

Dans le but d'assurer une visualisation plus précise, les échantillons correspondant aux deux types d'alliage considérés ont été examinés en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB), les résultats obtenus sont montrés dans les différentes figures présentées dans cette section.

La Figure (III.3) montre une micrographie de la surface de l'échantillon Al-10% mass. Mg vieilli à température ambiante. Cette microstructure confirme la porosité de la matrice solide et révèle l'existence des impuretés et probablement des particules liés à une phase intermétallique de formes irrégulières et des tailles variables.

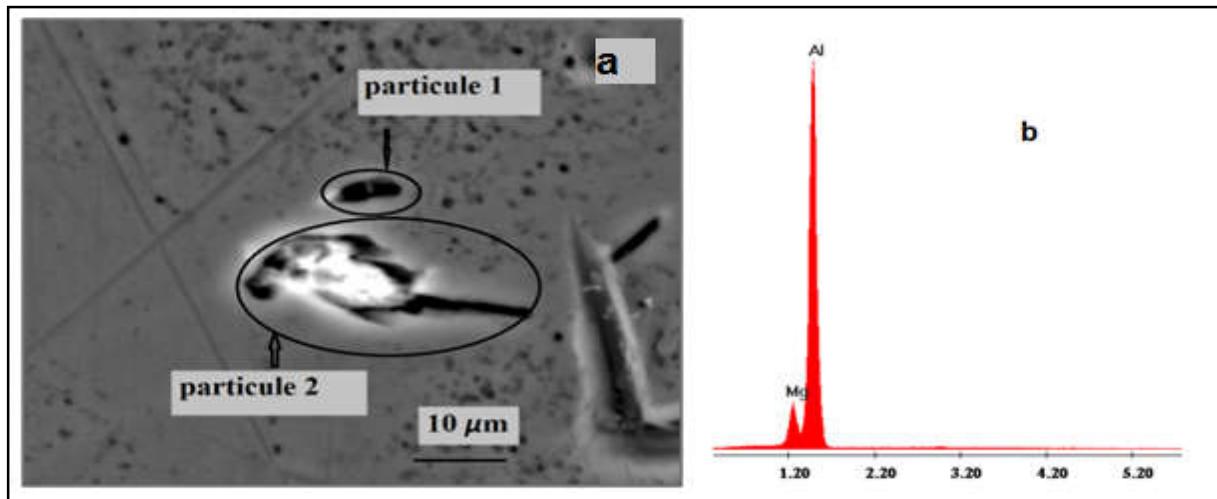


Figure III.3 (a) Image MEB de la microstructure de l'échantillon Al-10%mass. Mg vieilli à T_{ambient} , (b) composition chimique de la matrice.

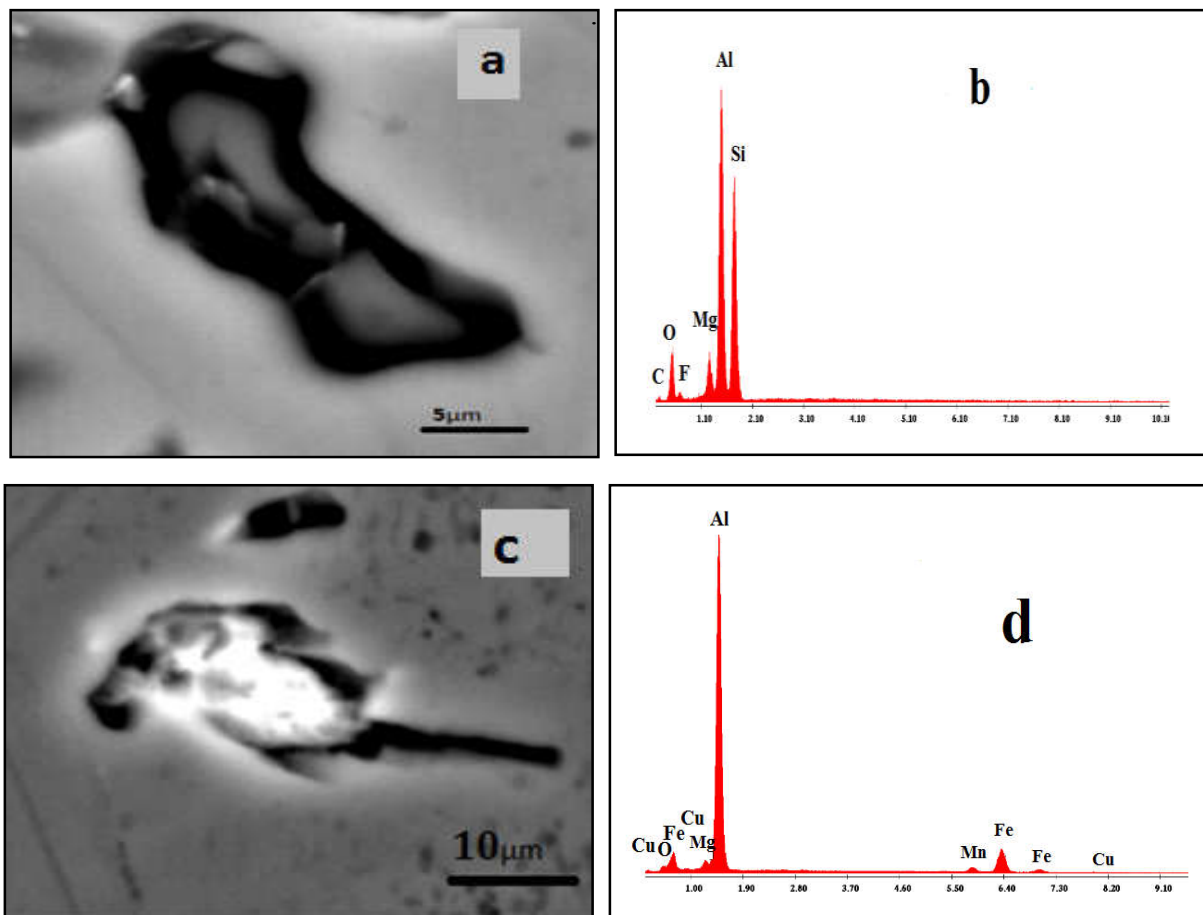


Figure III.4. (a) particule 1, (b) composition chimique de la particule 1, (c) particule 2, (d) composition chimique de la particule 2.

Par ailleurs, l'analyse par l'EDS des deux particules (particule sombre et particule clair) de la matrice de cet échantillon (Figure III.4) montre que la particule noire (sombre) est

riche en Silicium, tandis que l'autre particule (claire) est riche en Fer et en Manganèse, comme indiqué dans le tableau (III.2).

Tableau III. 2. Composition chimique des deux particules existant dans Al-10% mass. Mg.

| Particule 1 | | | | | | | |
|-------------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|
| Elément | C | O | F | Mg | Al | Si | |
| Wt% | 5.30 | 14.84 | 1.75 | 5.05 | 36.58 | 36.47 | |
| Particule 2 | | | | | | | |
| Elément | C | O | Mg | Al | Mn | Fe | Cu |
| Wt% | 4.36 | 2.37 | 2.31 | 59.08 | 4.21 | 26.87 | 0.80 |

D'autre part, une analyse identique a été appliquée sur la surface d'un échantillon de l'alliage Al-5% mass. Mg qui a subi un traitement de vieillissement naturel, les résultats de visualisation montrés sur la Figure (III.5) indiquent également une distribution aléatoire des particules à l'intérieur du grain. Tandis que l'analyse avec l'EDS révèle l'existence de quelques particules riches en Fer et d'autres riches en Silicium (Tableau III.3).

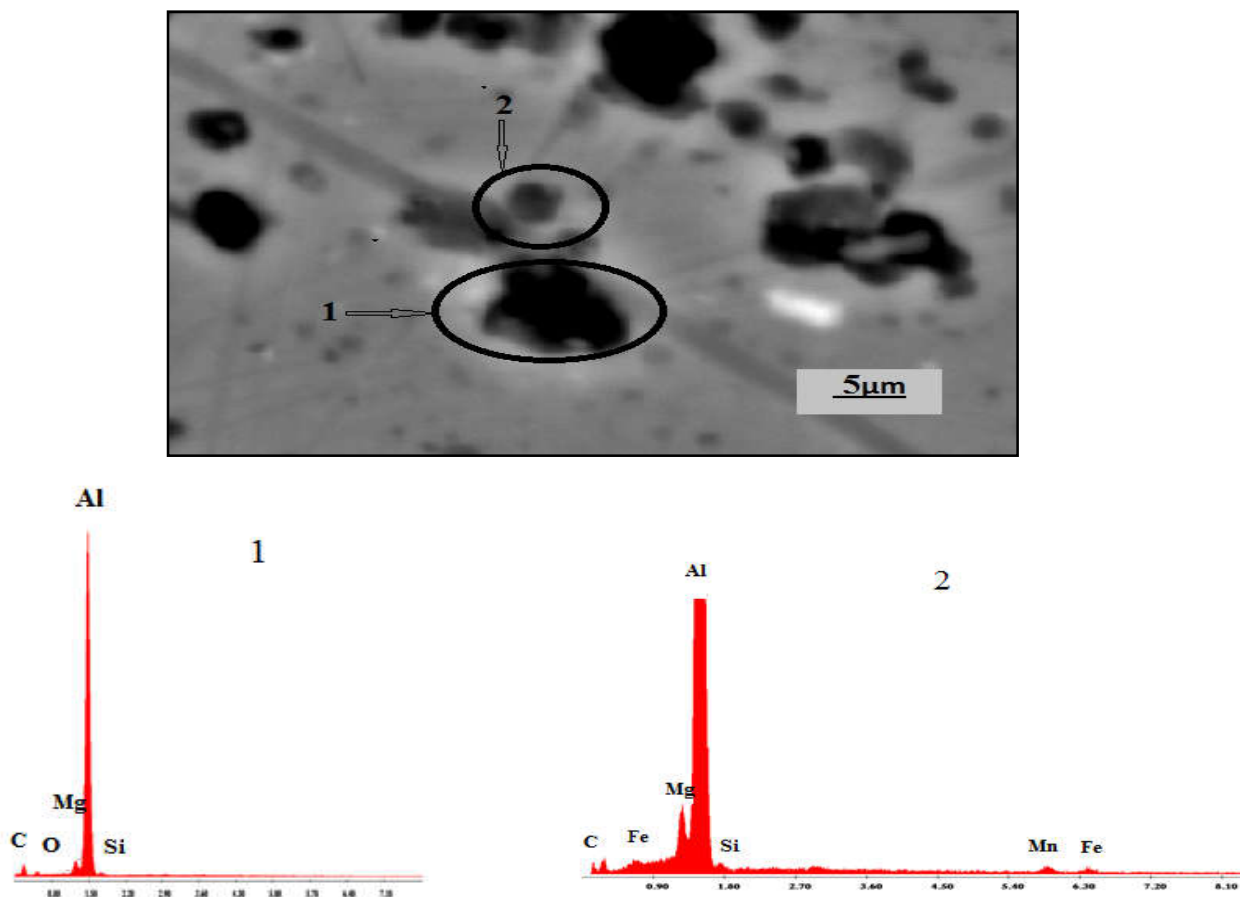


Figure III.5. Micrographie d'un échantillon de l'alliage Al-5%mass. Mg vieilli à la température ambiante :(1) et (2) la composition chimique de deux particules.

Tableau III. 3. Composition chimique de deux particules qui existent dans l'alliage Al-5%mass. Mg.

| Particule 1 | | | | | | |
|-------------|-------|------|-------|-------|------|------|
| Elément | C | O | Mg | Al | Si | |
| Wt% | 25.36 | 2.81 | 2.91 | 67.22 | 1.13 | |
| Particule 2 | | | | | | |
| Elément | C | Mg | Al | Si | Mn | Fe |
| Wt% | 8.46 | 3.31 | 83.21 | 0.81 | 2.40 | 0.88 |

Il a été rapporté dans [10-11] que les éléments de point de fusion élevé tels que le Fer et le Silicium sont présents dans les alliages d'aluminium comme des impuretés. Et suivant la référence [12] ces particules observées dans les deux alliages peuvent être existées dans la matrice d'aluminium avant le traitement d'homogénéisation. Elles sont formées durant l'élaboration de l'alliage.

La figure (III.6) présente la micrographie des différents stades de la précipitation dans l'alliage Al-10%mass. Mg, et ce pour les trois cas de vieillissement visés par l'étude.

Le traitement de vieillissement à 150 °C pendant 24 heures produit une précipitation sur les défauts qui existent sous forme de rosettes comme le montre la figure (III.6.a.). Il faut noter que plusieurs travaux [4-13,16] ont concerné l'étude de l'existence de cette phase intermédiaire, qui est de structure hexagonale, semi cohérente avec la matrice et de composition chimique (Al_3Mg_2). Cette phase se précipite sous forme d'aiguilles dans deux sens (structure de Widmanstätten) afin de minimiser l'énergie d'interface.

La figure (III.6.b) indique une précipitation hétérogène, qui se produit en continu au sein du grain, et en discontinue sur les joints de grains [17-18]. Sur cette figure on peut remarquer également l'existence des précipités de formes lamellaires et d'autres de formes globulaires, qui peuvent être interprétés comme étant des précipités métastables au cours de leur transformation en phase d'équilibre. Une augmentation de la température du vieillissement (250 °C pendant 24 heures) conduit à la formation de la phase d'équilibre par germination ou par transformation de la phase métastable qui perd toute sa cohérence avec la matrice et devient non cohérente [2-19].

D. Hamana et al [20], ont découvert que dans l'alliage Al-12%mass. Mg la phase β' métastable, se forme globulaires, puis se transforme en aiguilles, et avec une longue durée de vieillissement, cette phase se transforme à une phase d'équilibre incohérente. Ils ont confirmé également que les deux phases β , β' se forment et se dissolvent successivement et indépendamment.

La figure (III.6.b) montre aussi l'existence des zones où il n'y a pas de précipitation appelées « zones dénudées des précipités » [21,22]. La formation de ces zones peut être expliquée par les deux arguments suivants :

- après la trempe une forte densité des lacunes diffuse vers les joints de grains, ce qui empêche et bloque la précipitation au voisinage du joint de grain ;
- la précipitation se produit sur les joints de grains en raison de leurs faible énergie, ce qui appauvrit l'entourage des précipités.

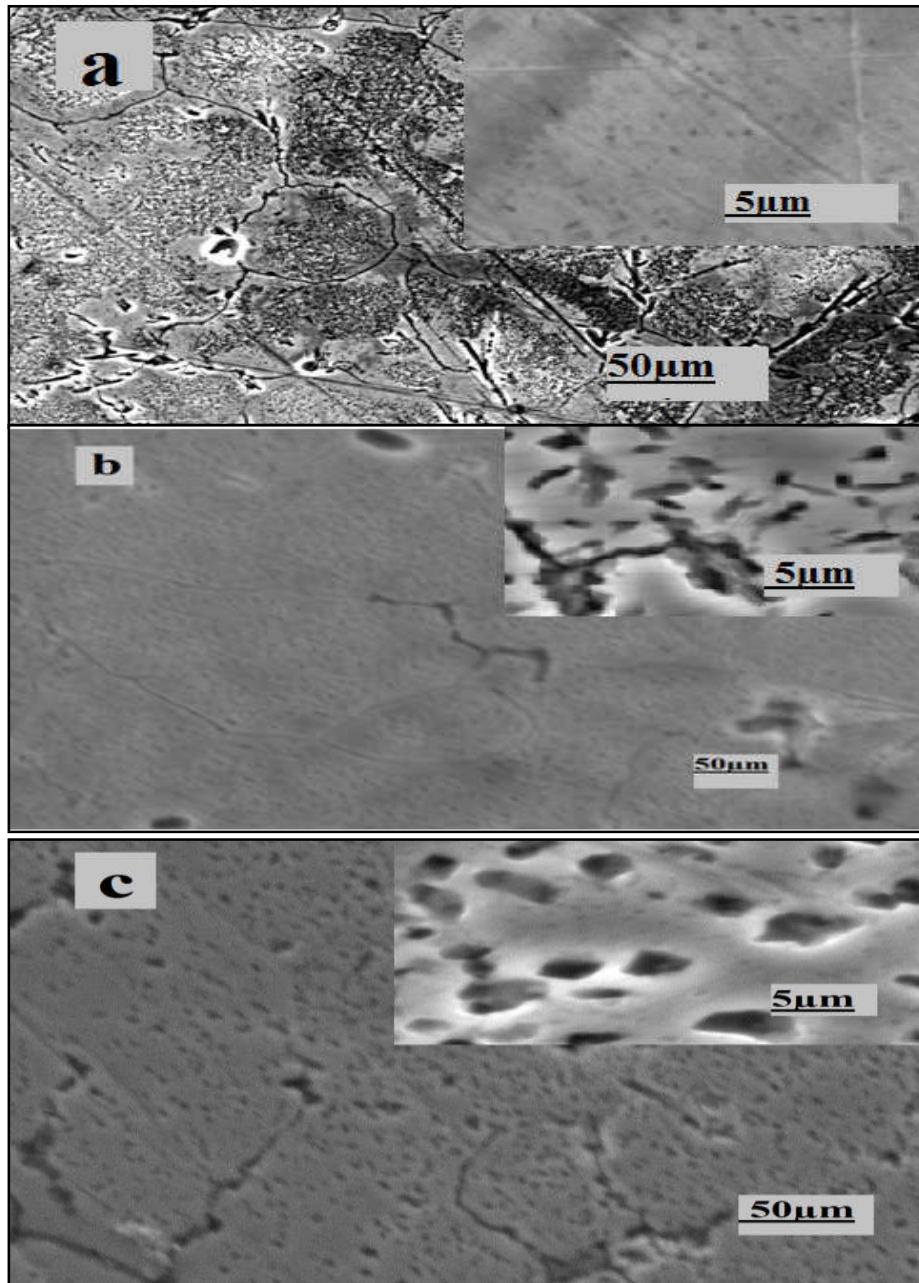


Figure III.6. Micrographie de l'alliage Al-10% mass. Mg : (a) vieilli à 150 °C pendant 24 heures, (b) vieilli à 250 °C pendant 24 heures, (c) vieilli à 300 °C pendant 24 heures.

Par ailleurs, la morphologie de l'alliage vieilli à 300 °C pendant 24 heures montre l'existence des précipités de la phase d'équilibre (Al_3Mg_2) dans un stade plus développé. Elles sont incohérentes de différentes formes et tailles dispersées dans la matrice. Le recuit à cette température relativement élevée (300°C) a favorisé le phénomène de la coalescence des précipités, c'est-à-dire que les grosses particules croissent aux dépens des plus petites, dans le but de réduire l'énergie libre globale en diminuant la surface totale des interfaces [8]. Cette dernière phase existe sur le joint de grain ou au sein du grain.

De même la figure (III.6.c) montre aussi des zones dénuées des précipités au voisinage de joint de grain.

D'autre part, la figure (III.7) montre la microstructure de l'alliage Al-5% mass. Mg vieilli pendant 24 heures à 150°C et 250°C. C'est une micrographie poreuse avec des gros grains et des différentes orientations. Pour les deux traitements de vieillissement, la précipitation se produit au sein du grain de la matrice d'aluminium. Les tailles des précipités sont très petites, leurs formes varient entre globulaires et lamellaires. Sur la figure (III.7.a) on peut constater l'existence des petits précipités lamellaires qui prennent une certaine direction, c'est peut-être la phase intermédiaire β' . On marque également la présence des zones noires entourées du blanc (à l'intérieur noires et à l'extérieur claires) qui peuvent être des pores. L'existence de quelques petits grains et d'autres gros grains, nous informe sur une recristallisation qui a été produite lors du vieillissement (figure III.7.b). D'après ces constatations on peut dire que la précipitation se produit beaucoup plus à l'intérieur du grain, la désorientation des grains aperçue sur cette morphologie peut donner des joints de grains de faible angle ce qui empêche la précipitation sur les joints de grains [23-26].

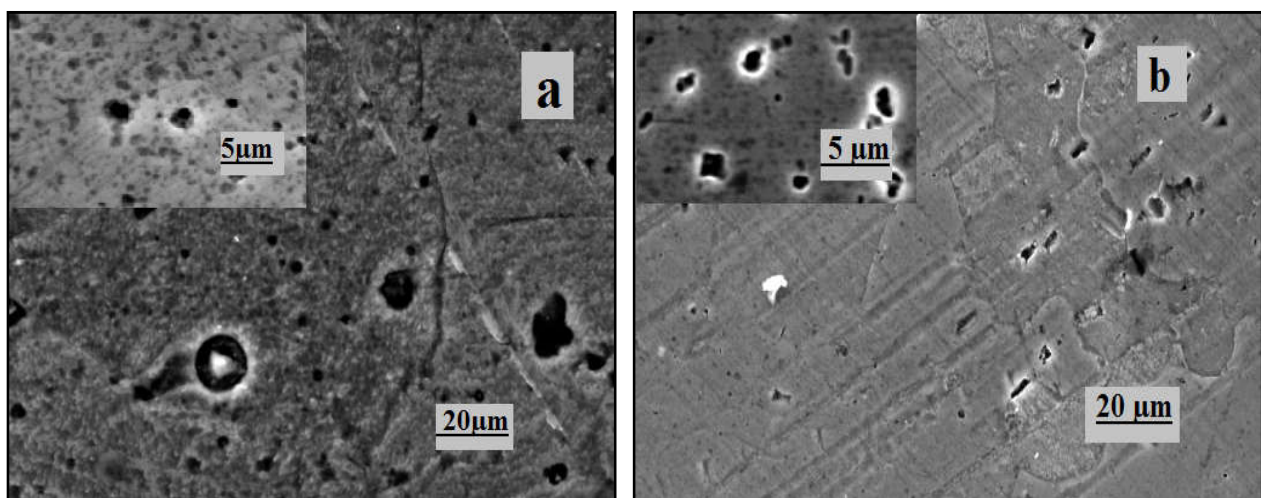


Figure III.7. Micrographie de l'alliage Al-5%mass. Mg :(a) vieilli à 150 °C pendant 24 heures (b) vieilli à 250 °C pendant 24 heures.

III.2.2.3 Caractérisation par diffraction des RX

La diffraction des rayons X est la technique la plus adaptée pour mettre en évidence la présence des différentes phases dans la matrice, elle est très sensible à toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin. On peut observer tous les changements qui peuvent avoir lieu au cours des différents traitements thermiques, en suivant les caractéristiques des pics de diffraction des nouvelles phases. Donc l'analyse par la méthode de diffraction des rayons X a été appliquée dans le but de suivre et de confirmer la décomposition de la solution solide sursaturée pour les différents échantillons des deux alliages étudiés.

Les diagrammes de diffraction X de l'alliage Al-10% mass. Mg, pour chaque traitement de vieillissement donnent des pics qui vérifient la loi de Bragg, ces pics correspondent aux plans de la matrice d'aluminium de structure cubique à face centre (Fiche JCPDS (00-004-0787) insérée en annexe1). Le spectre de diffraction de l'échantillon vieilli à 150 °C pendant 24 heures, présente un déplacement dans les positions des pics de la matrice, vers les grands angles par rapport à ceux de l'état vieilli à l'ambiante comme indiqué sur le tableau (III.4), et la figure (III.8), où on note l'absence des pics supplémentaires correspondant aux précipités. Ce déplacement peut être due de la précipitation de la phase intermédiaire β' de structure hexagonale HC semi cohérente, avec les paramètres : $a=10,02\text{Å}$ et $c=16,32\text{Å}$ de composition Al_3Mg_2 [13,14]. Cette semi cohérence a créé des contraintes internes, qui ont produit une compression dans la matrice cristalline.

Les pics supplémentaires qui apparaissent avec le traitement de vieillissement à 250 °C et à 300 °C, correspondent aux pics des précipités incohérents de la phase β d'équilibre (Al_3Mg_2), de structure cubique à faces centrées CFC avec un paramètre de maille : $a=28,24\text{Å}$ [13,14] (Fiche JCPDS (00-029-0048) insérée en annexe2). On remarque aussi que les positions des pics de la matrice dans ce cas sont décalées aussi vers les grands angles, et le degré du décalage a diminué en comparaison avec le cas précédant (vieillissement à 150 °C), ce déplacement des pics informe sur une compression du réseau cristallin (Tableau III.4 ; Figure III.9). La précipitation de la phase d'équilibre se produit par une perte totale de la cohérence avec la matrice ce qui produit une petite dilatation du réseau cristallin. Par ailleurs, on peut aussi remarquer la disparition de quelques pics supplémentaires des précipités avec le traitement de vieillissement à la température 300 °C, cela peut être une conséquence de la coalescence des précipités qui a été constatée sur la microstructure (figure III.6 c). L'orientation privilégiée correspond toujours au plans (111) de la matrice α , sauf dans le cas

du vieillissement, à 150 °C où on a remarqué que l'orientation est devenue suivant les plans (200) et l'intensité des pics a diminué, ce qui peut-être due au traitement thermique.

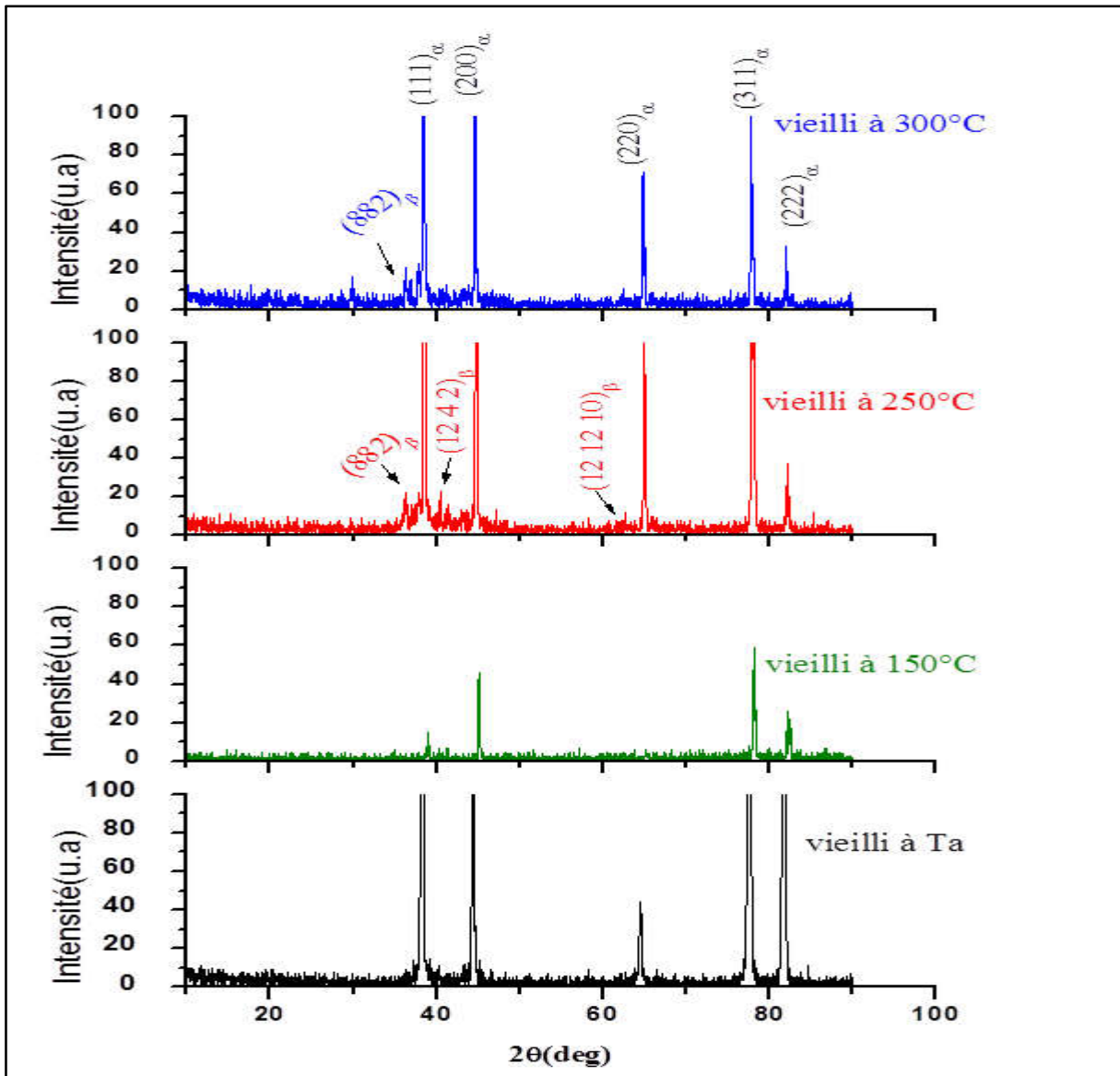


Figure III.8. Diffraction des RX de l'alliage Al-10% mass. Mg.

Tableau III.4. Positions des plans de diffraction de la matrice Al-10% mass. Mg.

| (hkl) | (111) | (200) | (220) | (311) | (222) |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T _{ambiante} | 38.2322 | 44.3781 | 64.4711 | 77.5025 | 81.6030 |
| 150 °C/24h | 38.9623 | 45.0778 | / | 78.1051 | 82.2923 |
| 250°C/24h | 38.5531 | 44.7536 | 64.9543 | 77.9540 | 82.1037 |
| 300 °C/24h | 38.4359 | 44.6179 | 64.7833 | 77.7591 | 81.9204 |

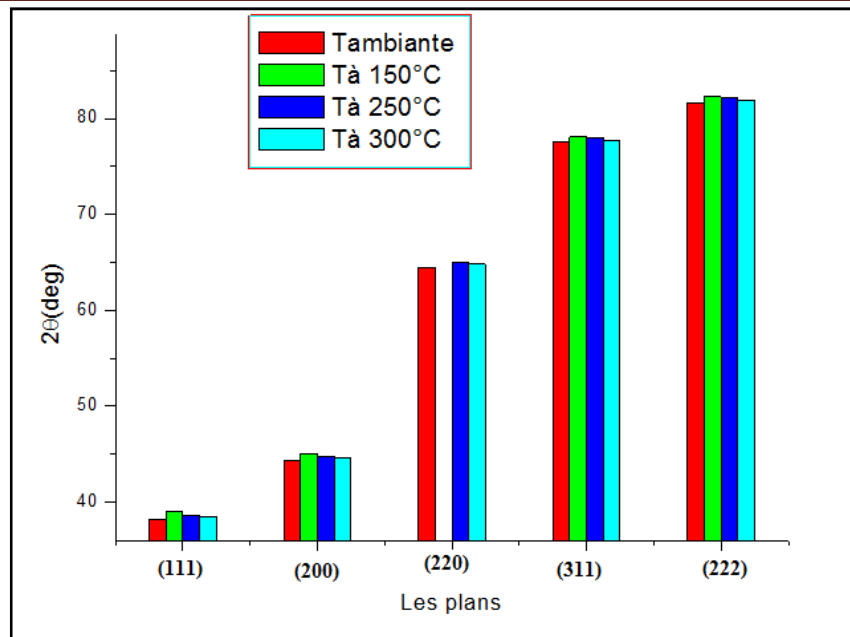


Figure III.9. Variations des positions des différents pics de diffraction des rayons X avec le traitement de vieillissement de l'alliage Al-10% mass. Mg.

Les résultats de calcul de paramètre de maille pour chaque traitement de vieillissement à partir des plans de la famille (111) de la matrice sont résumés dans le tableau III.5, où on peut constater que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la température du vieillissement, ce qui explique le déplacement des pics de diffraction.

Tableau III.5. Paramètre de maille (alliage Al-10% mass. Mg).

| Traitement | T ambiante | 150°C | 250°C | 300°C |
|---------------------|------------|---------|---------|---------|
| Paramètre de maille | 4.07897 | 4.00638 | 4.04589 | 4.05854 |

D'après la figure (III.10) qui présente les diagrammes de diffraction X correspondant à l'alliage Al-5% mass. Mg pour les différents traitements de vieillissement, on remarque un changement d'orientation, d'où les plans suivant la direction $(200)_\alpha$ deviennent une orientation privilégiée pour cet alliage. Ce changement d'orientation est probablement une conséquence d'une déformation antérieure par laminage que l'alliage a subie pendant la procédure de la fabrication.

Le diagramme de diffraction correspondant au vieillissement à 250 °C pendant 24 heures présente des raies supplémentaires de la phase d'équilibre β (Al_3Mg_2) indexée dans la fiche JCPDS (00-029-0048) (annexe2). Tan disque le diagramme de diffraction qui

correspond au vieillissement à 150 °C ne révèle aucun pic supplémentaire de la phase intermédiaire β' (figure III.10).

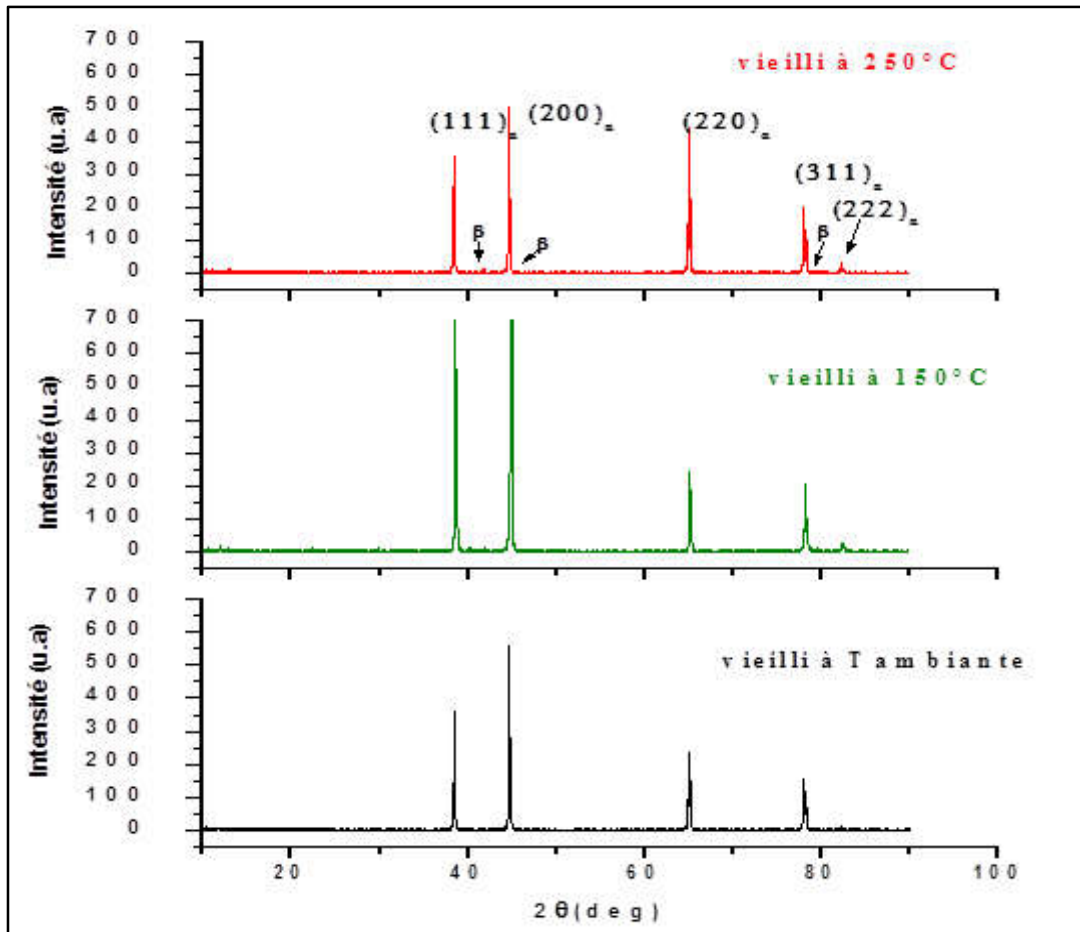


Figure III.10. Diffraction des RX de l'alliage Al-5% mass. Mg.

Le décalage dans les positions des pics de diffraction pour les deux traitements de vieillissements, est illustré par le tableau (III.6) et la figure (III.11). Cependant les variations du paramètre de maille calculé à partir des plans de la famille (200) sont présentées sur tableau (III.7). Les résultats indiquent la présence d'une compression attribuée à une diminution du paramètre de maille, suivie d'une extension de la matrice attribuée à une augmentation du paramètre de maille, la première est liée à la formation de la phase intermédiaire β' semi cohérente avec la matrice, et la deuxième est due à la formation de la phase d'équilibre incohérente avec la matrice β .

Tableau III.6. Positions des plans de diffractions de l'alliage (Al-5% mass. Mg).

| (hkl) | (111) | (200) | (220) | (311) | (222) |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T _{ambiante} /24h | 38.4449 | 44.6634 | 64.9527 | 78.005 | 82.3485 |
| 150 °C/24h | 38.5880 | 44.8082 | 65.0876 | 78.1368 | 82.3902 |
| 250 °C/24h | 38.4161 | 44.6345 | 64.9430 | 78.0095 | 82.1772 |

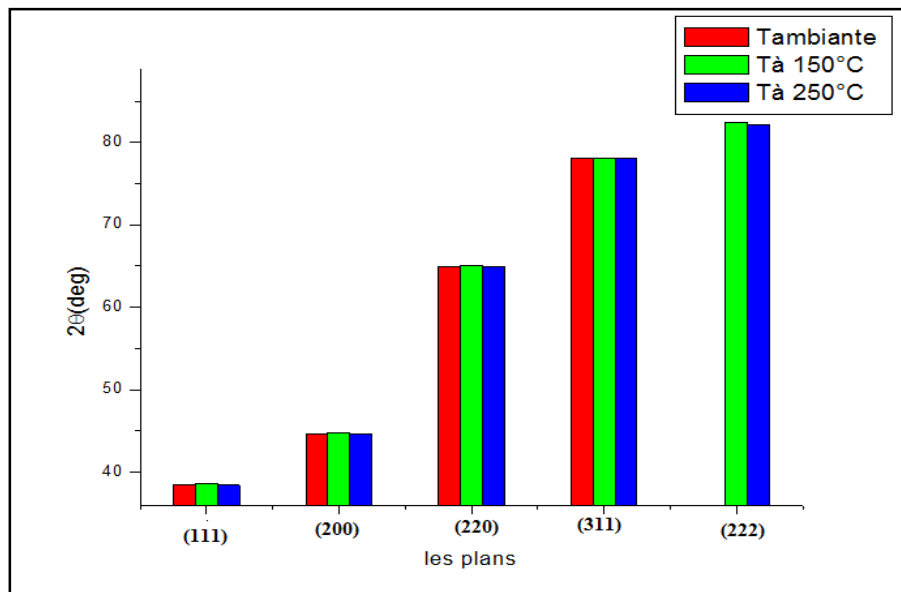


Figure III.11. Variations des positions des pics de diffraction des rayons X suivant les traitements de vieillissement de l'alliage Al-5% mass. Mg.

Tableau III.7. Paramètre de maille (alliage Al-5% mass. Mg).

| Traitement | T _{ambiante} | 150°C | 250°C |
|---------------------|-----------------------|---------|--------|
| Paramètre de maille | 4.0569 | 4.04212 | 4.0604 |

D'après les résultats de la diffraction des rayons X, on constate que les pics de la phase secondaire (précipités) sont très peu en raison de leur présence minoritaire dans la matrice d'aluminium.

Le décalage des pics de diffraction, représente un indice de la métastabilité des interphases formées dans la matrice α d'aluminium [27]. Dans notre cas le déplacement des pics peut aussi être expliqué par l'existence des différentes interphases des précipités suivant les différents traitements de vieillissement.

La précipitation de la phase instable semi cohérente donne lieu à des contraintes résiduelles, ce qui cause une compression du réseau cristallin de la matrice d'aluminium (déplacement des pics vers les grands angles). Et la précipitation de la phase incohérente produit une extension de la matrice (déplacement des pics vers les petits angles).

II.2.2.4. Microdureté de Vickers

Les résultats des tests de la microdureté Vickers effectués sur plusieurs échantillons des alliages (aluminium-magnésium) étudiés, sont résumés sur le tableau (III.8), et la figure

(III.12), d'où on constate que l'alliage présente une bonne dureté avec le traitement de vieillissement naturelle et avec le vieillissement à 150°C, cela est lié à l'existence des précipités cohérents (zones Guignier Preston) et les précipités de la phase métastable β' semi cohérente avec la matrice. Après cette microdureté commence à se diminuer avec le traitement de vieillissement à 250°C et à 300°C, ce qui correspond à la précipitation de la phase d'équilibre non cohérente, et à la coalescence des précipités [4,28].

On remarque aussi que la dureté de l'alliage « Aluminium–Magnésium » est améliorée avec l'augmentation du teneur du magnésium dans la matrice de l'aluminium[20,29].

Tableau III.8. Résultats de la microdureté de deux alliages Al- 10% mass et 5% mass. Mg.

| Al-10% mass. Mg | | | | |
|------------------------------|-----------------------|------------|------------|------------|
| Traitement de vieillissement | T _{ambiante} | 150 °C/24h | 250 °C/24h | 300 °C/24h |
| La microdureté | 84.4 | 96.33 | 94.46 | 66.6 |
| Al-5% mass. Mg | | | | |
| Traitement de vieillissement | T _{ambiante} | 150 °C/24h | 250 °C/24h | |
| La microdureté | 62.4 | 66.5 | 59.8 | |

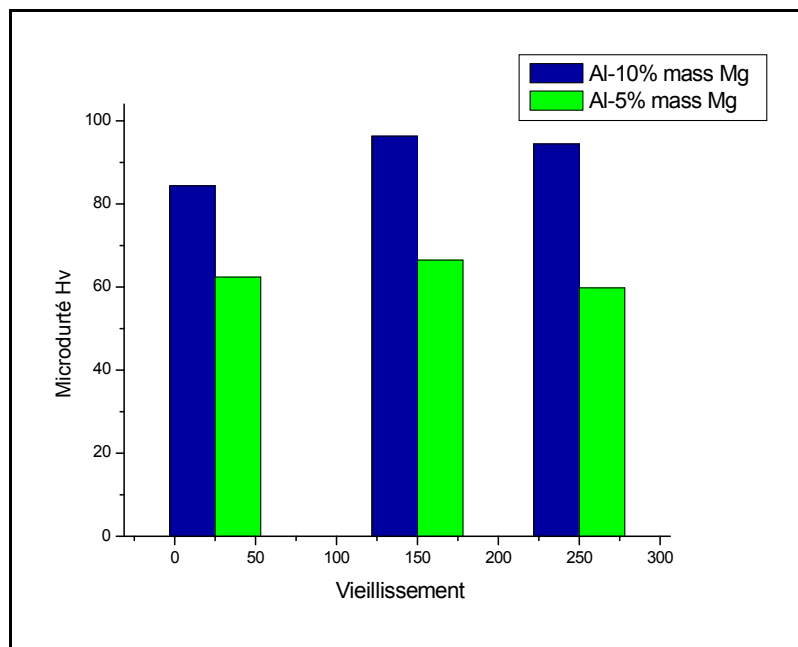


Figure III.12. Comparaison entre la variation de la microdureté pour les deux alliages suivant le traitement de vieillissement.

Dans cette partie on a essayé de présenter les résultats de caractérisation des différents échantillons des deux types d'alliages « Aluminium –Magnésium » visés par l'étude (Al-5% mass. Mg et Al-10% mass. Mg). Ces échantillons ont subi différents traitements thermiques avant d'être caractérisés.

Les méthodes de caractérisations appliquées ont confirmé que:

- L'existence de la porosité et des particules intermétalliques dans la matrice des deux alliages de teneurs différents ;
- La microstructure de deux alliages est différente, ce qui rend le mécanisme de la précipitation de la seconde phase différent ;
- La quantité différente de la teneur en magnésium dans la matrice d'aluminium, et l'effet du traitement de vieillissement jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

PARTIE II : Effet des traitements thermiques sur le comportement électrochimique.

III.3. Effet du traitement thermique de vieillissement sur le comportement électrochimique

Dans les alliages d'aluminium les traitements thermiques de vieillissement améliorent les propriétés mécaniques, cela est dû à la précipitation qui se produit à des températures au-dessus de la température ambiante. En revanche dans certaines conditions cette précipitation présente des zones susceptibles à la corrosion localisée, ce qui diminue la résistance de l'alliage.

Par conséquent, et comme il a été déjà indiqué précédemment, le but essentiel de cette partie est de montrer le comportement électrochimique dans l'alliage « aluminium-magnésium » de teneur 5 et 10% en masse de Mg dans une solution de 3.5% en poids NaCl, et ce en suivant les différents stades de précipitation, par le biais des tests électrochimiques et des techniques d'analyse structurale.

III .3.1. L'étude électrochimique

III .3.1.1. Potentiel de corrosion à circuit ouvert

Les courbes du potentiel libre en fonction du temps permet de prédire des estimations préliminaires sur le comportement d'un alliage. Partant de cette considération, la méthodologie présentée dans le chapitre précédent a été appliquée afin d'investiguer le potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'alliage, et ce pour les différents cas de traitement thermiques. Les résultats des mesures sont présentés par les figures (III.13. a, b) correspondant aux deux types d'alliages étudiés.

La figure (III.13.a) représente le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'alliage (Al-10% mass. Mg) dans la solution de NaCl (3.5% en poids). Elle indique des fluctuations de potentiel pour les quatre cas de traitements considérés. Ces dernières sont très fortes sur le tracé du potentiel libre dans le cas du vieillissement à température ambiante, et apparaissent un peu faibles avec les deux autres cas de traitements de vieillissement aux températures 250 °C et 150 °C (vieillissement pendant 24 heures). De ce fait le comportement observé informe sur le non stabilité du film d'oxyde et le risque de corrosion localisée. Par ailleurs, le traitement de vieillissement à la température 300 °C pendant 24 heures présente une sévère chute du potentiel libre, qui tend vers la stabilité avec les potentiels plus négatifs. Cela peut être expliqué par une dissolution spontanée avant d'atteindre l'état d'équilibre.

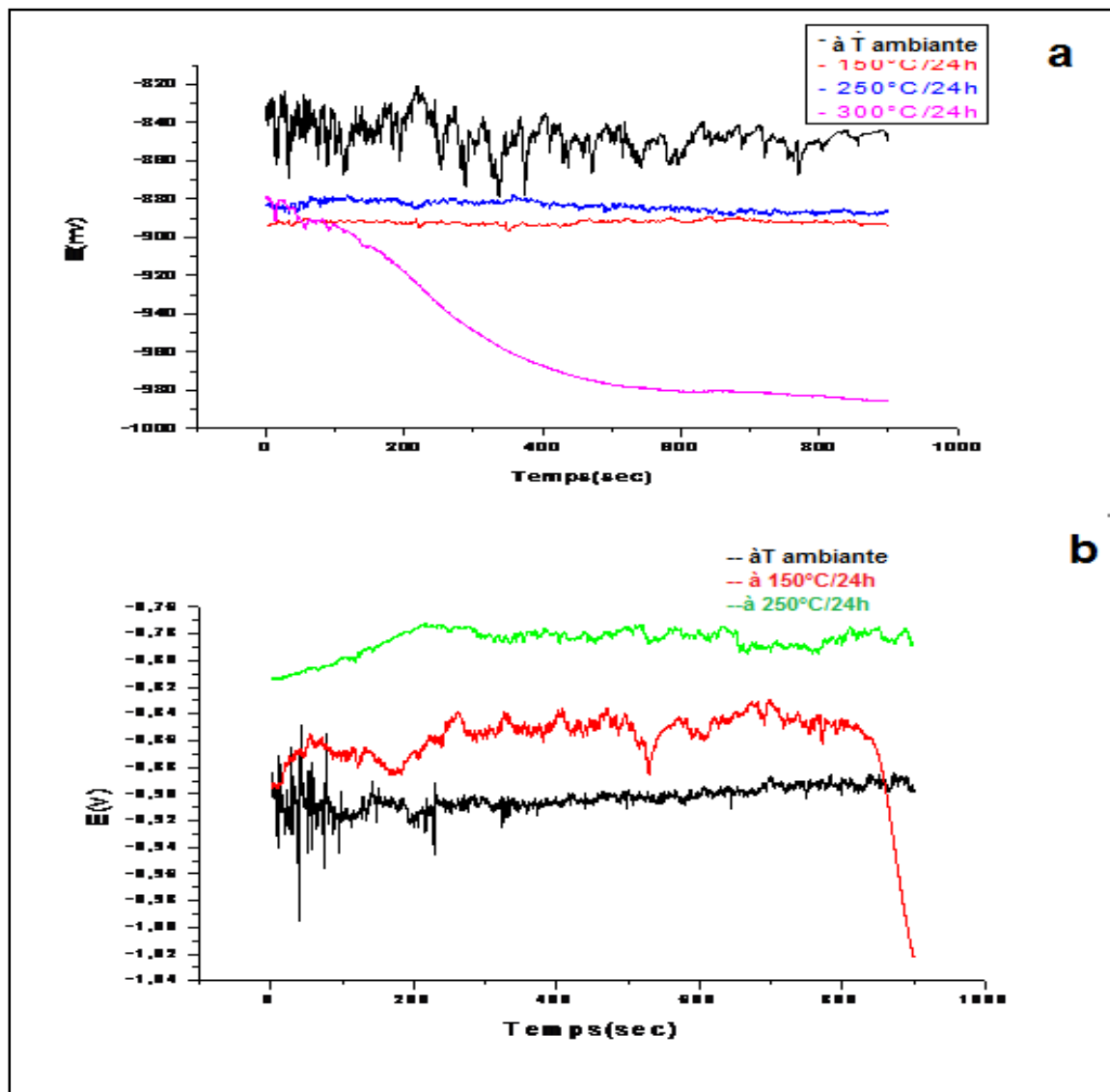


Figure III.13. Suivi du potentiel de corrosion (circuit ouvert) : (a) Alliage Al-10% mass. Mg
(b) Alliage Al-5% mass. Mg.

D'autre part, le suivi du potentiel de corrosion correspondant à l'alliage Al-5% mass. Mg est représenté sur la figure (III.13.b), où on peut constater que le comportement de chaque traitement de vieillissement est différent de l'autre, car le potentiel libre du traitement de vieillissement à température ambiante marque des fortes fluctuations au début de l'immersion puis ces fluctuations deviennent un peu faibles ce qui exprime une certaine stabilité de la surface du film d'oxyde. Le potentiel libre du traitement de vieillissement à la température 150 °C présente des fortes perturbations, suivies d'une chute accentuée dirigée vers les valeurs les plus électro-négatives, ce qui informe sur une dissolution assez forte du film d'oxyde. Cependant, le traitement de vieillissement à 250 °C présente un potentiel libre plus noble avec des faibles perturbations, indiquant ainsi une corrosion localisée.

Au début de l'immersion, une dissolution de l'alliage aura lieu par la libération des ions Al^{+3} dans la solution, favorisant donc la formation du film passif d'oxyde ou d'hydroxyde. Donc les fluctuations du potentiel qui ont été observées sont dues à un processus transitoire. Par ailleurs, le film de la couche d'oxyde est généralement poreux ce qui permet aux ions du Cl^- de se pénétrer facilement et de former des piqûres [30,31]. Certaines piqûres peuvent être re-passivées, et d'autres donneront des fortes ruptures de la couche d'oxyde [32-35].

La non stabilité du potentiel de corrosion en circuit ouvert est une conséquence de l'hétérogénéité de la surface du métal qui présente peut être d'après l'analyse de la microstructure des particules intermétalliques anodiques et d'autres cathodiques, en plus des phases qui peuvent se former lors de la décomposition de la solution solide sursaturée.

En conclusion, on peut dire que le test appliqué pour le suivi du potentiel libre de corrosion n'a pas permis de préciser le traitement qui peut améliorer la résistance de corrosion de l'alliage considéré dans cette étude. Car le suivi de cette grandeur est un peu compliqué à cause de l'existence des intermétalliques de nature électrochimique différentes cathodiques ou anodiques, et d'après Zazi et al [36] le potentiel de corrosion libre correspond uniquement au processus de passivation locale qui aura lieu sur le métal.

III .3.1.2. Tests de la polarisation

Comme il a été déjà présenté dans les chapitres précédents, la potentiométrie est une méthode qui mesure la différence de potentiel entre une électrode plongeante dans un électrolyte (ce qui constitue une demi-pile électrochimique) et une électrode de référence ayant un potentiel fixe et connu. Cette méthode électrochimique permet d'obtenir des courbes de polarisation révélant des indications intéressantes lors de l'étude d'un métal au contact d'un électrolyte tel que :

- La vitesse instantanée de corrosion ;
- Le courant et le potentiel de corrosion (I_{corr}), (E_{corr}) ;
- Et les pentes de Tafel.

Par conséquent, et dans le but d'investiguer la potentiométrie des échantillons des deux types alliages « aluminium-magnésium » étudiés, le test de polarisation a été appliqué. Selon la procédure et les conditions opératoires indiquées dans le chapitre précédent, et les résultats obtenus sont présentés dans les sections suivantes.

Le tracé des courbes de polarisation pour les deux types d'alliages « aluminium-magnésium » de teneur 5 et 10% en masse de Mg et pour les différentes températures de traitement de vieillissement est montré sur les figures (III.14.a et b).

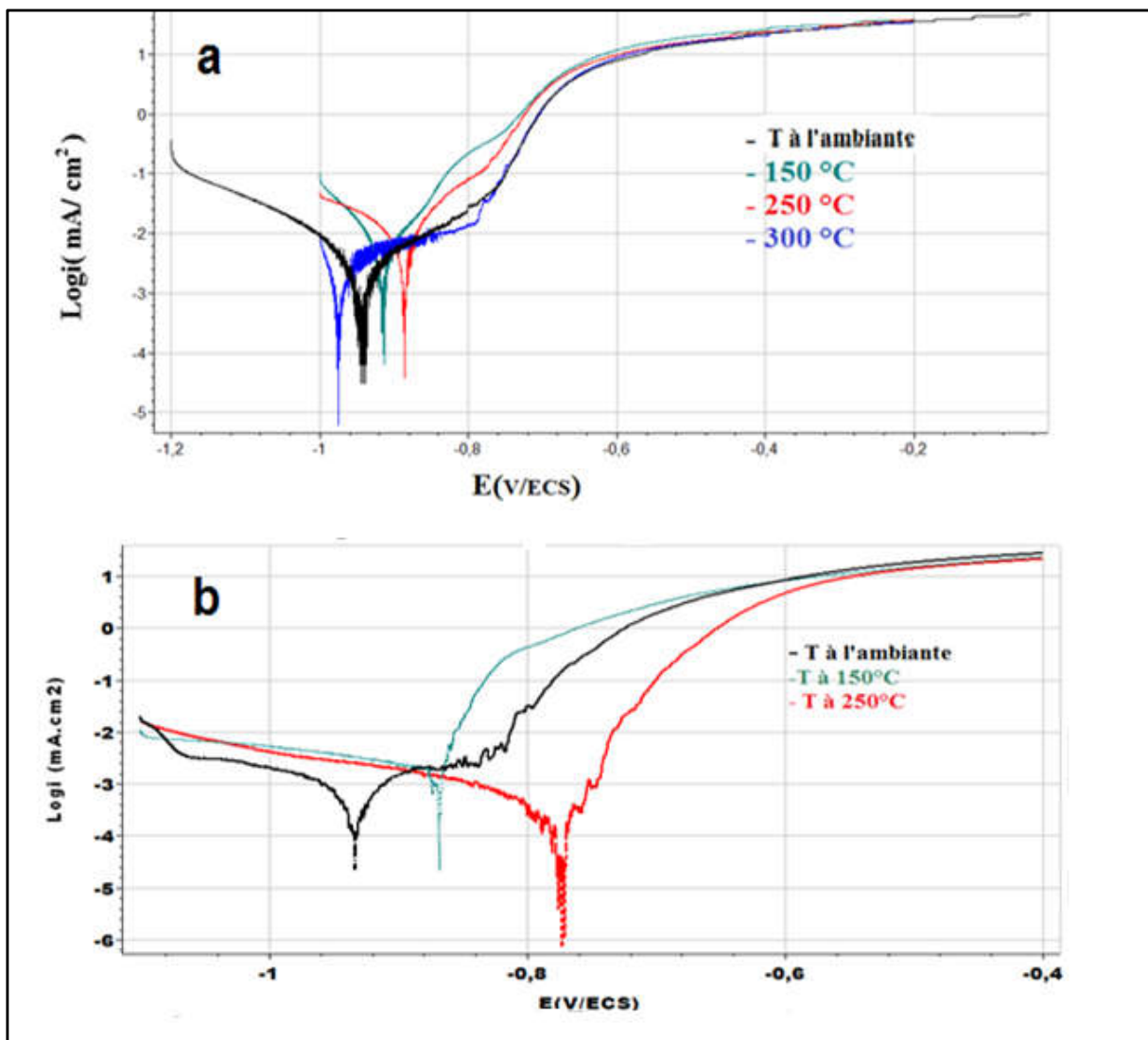


Figure III.14. Représentation de Tafel des courbes de polarisation : (a) Alliage Al-10% mass. Mg; (b) Alliage Al-5% mass. Mg.

La figure (III.14.a) indique que la branche cathodique est typique pour les quatre traitements, elle est attribuée à la réduction de l'eau, dans une solution de $NaCl$ aérée. Cette réaction entraîne un enrichissement en ions OH^- , qui provoquent une augmentation locale du pH [30]. Cependant la branche anodique est différente d'un traitement à l'autre, car dans le cas du traitement de vieillissement à 150 °C et à 250 °C, le potentiel de corrosion révèle une augmentation remarquable de la densité de courant, due à l'existence d'une deuxième phase (précipités Al_3Mg_2) qui possède un potentiel différent de la matrice d'aluminium, cela conduit à la production des micros piles qui mènent ensuite à une corrosion par piqûres. Donc pour ces deux traitements on peut constater que le potentiel de piqûre est proche du potentiel de corrosion, et que la branche anodique des tracés du potentiel libre se termine par un domaine de passivation. D'autre part, dans le cas du traitement de vieillissement à la température ambiante et à la température 300 °C, la branche anodique présente un premier domaine caractérisé par une faible augmentation de la densité du courant, selon [37] cette zone est appelée « Palier de passivation défectueuse », c'est une conséquence de l'existence des défauts dans le film passive. Puis on marque une augmentation brutale de la densité du courant, qui met en évidence un potentiel de piqûres, et enfin la courbe se termine par une passivation qui informe sur la formation de la couche d'oxyde [38].

Les résultats de l'extrapolation utilisant la méthode des pentes de Tafel, sont résumés sur le tableau (III.9), d'où on peut remarquer que le traitement de vieillissement à 300 °C et le vieillissement naturel sont caractérisés par des potentiels de corrosion plus actifs, avec une résistance de polarisation élevée.

Tandis que le traitement de vieillissement à 250 °C et à 150 °C présente des potentiels de corrosion plus nobles avec des faibles résistances de polarisation, et des fortes densités de courant de corrosion, dues à l'effet micro galvanique qui se produit entre la matrice et la phase β [39]. En outre on peut aussi constater que le potentiel de piqûres devient plus électronégative (moins noble) avec le traitement thermique de vieillissement, ce qui corrobore les résultats reporté dans la référence [40].

Tableau III.9. Résultats de la polarisation de l'alliage Al-10% mass. Mg

| Traitement thermique | $E_{(i=0)}$ [mv] | i_{cor} [μA] | R_p [Kohm.cm ²] | E_p [mv] |
|----------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------|
| $T_{ambiante}$ [°C] | -942.8 | 2.0409 | 4.410 | -757.6 |
| 150°C/24h | -915.9 | 3.5580 | 2.210 | -915.9 |
| 250°C/24h | -885.9 | 9.2490 | 2.740 | -776.7 |
| 300°C/24h | -974.8 | 2.4688 | 4.047 | -787 |

Les courbes de la polarisation de l'alliage Al-5% mass. Mg sont présentées sur la figure (III.14.b), où on constate que la partie cathodique est toujours attribuée à la réduction de l'eau, Cependant la partie anodique présente des anomalies qui dépendent du traitement thermique appliqué. Car le cas de vieillissement naturel cette dernière est divisée en trois parties : la première présente un palier de passivation (appelé avant zone de passivation défectueuse), qui apparaît à partir du potentiel de corrosion, suivie d'une augmentation de la densité du courant qui met en évidence un potentiel de piqûres, et enfin elle se termine par une zone de passivation.

D'autre part, dans les deux traitements de vieillissement à 150°C et à 250°C, la partie anodique présente une augmentation de la densité du courant, avec des perturbations qui informent sur une corrosion localisée, due à la précipitation de la deuxième phase β [39,40], cette partie se termine aussi par une zone de passivation.

Par conséquent, et d'après ces constatations on peut conclure que :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers les potentiels les plus nobles, avec l'augmentation de la température du vieillissement ;
- Le potentiel de corrosion par piqûres est confondu avec le potentiel de la corrosion (cas du vieillissement à 150°C, ce résultat est en bon accord avec celui rapporté dans les références [41-35]).

De même les résultats de l'extrapolation utilisant la méthode des pentes de Tafel, pour le cas de l'alliage Al-5% mass.Mg, sont présentés sur le tableau (III.10), ces résultats corroborent ceux correspondant à l'alliage Al-10% mass.Mg déjà présentés dans le tableau (III.9).

Tableau III.10. Résultats de la polarisation del'alliage Al-5% mass. Mg

| Traitement thermique | $E(i=0)$ [mv] | I_{corr} [μA] | R_p [Kohm.cm ²] | E_p [mv] |
|-----------------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|---------------|
| $T_{ambiante}^{\circ}C/24h$ | -932.7 | 0.980 | 22.253 | -837 |
| 150°C/24h | -867.9 | 6.685 | 6.303 | -867.9 |
| 250°C/24h | -787.751 | 1.336 | 19.51 | -758 |

Dans le but de récapituler les résultats de la polarisation des deux types d'alliage « aluminium-magnésium», une comparaison entre les principales caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de l'extrapolation de Tafel, dans les différents cas de

traitements de vieillissement considérés a été établie. Les figures (III.15) et (III.16) montrent bien que l'alliage avec la teneur en magnésium 5% présente un potentiel ainsi qu'une résistance de polarisation importants par rapport à l'alliage de teneur 10% en magnésium et ce dans les différents cas de traitement thermique de vieillissement.

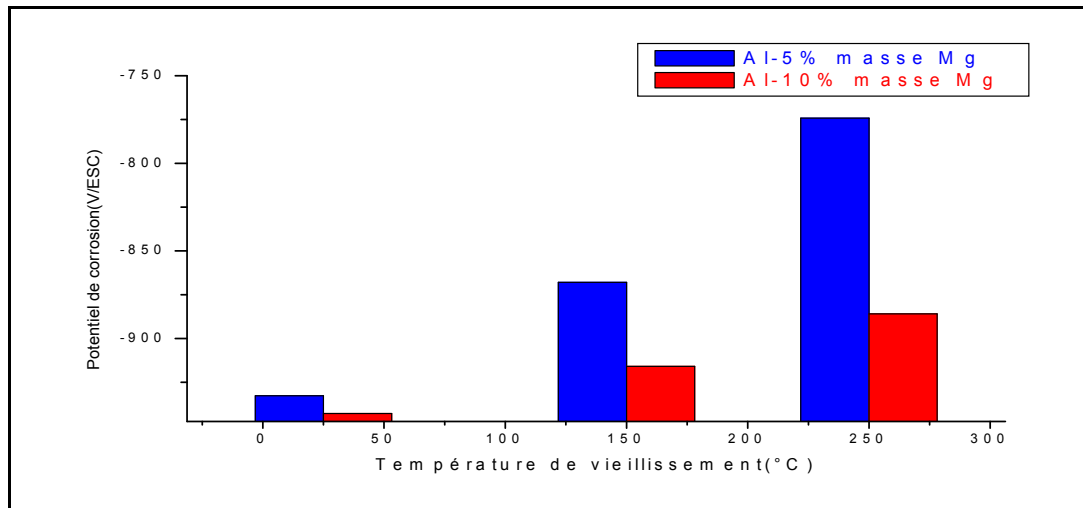


Figure III.15. Comparaison entre le potentiel de corrosion des deux alliages étudiés pour les différents cas de traitement de vieillissement appliqués.

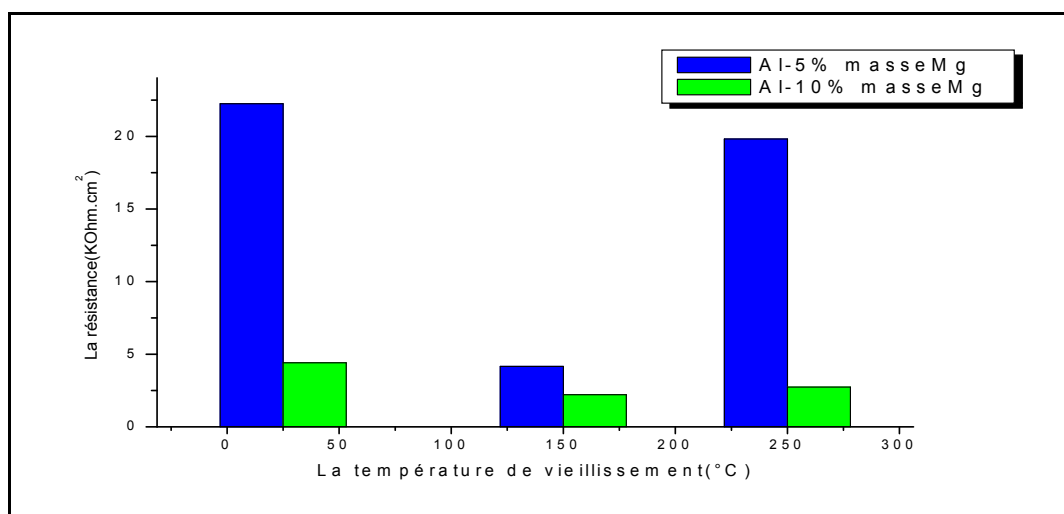


Figure III.16. Comparaison entre la résistance de la polarisation des deux alliages étudiés pour les différents cas de traitement de vieillissement appliqués.

III .3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) est un outil très puissant qui permet de fournir des informations sur les mécanismes de passivation, et de la corrosion localisée. La fiabilité de cette méthode a été démontrée dans plusieurs études [42,43], où les

auteurs ont confirmé que l'application de la SIE permet de séparer les différents phénomènes électrochimiques élémentaires susceptibles de se développer à l'interface « métal/solution » en fonction de leur cinétique respective, car les phénomènes rapides sont observés à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents apparaissent aux faibles fréquences.

Dans le but d'avoir plus d'informations sur la résistance de la surface des échantillons étudiés, on a procédé à l'application de la technique de l'impédance électrochimique, selon le principe évoqué dans le chapitre précédent. Les spectres d'impédance ont été enregistrés après la stabilité du potentiel libre, et les résultats obtenus sont présentés sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

III .3. 1. 3.a. Test de SIE pour l'alliage Al-10% mass. Mg

Diagrammes de Nyquist :

La figure (III.17) présente les diagrammes de Nyquist pour les différents cas de traitements thermiques de vieillissement appliqués sur l'alliage Al-10% mass. Mg.

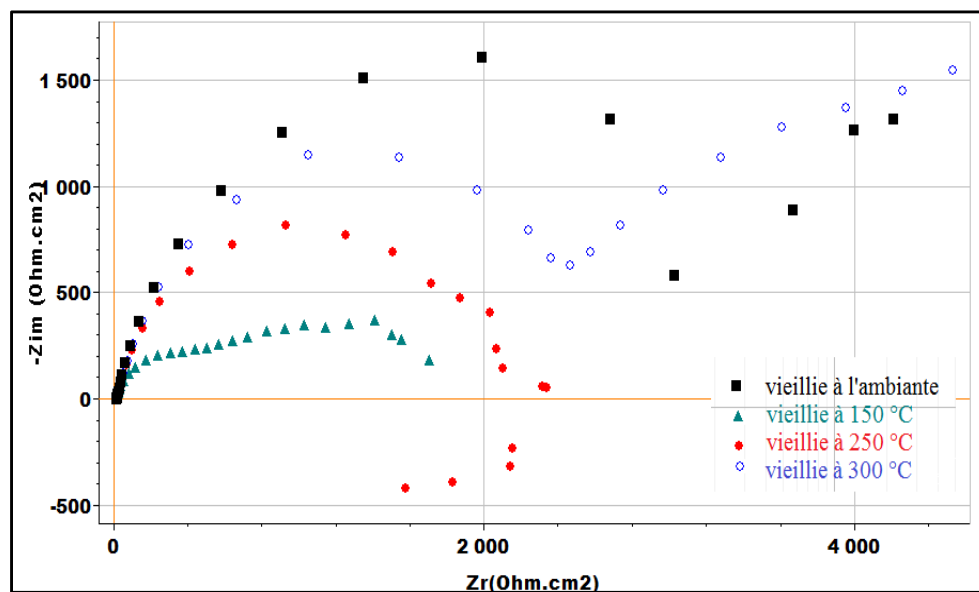


Figure III .17. Diagrammes de Nyquist (Alliage Al-10% mass. Mg).

D'après ces représentations, on peut constater que le comportement de la surface de l'alliage diffère d'un traitement thermique à l'autre, et on peut noter les observations suivantes :

- L'allure des diagrammes d'impédance correspondants aux traitements de vieillissement à la température ambiante et à la température 300°C est pratiquement similaire, elle est constituée de deux parties, la première est une boucle capacitive obtenue pour les hautes fréquences, elle correspond au transfert de charge et à l'interaction entre le film d'oxyde et l'électrolyte. Tandis que la deuxième est une droite de pente « 45° » obtenue à faibles fréquences, elle

correspond à un phénomène de diffusion des espèces dans l'électrolyte, qui se traduit par l'intervention d'une impédance de diffusion W (appelée impédance de Warburg). Néanmoins, on constate que la boucle correspondante au vieillissement naturel est un peu plus grande que celle du vieillissement à 300°C, cela confirme que le traitement de vieillissement à cette température offre une bonne résistance à l'alliage Al-10% mass. Mg. Enfin il est nécessaire de rappeler que ces constatations sont souvent observées dans le cas d'une couche passive avec une résistance de transfert de charge élevée [44], et que la valeur du diamètre de la boucle correspond à la résistance de polarisation R_p [45,46].

▪ Le diagramme d'impédance électrochimique correspondant au vieillissement à 250 °C se compose de deux boucles : une boucle capacitive obtenue dans le cas des hautes fréquences et une autre boucle inductive marquée pour les basses fréquences. L'apparition de la boucle inductive peut être liée au phénomène d'adsorption des produits de réaction H^+ ou Cl^- sur l'électrode au niveau des perturbations de la couche passive du matériau [47,48], cette boucle exprime la non homogénéité du film d'oxyde ce qui engendre la formation des piqûres.

Par ailleurs, la résistance de polarisation R_p du système, dans ce cas correspond à la différence entre les diamètres des deux boucles (capacitives et inductives).

▪ Le diagramme d'impédance électrochimique correspondant au vieillissement à 150 °C se compose de deux boucles capacitives, une obtenue aux hautes fréquences résultante du transfert de charges (interaction métal solution) et l'autre aux basses fréquences mal séparée de la première résultante du transfert de matière. Donc La résistance de polarisation dans ce cas correspond au diamètre combiné des deux boucles capacitives [49-36]. D'autre part et comme il a été déjà montré précédemment sur la courbe de polarisation (figure III.14.a), on peut dire que cette évolution revient à une activation de la corrosion, d'où il y aura une destruction du film passif et une augmentation de la surface active [47,48].

Diagrammes de Bode :

La figure (III.18) présente les diagrammes de Bode pour les différents cas de traitements thermiques de vieillissement appliqués sur l'alliage Al-10%mass. Mg.

D'après ces représentations, on peut constater que l'allure générale des diagrammes de Bode est similaire pour les quatre cas de traitements considérés. Toute fois on remarque que l'impédance du vieillissement naturel est la plus élevée, suivi de celle du vieillissement à la température 300°C et 250°C ; tandis que, l'impédance du vieillissement à la température 150°C marque des valeurs minimales. L'exploitation de ces variations permet de noter les constatations suivantes :

- Pour le traitement de vieillissement à la température ambiante, on marque une chute de l'impédance (au-delà de 1Hz). Cette chute est moins importante sur la courbe du vieillissement à la température 300 °C, et elle peut être due au phénomène de diffusion.
- Sur la courbe du vieillissement à la température 250 °C, on marque également une légère diminution de l'impédance aux basses fréquences (au voisinage 0.1 Hz), cela revient aux phénomènes d'adsorption des produits de corrosion sur l'électrode, qui a été traduit par la présence d'une deuxième boucle sur le diagramme de *Nyquist* figure (III.17) [46].

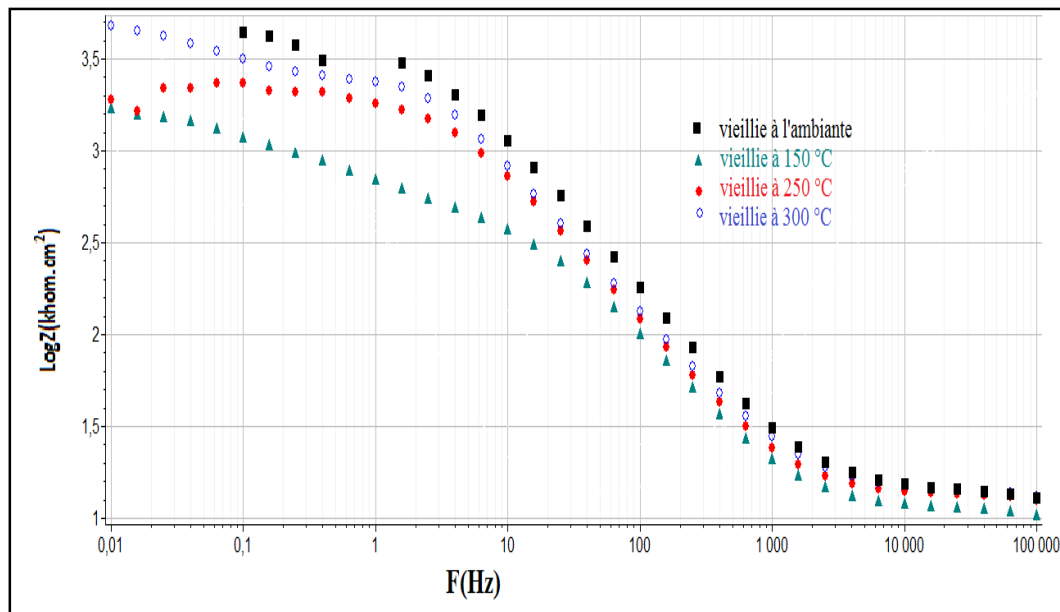


Figure III.18. Représentation de Bode de l'impédance électrochimique (Alliage Al-10% mass. Mg).

D'autre part, la représentation de la phase d'impédance en fonction des fréquences pour les différents traitements de vieillissement appliqués, est illustrée sur la figure (III.19).

Cette représentation révèle l'existence d'une seule constante de temps, dans le cas du vieillissement à la température 250 °C et à 150 °C. Et deux constantes de temps avec le vieillissement à la température ambiante et à la température 300°C :

- Une constante de temps apparaît aux moyennes fréquences, prédominante et d'une grande valeur ce qui implique la bonne stabilité de la couche d'oxyde.
- Une deuxième constante apparaît aux faibles fréquences et demeure moins importante.

D'après ces résultats on peut conclure que l'alliage Al-10% mass. Mg avec le vieillissement à la température ambiante présente une bonne stabilité, qui se dégrade avec le vieillissement à des températures supérieures à la température ambiante. Donc on peut dire que la couche d'oxyde qui a été formée sur la surface de chaque échantillon de l'alliage Al-

10% mass. Mg (vieilli à des différentes températures) n'est pas homogène, ne présente pas les mêmes caractéristiques, et elle expose des différentes anomalies et des dispersions d'origines différentes, ce qui a engendré un comportement électrochimique différent.

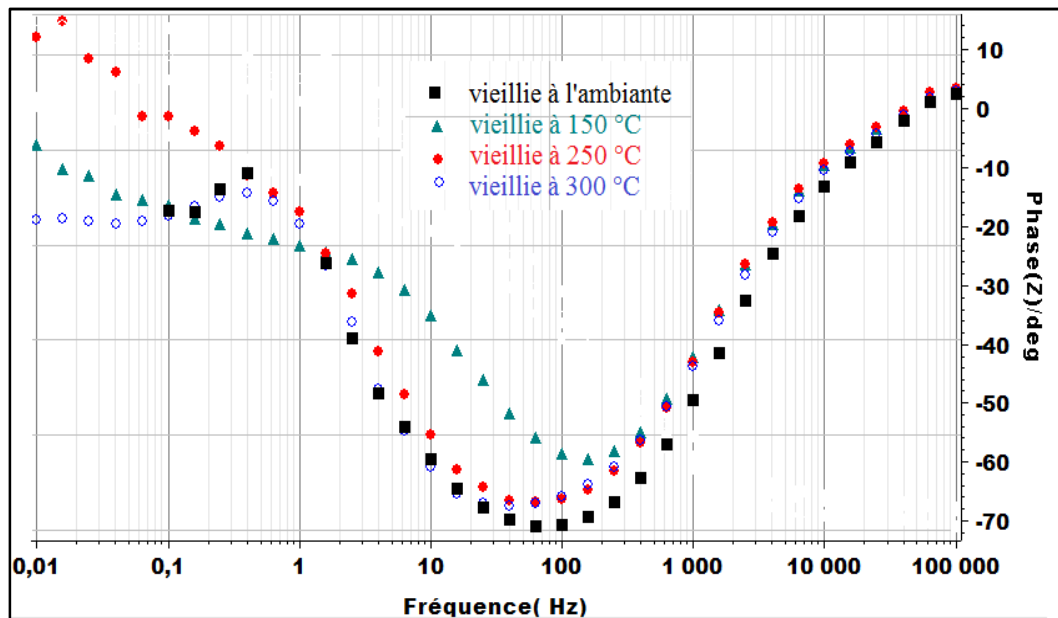


Figure III.19. Représentation de la phase de l'impédance (alliage Al-10% mass. Mg).

En conclusion, et d'après les tests de la polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On peut dire que l'alliage Al-10% mass. Mg en présence de la précipitation, montre une grande sensibilité à la corrosion ; car les courbes de la polarisation indiquent une augmentation importante de la densité du courant ; tandis que la spectroscopie d'impédance révèle une destruction de la couche d'oxyde accompagnée de l'apparition de la deuxième boucle inductive (avec le vieillissement à la température 250°C), et capacitive (à 150°C). En outre, cette sensibilité est remarquable avec la précipitation de la phase intermédiaire β' semi cohérente, indiquant l'existence des dislocations d'accommodations. Cela peut être expliqué par la nature de la couche d'oxyde formée sur les zones de dislocations (entre les précipités β' et la matrice solide), qui s'avère être mince et facile à être détruite, ou encore par l'effet de la différence du potentiel entre la phase (Al_3Mg_2) et la matrice, qui conduit à une corrosion galvanique.

III .3.1 3.b. Test de SIE pour l'alliage Al-5% mass. Mg

Diagrammes de Nyquist :

La figure(III.20) présente les diagrammes de *Nyquist* pour les différents cas de traitements thermiques de vieillissement appliqués sur l'alliage Al-5% mass. Mg.

D'après ces représentations, on peut constater une allure analogue pour les trois courbes correspondantes aux trois cas de traitements, où chaque courbe se compose d'une boucle capacitive à hautes fréquences révélant le transfert de charge, et d'une droite (de pente 45°) aux faibles fréquences justifiant le phénomène de diffusion. Cependant, on remarque que le diamètre de la boucle diminue avec la diminution de la température de traitement de vieillissement (250°C et 150°C), par contre la valeur maximale de ce dernier correspond au vieillissement à la température ambiante, ce qui indique la bonne résistance de la couche d'oxyde dans cette condition.

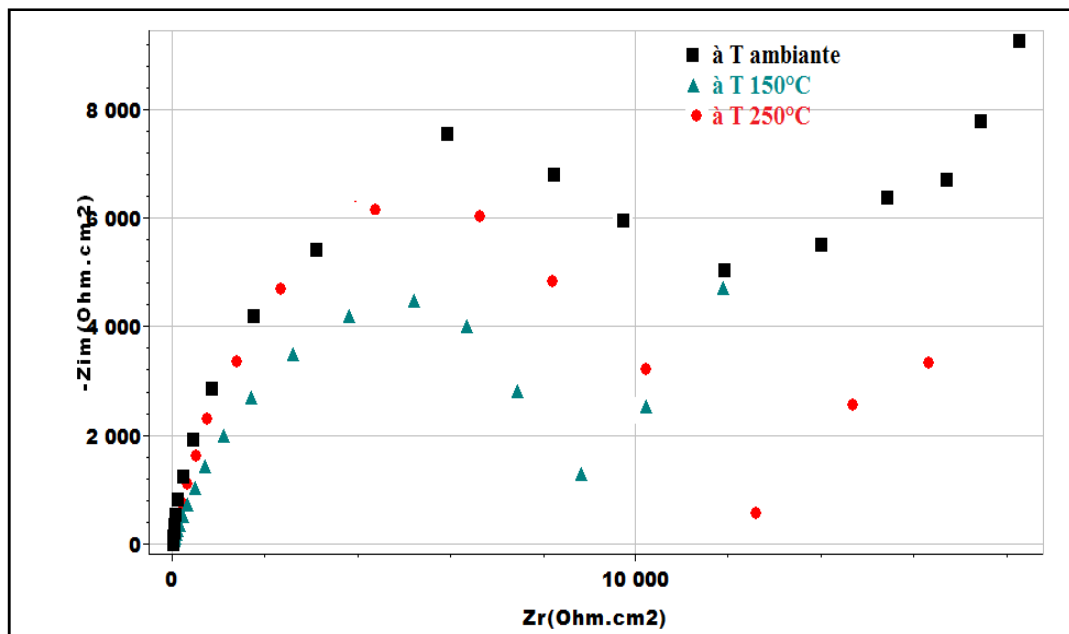


Figure III.20. Représentation de *Nyquist* de l'impédance pour l'alliage Al-5% mass. Mg.

Diagrammes de Bode :

La figure (III.21) présente les diagrammes de Bode pour les différents cas de traitements thermiques de vieillissement appliqués sur l'alliage Al-5% mass. Mg.

La représentation de Bode reportant le module de l'impédance en fonction de la fréquence indique des courbes de mêmes allures, toute fois l'impédance dans le cas du vieillissement à la température ambiante est plus élevée par rapport aux deux autres cas de traitements de vieillissement, ce qui implique une faible activité de la surface dans cette condition. Ce résultat est en bon accord avec les tests de la polarisation montré précédemment sur la Figure(III.14.b).

Par ailleurs, la variation de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence pour les différents cas de traitement de vieillissement, est illustrée sur la figure(III.22). Où on remarque qu'il existe une seule constante de temps pour chaque traitement de vieillissement appliqué, et ce sur tout l'intervalle de fréquences considéré. On constate également que la valeur maximale de l'angle de phase est enregistrée dans le cas de vieillissement à la température ambiante, ce qui exprime la stabilité de la couche à cette condition [50].

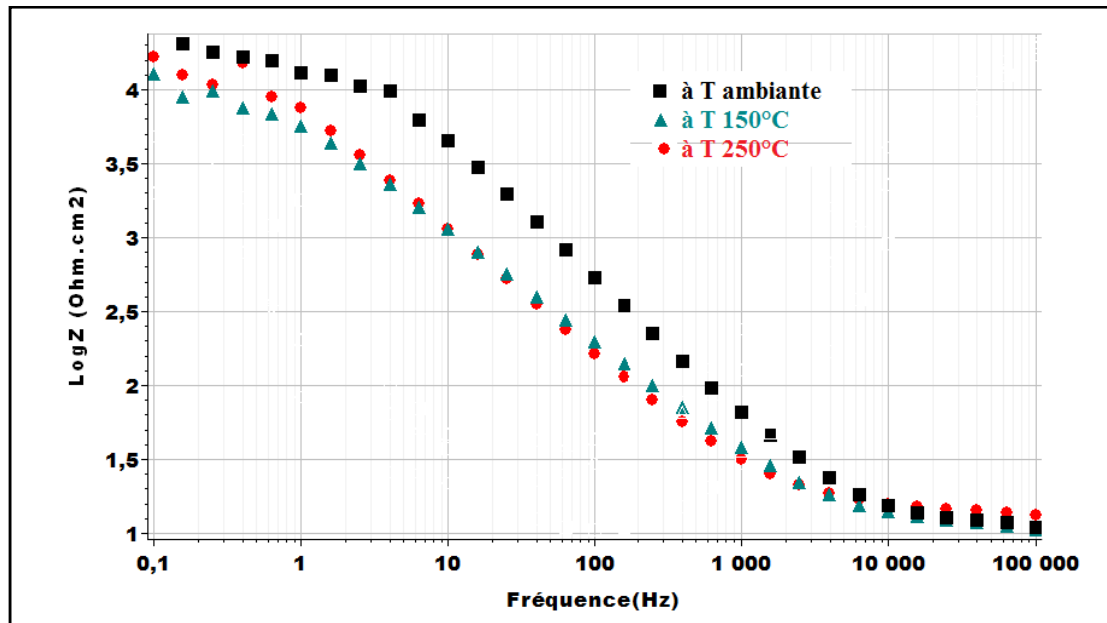


Figure III.21. Représentation de Bode de l'impédance (alliage Al-5% mass. Mg).

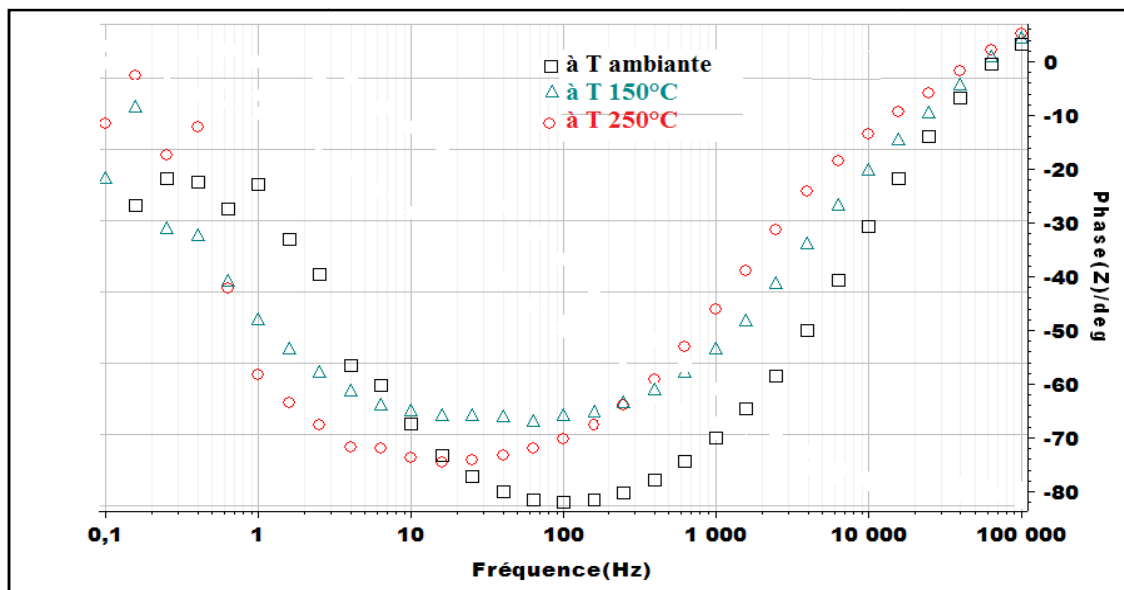


Figure III.22. Représentation de la phase de l'impédance (alliage Al-5% mass. Mg).

En conclusion, on déduit que l'alliage (Al-5% mass. Mg) vieilli à différentes températures, montre un bon comportement aux tests de corrosion soit avec les tests de la polarisation ou encore avec les tests de l'impédance électrochimique. En outre, on enregistre que le traitement de vieillissement à la température 150 °C présente une certaine sensibilité, ce résultat est analogue à celui obtenu dans le cas de l'alliage de teneur 10% masse en Mg, de ce fait les mêmes arguments présentés dans la section précédente demeureront valables pour expliquer cette sensibilité.

Toutefois, la sensibilité de l'alliage « aluminium-magnésium » avec la teneur 5% masse en Mg à la corrosion est moins importante par rapport à celle de l'alliage avec la teneur 10% masse en Mg. Car dans ce dernier, le phénomène de la précipitation est très activé (sursaturation des solutés du magnésium) ce qui provoque l'augmentation de la sensibilité électrochimique de l'alliage.

III.3.1.4. Modélisation des courbes d'impédance (les circuits équivalents)

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui met en jeu différentes contributions correspondant aux diverses gammes de fréquences [51].

Afin de modéliser l'interface « électrode/électrolyte », des diagrammes d'impédance correspondant aux échantillons de l'alliage « aluminium- magnésium » 10 et 5% mass. Mg. Le logiciel EC-Lab 10.02, a été appliqué pour établir le circuit électrique équivalent qui convient aux diagrammes expérimentaux obtenus, les valeurs des paramètres ont été ajustées à l'aide de l'application Z_{sim} du logiciel. Tous les résultats de modélisation seront présentés dans cette section.

La figure(III.23) montre que les deux diagrammes correspondant aux vieillissements à la température ambiante et à la température 300°C (de l'alliage Al-10% mass. Mg) peuvent être représentés par le même circuit électrique. Ce dernier se compose d'une résistance « notée R_e » de l'électrolyte en série avec un système englobant une résistance de transfert de charge « notée R_{tc} » et une impédance de diffusion de Warburg « notée W », en parallèle d'une capacité de la double couche qui est remplacé par l'élément à phase constante « notée CPE » en raison de l'hétérogénéité de la surface.

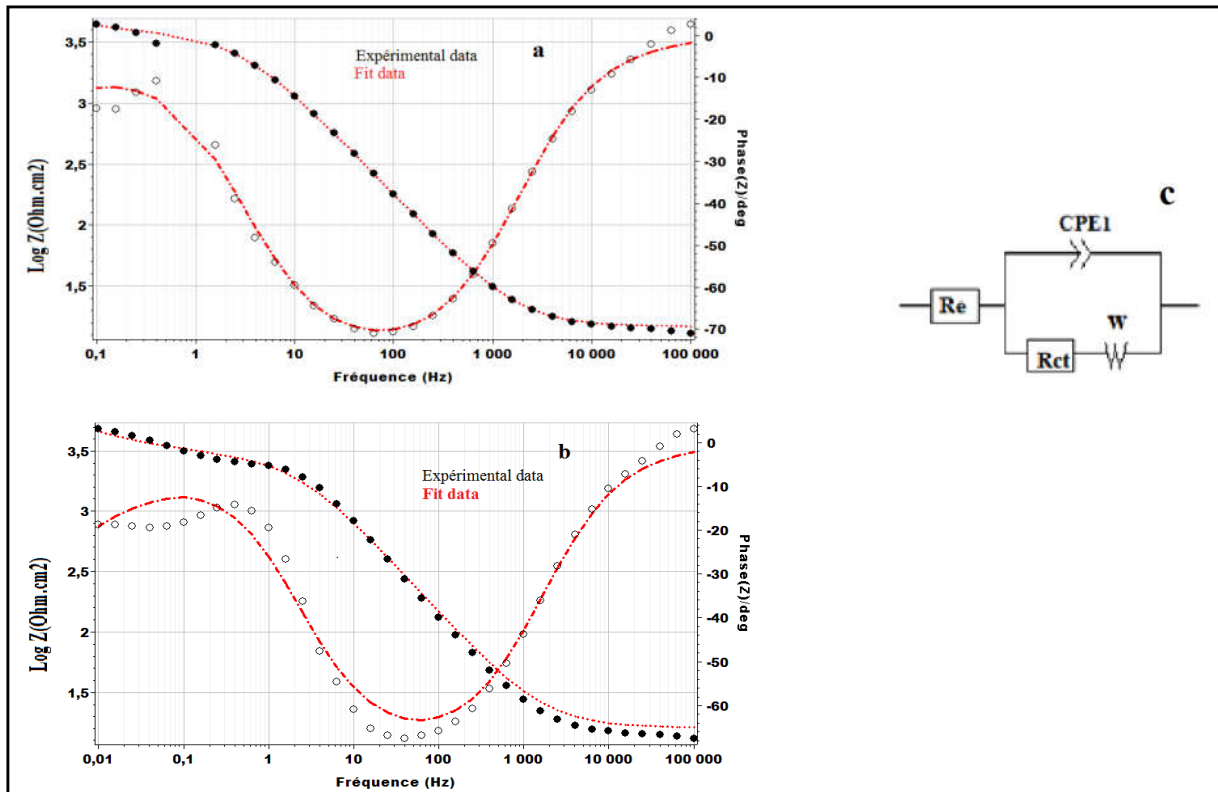


Figure III.23. Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10%mass. Mg :(a) vieilli à T_{ambiante} ; (b) vieilli à 300 °C/24h ;(c) circuit électrique équivalent.

L'impédance Z_{CPE} est donnée par la formule suivante [52] :

$$Z_{\text{CPE}} = 1/Q(j\omega)^a \quad (\text{III.2})$$

Où :

- Q : est une constante liée aux propriétés de la surface (CPE) ;
- a : est l'exposant de CPE, c'est un paramètre de réglage ($-1 < a < 1$) :
 - Si ($a = -1$ ou $a = 0$) : Z_{CPE} est l'équivalente à une inductance ou résistance ;
 - Si ($a = 1$) : Z_{CPE} est équivalente à un condensateur idéal ;
 - Si ($0.5 < a < 1$) : Z_{CPE} est une électrode poreuse et/ou rugueuse ;
 - Si ($a = 0.5$) : Z_{CPE} est une résistance de Warburg.

Les résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique correspondante à l'alliage Al-10% mass. Mg vieilli à la température ambiante et à 300 °C, sont résumés dans le tableau (III.11).

Suivant les résultats rapportés sur le tableau (III.11), les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) sont proches de la résistance de la polarisation. Avec le vieillissement la R_{tc} diminue avec l'augmentation de la CPE (Q sur le tableau III.11), ce qui indique une augmentation de la surface active, à cause de l'hétérogénéité de la surface de la couche d'oxyde.

Tableau III.11. Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique de l'alliage Al-10% mass. Mg (vieilli à T_{ambiante} et 300°C)

| Traitement | R_e [ohm] | R_{ct} [ohm] | Q [$\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] | a | W [ohm. $\text{s}^{1/2}$] |
|---------------------------------|----------------|-------------------|---|--------|---------------------------------|
| Vieilli à T_{ambiante} | 12.88 | 3803 | 24.41 | 0.8398 | 481.7 |
| Vieilli à 300°C | 8.742 | 2503 | 50.70 | 0.9201 | 423.9 |

D'autre part la valeur de l'exposant, avec le vieillissement à la température ambiante ($a= 0.8398$) et à la température 300°C ($a=0.9201$) nous informe que le système est proche d'une capacité. Dans le cas du vieillissement à 300°C , on peut dire que la surface est couverte de la couche d'oxyde.

Dans le cas du vieillissement à la température 150°C ; le modèle de circuit électrique qui convient aux données de diagramme de Bode, se

compose d'une résistance « notée R_e » de l'électrolyte en série avec une impédance faradique avec les hautes fréquences, une résistance de transfert de charge en parallèle d'une CPE1, en série d'une résistance de transfert de masse en parallèle d'une capacité de la couche présentée par CPE2 intervenant aux moyenne et les basses fréquences, qui est une conséquence de l'hétérogénéité de la surface (figure III.24).

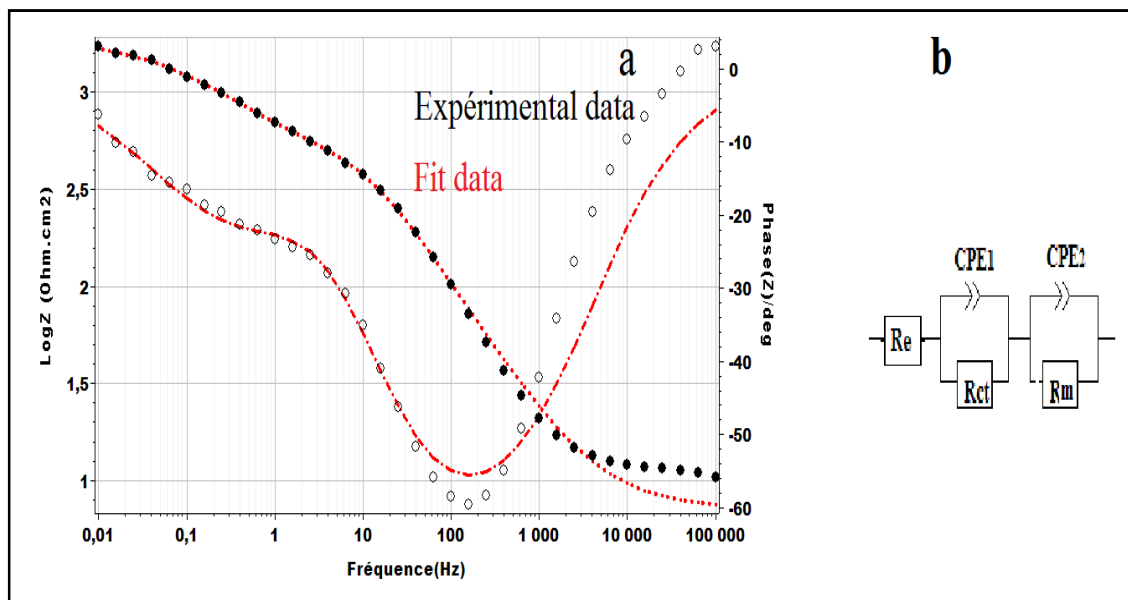


Figure III.24. Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10% mass. Mg :(a) vieilli à $150^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ (b) circuit équivalent

D'après la valeur de l'élément de constante de phase, la valeur de l'exposant « a », et l'existence de l'impédance de transfert de masse, indiquées sur le tableau (III.12), on peut dire qu'il ya une déviation du système capacitif, de plus la grande valeur de CPE2 informe sur une forte dissolution qui est due de la corrosion galvanique entre les précipités et la matrice d'aluminium.

Tableau III.12. Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique (alliage Al-10% mass. Mg vieilli à 150°C)

| R_s [ohm] | R_{ct} [ohm] | Q_1 [$\mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$] | a_1 | R_{tm} [ohm] | Q_2 [$F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$] | a_2 |
|----------------|-------------------|---|--------|-------------------|---|--------|
| 8.757 | 417.6 | 81.8 | 0.7827 | 1492 | $0.896 \cdot 10^{-3}$ | 0.5735 |

Le model de circuit électrique qui convient avec le diagramme d'impédance du vieillissement à la température 250 °C, est montré sur la figure (III.25), il se compose d'une résistance de l'électrolyte « notée R_e » en série avec une résistance de transfert de charge « notée R_{tc} », et en parallèle avec une capacité de double couche « notée CPE », et avec une inductance «notée L » montré en série avec la résistance d'adsorption R_3 .

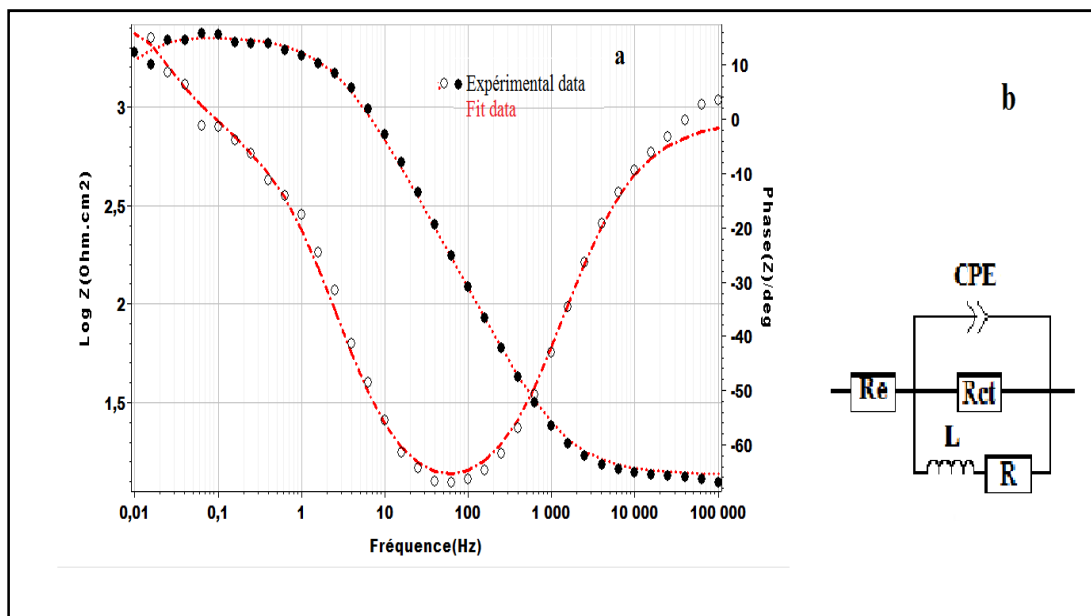


Figure III.25. Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-10% mass. Mg :(a) vieilli à 250 °C/24h ;(b) circuit électrique équivalent

De même, le tableau (III. 13) englobe les valeurs de toutes ces caractéristiques du circuit. La résistance d'adsorption et la résistance de transfert de charge sont proches, et suivant la valeur de l'exposant « a », le système est capacitif.

Tableau III.13. Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique (alliage Al-10%mass. Mg vieilli à 250°C).

| R_e [ohm] | R_{ct} [ohm] | Q [$\mu F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$] | a | R [ohm] | L [H] |
|----------------|-------------------|---|--------|--------------|------------|
| 18.65 | 2224 | 40.18 | 0.8452 | 2872 | 66942 |

D'autre part, dans le cas de l'alliage Al-5% mass. Mg le model de circuit électrique qui a donné des réponses fiables avec les diagrammes expérimentaux des différents traitements thermiques de vieillissement est représenté sur la figure (III.26). Ce circuit électrique est composé d'une résistance « notée R_e » de l'électrolyte en série avec la capacité de la double couche CPE, en parallèle d'une résistance de transfert de charge montré en série avec une impédance de diffusion de Warburg.

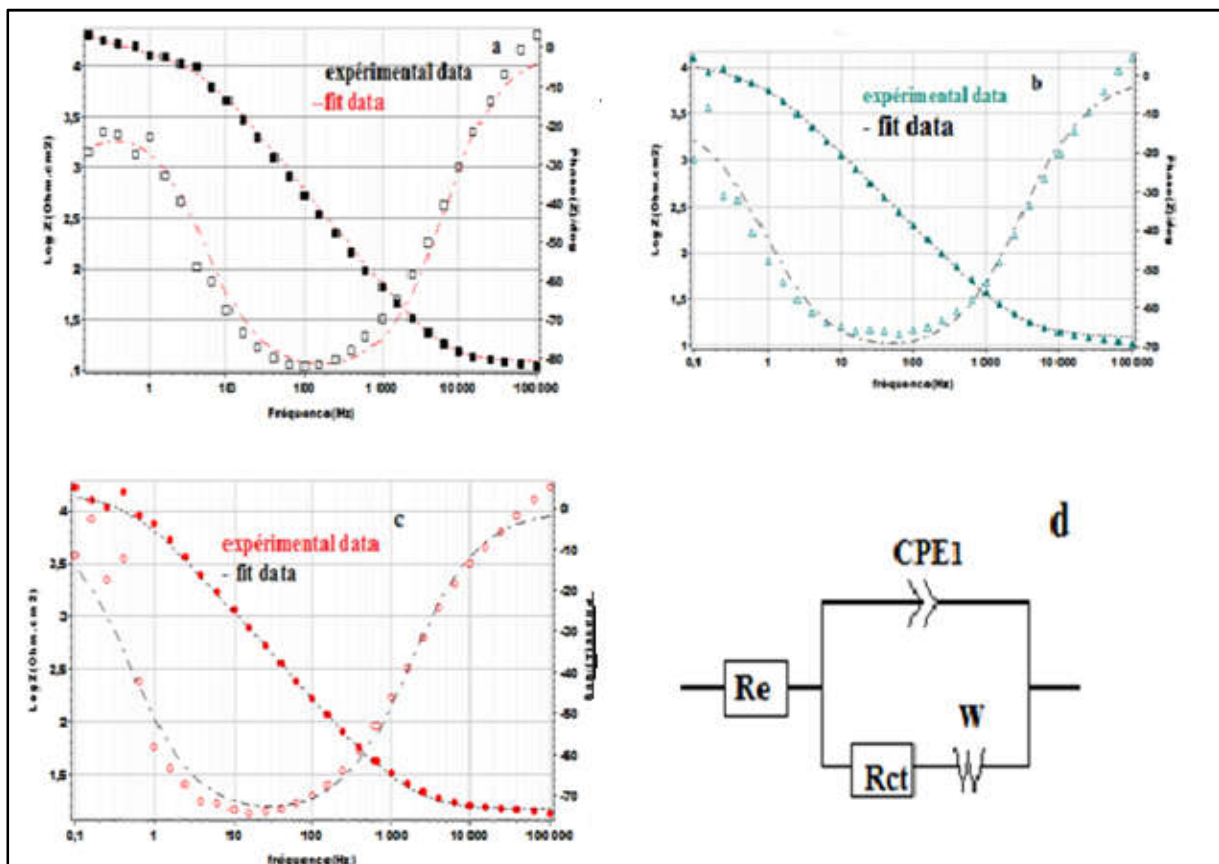


Figure III. 26. Modélisation de l'impédance de l'alliage Al-5% mass. Mg : (a) à T_{ambiante} ;(b) à 150 °C ;(c) à 250 °C ; (d) Circuit équivalent

Les résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique de l'alliage Al-5% mass en Mg pour les trois températures de vieillissement, sont rassemblés dans le tableau (III.14). Où on note une diminution de la valeur de l'exposant « a » et une dégradation de la résistance de transfert de charge ; accompagnée d'une augmentation de la valeur de la capacité. Ces résultats constituent des signes indicatifs sur l'augmentation de la surface d'activité dans la couche d'oxyde de l'alliage.

Tableau III.14. Résultats d'ajustement des paramètres de l'impédance électrochimique (alliage Al-5%mass. Mg)

| Traitement | Re [Ohm] | Q_{dc} [$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] | a | R_{tc} [KOhm] | W [$\text{ohm} \cdot \text{s}^{1/2}$] |
|-----------------------|-------------|---|-------|--------------------|--|
| T _{ambiante} | 11.24 | 06.37 | 0.894 | 19.080 | 552.0 |
| T à 150°C | 12.23 | 28.05 | 0.809 | 09.893 | 995.5 |
| T à 250°C | 14.46 | 26.66 | 0.846 | 14.605 | 132.7 |

Enfin, Les résultats des tests de l'impédance électrochimique sur l'alliage Al-5%mass. Mg, permettent d'en déduire que le comportement de la surface de cet alliage est presque le même avec tous les traitements de vieillissement effectués, cela peut être expliqué par le phénomène de la précipitation qui demeure moins important par rapport à l'alliage Al-10%masse Mg. Ce qui corrobore les résultats de la polarisation.

III. 3.2. Caractérisation micrographique après le test de corrosion

La visualisation des échantillons d'alliage « aluminium-magnésium » vieillis à température ambiante (pour les deux teneurs considérées 5% et 10%) après test de corrosion est montrée sur les figures III.27 (a, b, c, d), où les figures (a et c) illustrent la microstructure des échantillons, tandis que les figures (b et d) représentent ses compositions chimiques par l'EDS. Cette visualisation permet de noter les observations suivantes :

- L'existence d'une couche d'oxyde dans des zones (les piqûres) et l'absence de cette couche dans d'autres zones ;
- Une accumulation des pustules blanches suite à la déposition de l'hydroxyde d'aluminium sur les piqûres ;
- L'existence des piqûres sans hydroxyde de formes irrégulières, et de tailles différentes ce qui nous informe que l'amorçage n'a pas démarré en même temps [53] ;

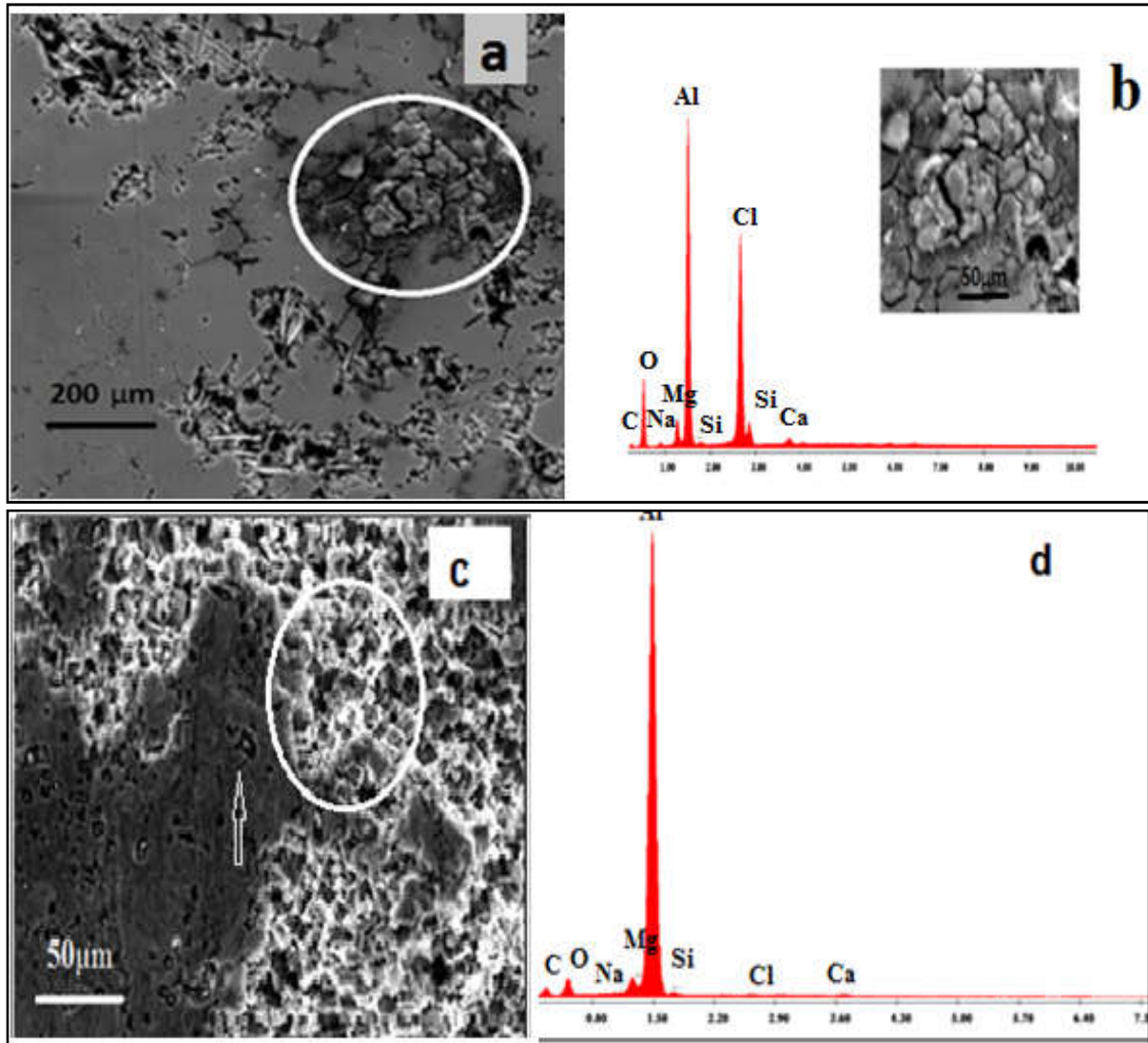


Figure III.27. Visualisation des échantillons vieillis à T_{ambiante} après test de corrosion: (a et b) microstructure et EDS de l'alliage Al-10% mass. Mg -(c et d) microstructure et EDS de l'alliage Al-5% mass. Mg

Par ailleurs, les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature, où la corrosion localisée a été confirmée par plusieurs auteurs, à titre d'exemple on peut citer les travaux de L. Vraslovic et al [54] et K. Jafarzadeh et al [55] portés sur un alliage 5083.

Aussi, la micrographie de l'alliage Al-10% mass. Mg indique l'existence des petits cristaux claires en forme d'aiguilles ou de disques dans certaines zones, ces cristaux peuvent être des cristaux de NaCl [56]. Toutefois d'autres zones apparaissent sombres (noir) riches en oxygène et en carbone se sont des pores.

Les résultats de l'analyse quantitative (EDS) de deux micrographies (figure III.27 b, d), sont résumés dans le tableau (III.15), où on peut constater l'existence d'une zone riche en silicium avec une importante intensité de chlore dans le cas de l'alliage Al-10% mass. Mg. D'après la littérature [57] on note encore que l'activité du Silicium est généralement nulle, ce qui peut provoquer le dépôt des oxydes de silicium sur certaines zones, et par conséquent justifier l'existence de l'oxygène sur le spectre d'analyse EDS.

Cependant on prévoit, que la zone explorée, est une zone proche d'une particule intermétallique (Mg Si). Ce type de particules est caractérisé par un potentiel de corrosion inférieur à celui de la matrice d'aluminium, donc elle se comporte comme une particule anodique, et joue un rôle très important dans la corrosion localisée.

On note également, une grande dissolution du Magnésium (Mg), qui indique l'apparition d'une corrosion sélective, d'où une zone pauvre en Mg et riche en Si. Ce résultat est en bon accord avec celui reporté dans la référence [58].

Tableau III.15. Composition chimique d'une zone de l'échantillon des alliages après le test de corrosion

| l'alliage Al-10% mass. Mg vieilli à T_{ambiante} | | | | | | | | |
|---|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|
| élément | C | O | Mg | Al | Si | Cl | Ca | |
| Wt% | 6.35 | 21.68 | 2.71 | 34.27 | 0.37 | 33.10 | 1.51 | |
| l'alliage Al-5% mass. Mg vieilli à T_{ambiante} | | | | | | | | |
| élément | C | O | Na | Mg | Al | Si | Cl | Ca |
| Wt% | 7.78 | 16.19 | 0.36 | 2.66 | 71.28 | 0.96 | 0.29 | 0.47 |

D'autre part, la microstructure de l'alliage Al-5 % mass. Mg vieilli à température ambiante indique l'existence des petites zones claires entourées du noir, ce sont peut-être des particules riches en fer, caractérisées par un potentiel plus noble que la matrice d'aluminium (particules cathodiques), ce qui engendre la formation des microcellules provoquant une corrosion localisée tout autour de la particule [58,59].

Enfin, et d'après ces résultats de visualisation micrographique des échantillons après corrosion, on peut conclure que les particules (particules riches en Si anodiques et d'autres riches en Fe cathodiques) observées précédemment sur les figures (III.3) et (III.5), pour les deux types d'alliage d'aluminium étudiés (de teneurs 5% et 10% Mg) ont contribué à:

- La formation des microcellules et d'une corrosion localisée, suite à leur potentiel électrochimique qui est différent de la matrice d'aluminium [60-31] ;

▪ L'attaque de la surface par des piqûres, suite à un film d'oxyde (riche en Si et en Fe) mince où inexistant [61].

Comme on peut aussi attribuer la corrosion localisée dans ce cas du traitement de vieillissement (à T_{ambient}) par la porosité de la surface de l'alliage, qui peut être le siège d'une attaque localisée[62], et des zones d'amorçages [36] ce qui a conduit à une mauvaise résistance à la corrosion de cet alliage.

Par ailleurs, les résultats de la microstructure et de l'analyse par EDS des différents échantillons de l'alliage « aluminium- magnésium » (vieillis à différentes températures) après le test de corrosion, pour les deux types d'alliage : Al-10% mass. Mg et Al-5% mass. Mg sont représentés sur les figures (III.28) et (III.29) respectivement. Ces figures correspondant aux échantillons vieillis à des températures supérieures à la température ambiante permettent de noter les observations suivantes :

- Une corrosion localisée dans certaines zones de la matrice (absence dans d'autres zones), où les zones corrodées sont couvert d'une couche grise d'oxyde ;
- Des piqûres de morphologies irrégulières, différentes d'un traitement à l'autre, et dépendantes des précipités qui existent ;

Dans le cas de l'alliage Al-10% mass. Mg, la corrosion localisée, est produite sur les joints de grains (corrosion inter granulaires), elle est plus apparente sur les zones dénudée des précipités et au centre du grain ; donc on peut dire que les traitements de vieillissement ont provoqué la précipitation de la phase β (Al_3Mg_2) dans les différents stades. Cette phase anodique est plus active que la matrice. Car le vieillissement à la température 150 °C a permis la germination de cette phase semi cohérente à un stade instable sur les défauts qui existent au centre du grain (les rosettes). Comme le montrent les figures (III.28. a, b).

Néanmoins, il faut préciser que la semi cohérence exige l'existence des dislocations d'accommodation, et constitue un autre facteur important qui favorise aussi la corrosion localisé [63]. En outre, la corrosion pourrait se développer le long des joints de grains préférentiellement dans le grain de population relativement élevée présentant des défauts cristallographiques [64,65]. D'après la littérature [24], on peut dire que l'augmentation de la température du traitement de vieillissement augmente la susceptibilité de l'alliage à la corrosion, cette constatation est confirmée par la microstructure indiquée sur les figures (III.28.a, b, c, d), où on enregistre une haute activité observée sur les courbes du test de la corrosion, en augmentant la température du traitement de vieillissement. Car la figure (III.28.e) correspondant à la plus haute température du traitement de vieillissement (300°C) révèle une corrosion plus localisée sur les joints de grains.

Enfin on peut en déduire que :

- Le phénomène de coalescence, permet aux précipités de perdre toutes leurs cohérences avec la matrice solide, ce qui engendre une diminution de la densité des dislocations, et des interphases entre le précipité et la matrice, et conduit par conséquent à une certaine amélioration de la résistance à la corrosion ;
- Aussi la différence de potentiel entre ces zones et le grain peut expliquer la grande dissolution au niveau des zones dénudée des précipités PFZs [66].

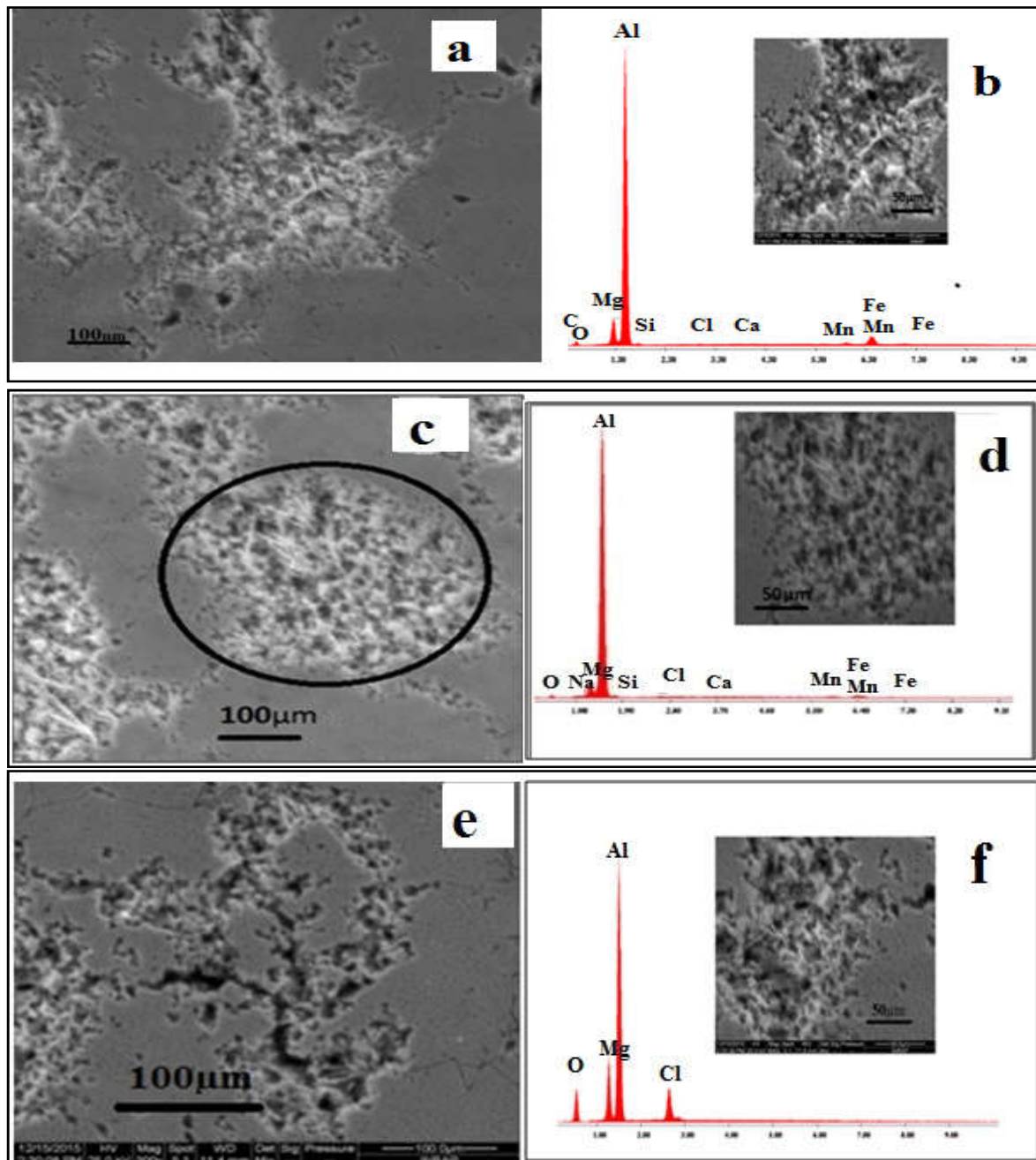


Figure III.28. Microstructure et analyse par EDS d'une zone de l'alliage Al-10% mass. Mg après le test de corrosion : (a et b) vieilli à 150 °C – (c et d) vieilli à 250 °C (e et f) vieilli à 300°C.

Le tableau (III.16) résume les résultats des analyses quantitatives de la surface (EDS) des différents traitements de vieillissement de l'alliage Al-10% mass. Mg montrées sur les figures (III.28b, d, f), il indique la composition chimique des échantillons investigués.

Tableau III.16. Composition chimique d'une zone de l'échantillon de l'alliage Al-10% mass. Mg après le test de corrosion

| Alliage Al-10% mass. Mg vieilli à 150 °C | | | | | | | | | |
|--|------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|-------|
| Elément | C | O | Mg | Al | Si | Cl | Ca | Mn | Fe |
| Wt% | 2.09 | 2.68 | 6.19 | 71.17 | 0.85 | 0.24 | 0.56 | 3.05 | 15.85 |
| Alliage Al-10% mass. Mg vieilli à 250 °C | | | | | | | | | |
| Elément | | O | Mg | Al | Si | Cl | Na | Mn | Fe |
| Wt% | | 1.97 | 4.75 | 83.76 | 1.26 | 0.52 | 0.67 | 1.62 | 5.45 |
| Alliage Al-10% mass. Mg vieilli à 300 °C | | | | | | | | | |
| Elément | | O | Mg | Al | | Cl | | | |
| Wt% | | 16.19 | 11.35 | 59.52 | | 12.94 | | | |

D'autre part, et d'après la microstructure de l'alliage Al-5% mass. Mg illustrée sur la figure (III.29), on note l'existence des joints de grains non corrodés, car le phénomène de corrosion se produit beaucoup plus au centre du grain que sur le joint de grain. Cela peut être expliqué par les différentes orientations des grains déjà montrées sur la figure (III.7), qui engendrent des différentes désorientations, où on trouve des joints de grains de faible angle (des faibles orientations) qui empêchent la précipitation de la phase β . Ce résultat a été mentionné dans plusieurs études [23,25]. On note également que la précipitation est de faible quantité puisque la teneur en magnésium est insuffisante, comme le montre le tableau (III.17) qui résume la composition chimique d'un échantillon de l'alliage Al-5% mass. Mg après le test de corrosion.

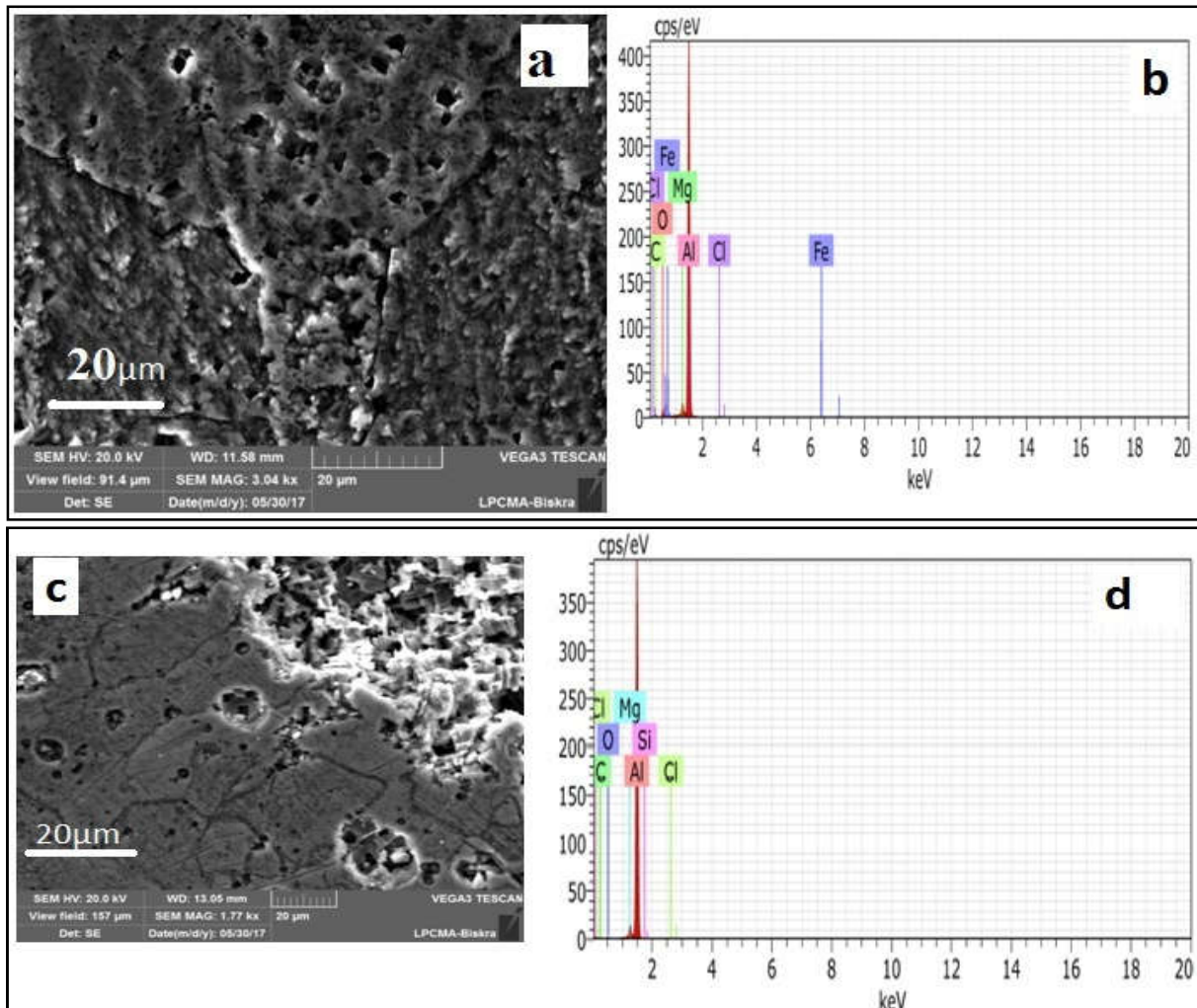


Figure III.29. Microstructure et analyse par EDS d’une zone de l’alliage Al-5% mass. Mg après le test de corrosion : (a et b) vieilli à 150 °C – (c et d) vieilli à 250°C

Tableau III.17. Composition chimique d’une zone d’un échantillon de l’alliage Al-5% mass. Mg après le test de corrosion

| Alliage Al-5% mass. Mg vieilli à 150 °C | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------|------|------|
| élément | Al | C | O | Mg | Fe | Cl |
| Wt% | 70.33 | 14.87 | 10.40 | 2.54 | 0.63 | 1.24 |
| Alliage Al-5% mass. Mg vieilli à 250 °C | | | | | | |
| élément | Al | C | Mg | O | Si | Cl |
| Wt% | 90.58 | 3.98 | 3.27 | 1.03 | 0.12 | 1.01 |

III.3.3 Caractérisation par diffraction X

La figure (III.30) représente les résultats de l’analyse par diffraction X, des différents échantillons de l’alliage Al-10%mass. Mg (vieillis à différentes températures) après le test de corrosion. Les spectres obtenus indiquent un pic correspondant à la couche d’oxyde(002), ce

pic est inexistant dans le cas du traitement de vieillissement à 150°C, cela permet d'en déduire que cette couche est complètement brisée.

La comparaison entre les spectres de l'alliage Al-10% mass. Mg avant et après le test de corrosion est illustrée sur la figure (III.31), où on peut constater l'absence des pics de la précipitation, une diminution dans les intensités des pics, avec un déplacement dans leurs positions vers les faibles angles. Ce déplacement augmente avec les traitements de vieillissement, comme le montre le tableau (III.18). Donc on peut justifier cette constatation par une corrosion galvanique qui peut avoir lieu entre les précipités et la matrice, provoquant ainsi des piqûres profondes.

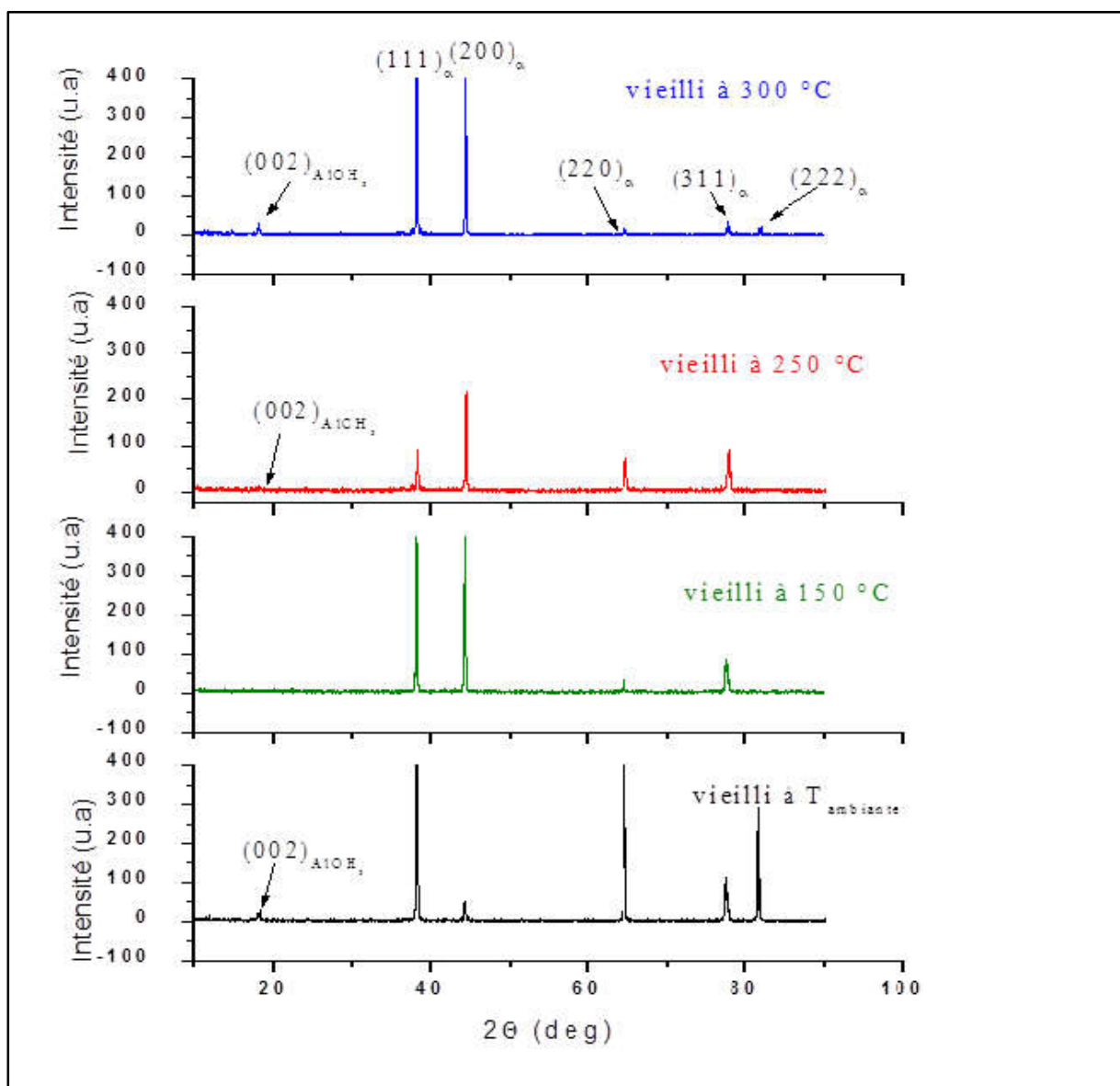


Figure III.30. Diffraction des RX de l'alliage Al-10% mass. Mg après le test de corrosion.

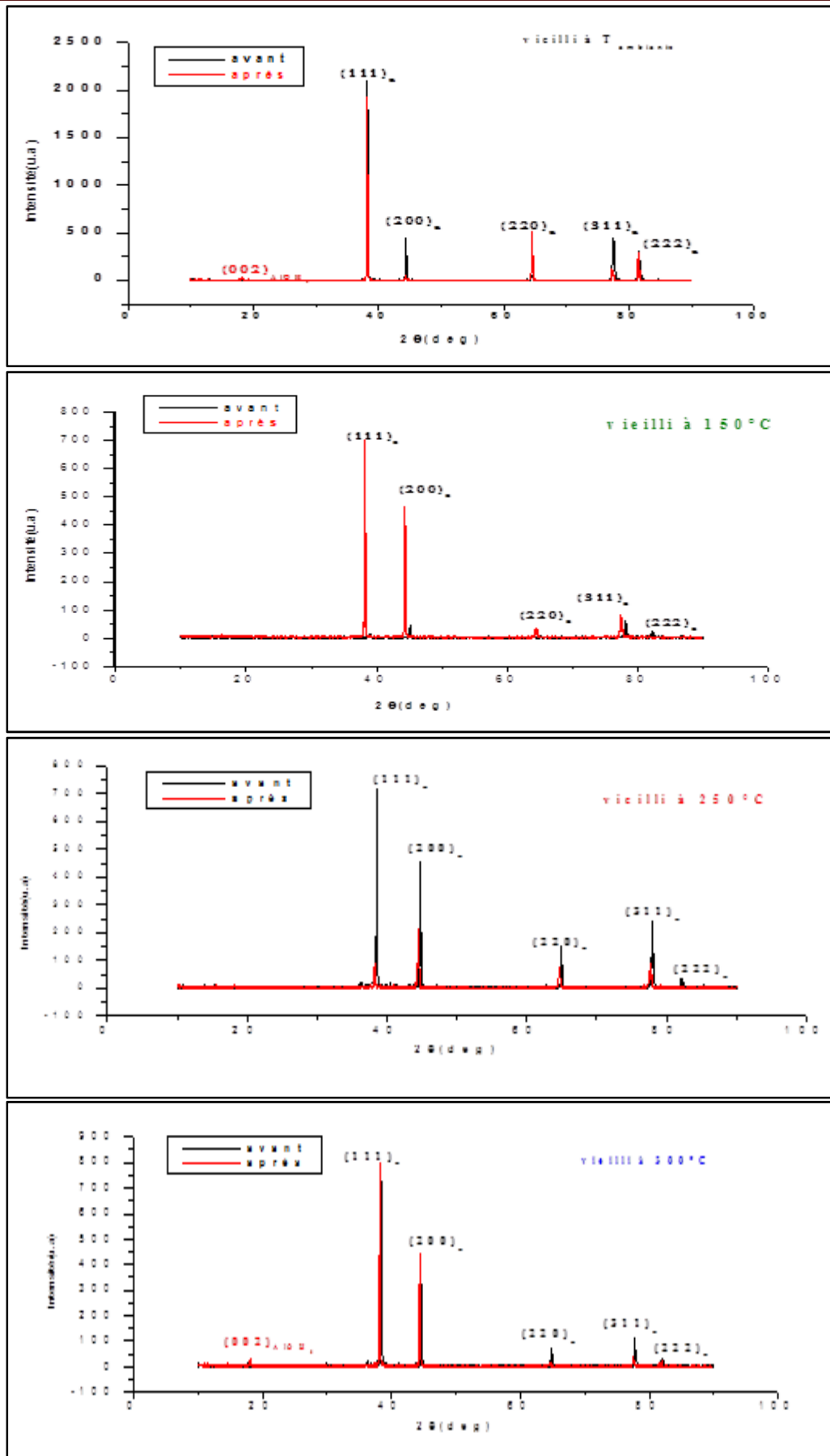


Figure III.31. Comparaison entre les spectres de diffraction X de l'alliage Al-10% mass. Mg avant et après le test de corrosion.

Les différentes Positions des plans de diffraction de la matrice Al-10% mass. Mg avant et après le test de corrosion (vieilli à différents températures) sont résumées dans le tableau(III.18) suivant :

Tableau III.18. Positions des plans de diffraction de la matrice Al-10% mass. Mg avant et après le test de corrosion

| (hkl) | (111) | (200) | (220) | (311) | (222) |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T_{ambiante} | | | | | |
| avant | 38.2322 | 44.3781 | 64.4711 | 77.5025 | 81.6030 |
| après | 38.2003 | 44.3080 | 64.4851 | 77.2736 | 81.4625 |
| 150 °C/24h | | | | | |
| avant | 38.9623 | 45.0778 | / | 78.1051 | 82.2923 |
| après | 38.1441 | 44.3031 | 64.3245 | 77.2910 | / |
| 250°C/24h | | | | | |
| avant | 38.5531 | 44.7536 | 64.9543 | 77.9540 | 82.1037 |
| après | 38.2678 | 44.4833 | 64.6770 | 77.7057 | |
| 300 °C/24h | | | | | |
| avant | 38.4359 | 44.6179 | 64.7833 | 77.7591 | 81.9204 |
| après | 38.2093 | 44.3885 | 64.5662 | 77.5213 | 81.6906 |

De même, la figure (III.32) présente les résultats de diffraction des rayons X de l'alliage Al-5% mass. Mg (vieilli à différentes températures). Les spectres obtenus indiquent uniquement les pics de la matrice, qui sont presque sur les mêmes positions que celles notées avant le test de corrosion comme montré sur la figure(III.33) et le tableau (III.19), donc on constate que les piqûres sont moins importantes que dans le cas de l'alliage Al-10% mass. Mg.

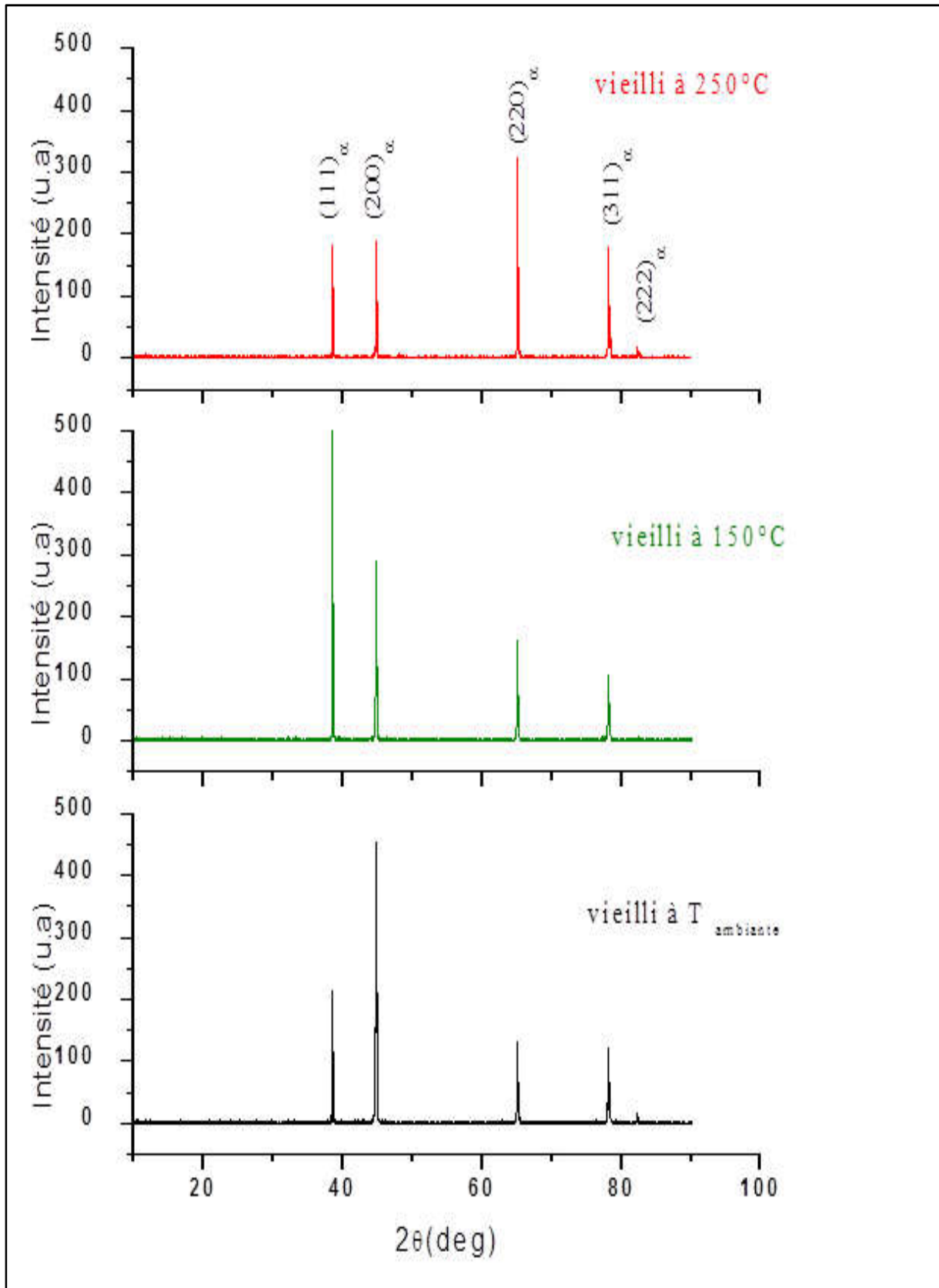


Figure III.32. Diffraction des RX de l'alliage Al-5%mass. Mg après le test de corrosion

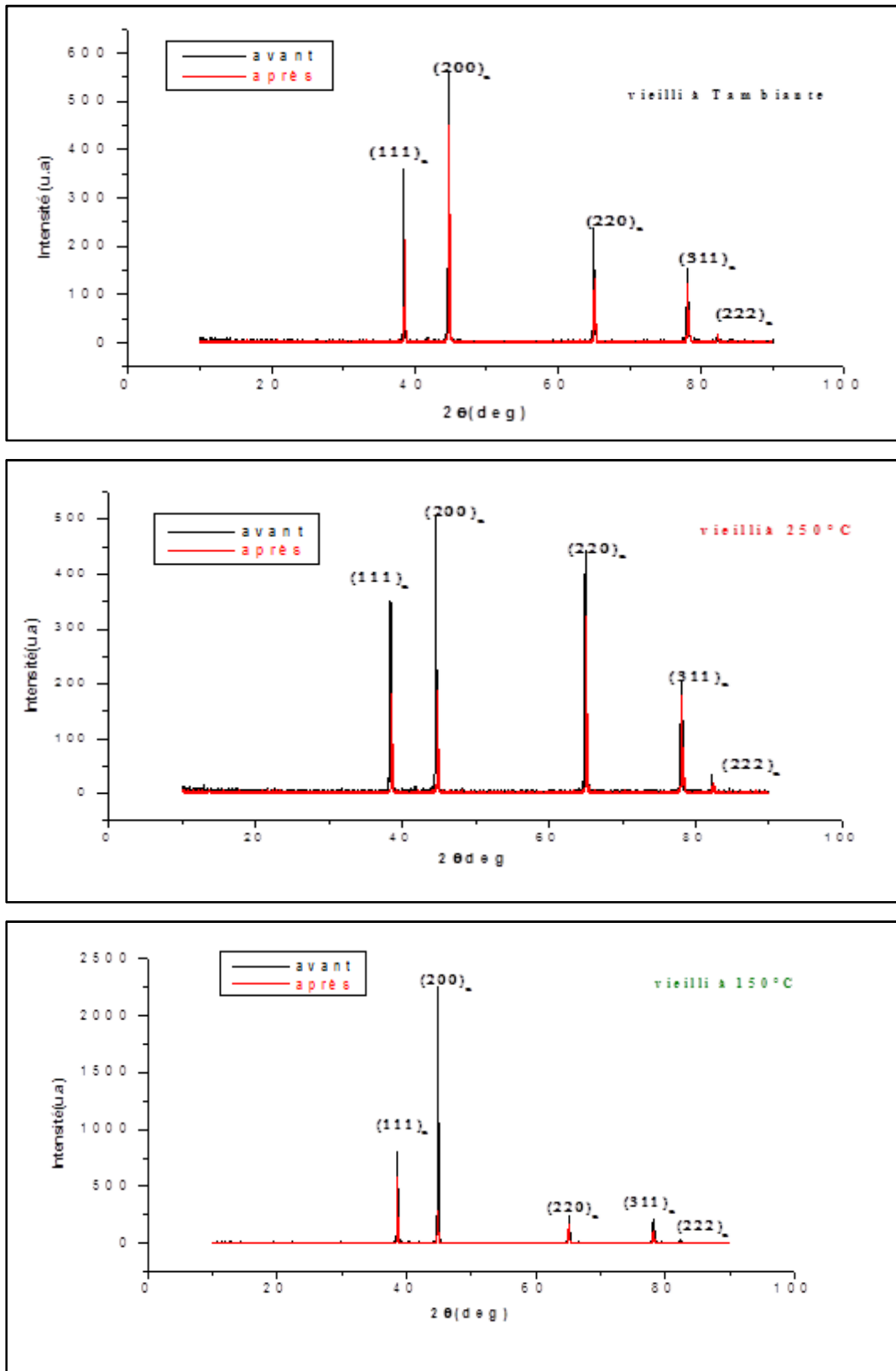


Figure III.33. Comparaison entre les spectres de diffraction X de l'alliage Al-5% mass. Mg avant et après le test de corrosion.

Egalement ; les différentes Positions des plans de diffraction de la matrice Al-5 % mass. Mg avant et après le test de corrosion (vieilli à différents températures) sont résumées dans le tableau (III.19) suivant :

Tableau III.19. Positions des plans de diffractions de l'alliage Al-5% mass. Mg avant et après le test de corrosion

| (hkl) | (111) | (200) | (220) | (311) | (222) |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| T_{ambiante} | | | | | |
| Avant | 38.4449 | 44.6634 | 64.9527 | 78.005 | 82.3485 |
| après | 38.4802 | 44.6795 | 65.055 | 78.0105 | 82.3816 |
| 150 °C/24h | | | | | |
| Avant | 38.5880 | 44.8082 | 65.0876 | 78.1368 | 82.3902 |
| Après | 38.6055 | 44.8019 | 65.0760 | 78.1292 | / |
| 250 °C/24h | | | | | |
| Avant | 38.4161 | 44.6345 | 64.9430 | 78.0095 | 82.1772 |
| Après | 38.6112 | 44.6741 | 65.0996 | 78.0539 | 82.2021 |

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**CHAPITRE III**

- [1] A. Kelly et R. B. Nickolson, progress in Materials science, et B.Chalmers, Division of Engineering and Applied physics, Harvard University Cambridge, Mass.U.S.A, p.209, (1966).
- [2] R. Nozato, S. Ishihara, Calorimetric study of precipitation process in Al–Mg alloys, Trans. Jpn. Inst. Metals 21 (1980) 580.
- [3] D. Hamana, V. L. Avanesov, A.F. Sirenko, Scripta Metall, Mater, 24,p2013,(1990).
- [4] S. Nebti, D. Hamana, G. Cizeron, Calorimetric study of pre-precipitation and precipitation in Al-Mg alloy, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 3381.
- [5] M.J. Starink, A.M. Zahra, β' and β precipitation in an Al–Mg alloy studied by DSC and TEM Acta Mater. 46 (10) (1998) 701.
- [6] L.I. Kaigorodova, Phy. Metals Metall. 78(5) (1994) 490.
- [7] T. Sato, A. Kamio, Mater. High resolution electron microscopy of phase decomposition microstructures in aluminium-based alloys, Sci. Engg. A. 146 (1991) 161.
- [8] S. Nebti, Comportement au vieillissement des alliages du système Al-Mg, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Constantine, Algérie (1995).
- [9] D.Hamana, S.Nebti, M.Boucheur, Z.Metallkd. On the origine of the heterogeneous precipitation and dissolution in Al-Mg alloys,87, 135 (1996).
- [10] D.R. Salinas, S.G. Garcia and J.B. Bessone. Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al–Zn, J.of Appl.Electrochem.29.(1999)1063.
- [11] H.A. ElShayed, F.M. Abd El Wahab, S. Zein El Abedin, J. of Appli.Electrochem.29 :601 609,1999.
- [12] F. Serradj, Etude calorimétrique et structurale des alliages Al-Mg-Si, Mémoire de Magister,Univ. Constantine.2005.
- [13] M. Bernole, thèse de doctorat, Université de Rouen,France,(1974).
- [14] M..Bernole, J.Raynal, R.Graie, , J.de Microscopie.p.831,(1990).
- [15] G. Itoh, B. Cottureau, M. Kanno, Mater. Trans. JIM 31 (1990) 1041.

- [16] D. Hamana, M. Boucheur, M. Betrouche, A. Derafa, N.Ya. Rokhmanov, Comparative Study of Formation and Transformation of Transition Phases in Al-12 wt% Mg Alloy, *J. Alloys Comp.* 320 (2001) 93.
- [17] J.L. Searles, P.I. Gouma, R.G. Buchheit, Stress corrosion cracking of sensitized AA5083 (Al-4.5Mg-1.0Mn) *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001).
- [18] P. van Mourik, N.M. Maaswinkel, T.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer, Precipitation in liquid-quenched Al-Mg alloys; a study using X-ray diffraction line shift and line broadening *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3779.
- [19] L.I. Kaigorodova, The effect of grain-boundary structure formation on β -precipitation in aged Al-Mg alloys, *Mater. Sci. Forum* 294–296 (1999) 477.
- [20] D.Hamana, L. Baziz, M. Boucheur, Kinetics and mechanism of formation and transformation of metastable β' phase in Al-Mg alloys *Materials Chemistry and Physics* 84:112-119,2004.
- [21] H. Yukawa, Y. Murata, M. Morinaga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, Heterogeneous distributions of Magnesium atoms near the precipitate in Al-Mg based alloys *Acta Metall. Mater* 43(2) (1995) 681.
- [22] X.Y. Liu, Z. P. Wang, B. G. Fu, L. Long, X. L. Zhang, H. X. Cui, Effects of Mg content on the mechanical properties and corrosion resistance of Al–Cu–Mg–Ag alloy *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 209-215.
- [23] L. Tan, T.R. Allen, Effect of thermo mechanical treatment on the corrosion of AA5083, *Corros. Sci.* 52 (2010): p. 548-554.
- [24] R. Zhang, S.P. Knight, R.L. Holtz, R. Goswami, C.H.J. Davies, and N. Birbilis, A Survey of Sensitization in 5xxx Series Aluminum Alloys. In *Corrosion -Houston Tx-* September 2015.
- [25] Y. Zhao, M.N. Polyakov, M. Mecklenburg, M. E. Kassner and A. M. Hodge, The role of grain boundary plane orientation in the β phase precipitation of an Al–Mg alloy *Scripta Materialia* 89 (2014) 49–52.
- [26] J. Yan, N. M. Heckman, L. Velasco, A. M. Hodge, Improve sensitization and corrosion resistance of an Al-Mg alloy by optimization of grain boundaries. *Scientific Reports* 6, Article number: 26870 (2016).
- [27] N. Cherifi. Thèse de Doctorat en Science; Effet du soudage par TIG sur l'aluminium industriel 1050A. Université de Biskra. 2015.
- [28] M. Bournane, M. Nedjar and A.F. Sirenko, precipitation in solid solutions of Al-Mg, *Scripta Materialia*, Vol.40, No. 3, pp. 375–382, 1999.

- [29] Y. Souilah, A. Boutouta, S. Boukhessaim, H. Bedboudi, A. Bourbiaand, M. Draissia, Phys. Correlation of hardness and corrosion characteristics with crystalline structures of Al–Mg Alloys, *Scr.* 88 (2013) 065601 (8pp).
- [30] S. Khireche, D. Boughrara, A. Kadri, L. Hamadou, N. Benbrahim: Corrosion mechanism of Al, Al–Zn and Al–Zn–Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution, *Corrosion Science*, Vol. 87,2014, p.504–516.
- [31] C. Vargel: *Corrosion of Aluminium*, eighth ed., Elsevier, Amsterdam, 2004
- [32] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, *Corros. Sci.* 35 (1993) 57–62.
- [33] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, *Corros. Sci.* 33 (1992) 1885–1897.
- [34] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel, *Corros. Sci.* 36 (1994)525–538.
- [35] O. Jilani, N. Njah, P. Ponthiaux, Transition from intergranular to pitting corrosion in fine grained aluminum processed by equal channel angular pressing, *Corrosion Science* 87 (2014) 259–264,
- [36] N. Zazi, Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium-Magnésium, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-ouzou, Algérie 2011.
- [37] S. Tierce, Etude de la corrosion des alliages d'aluminium brasés constituant les échangeurs thermiques utilisés dans les véhicules automobiles, thèse de Doctorat, Toulouse, France, 2006. p 102.
- [38] V. Guillaumin, G. Mankowski: *Corrosion Science*. Corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 T351 dans les milieux chlorés, Vol. 41,1999, P. 421-438,
- [39] O. Lunder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu, The Role of Mg₁₇Al₁₂ Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91, *Corrosion* 45 (1989) 741.
- [40] W.J.Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu *Corrosion journal of science*, Vol.76,2013,p.119128.
- [41] M. Trueba, S.P. Trasatti, Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 523–533.
- [42] C. Casenave. Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatisés. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, (2004).

- [43] L. Mouri, I. Mabile, C. Fiaud, J. Amouroux. Improvement of the corrosion resistance of a low carbon steel using a two step plasma treatment. *Corrosion Science* 44, 2002, 2089-2099].
- [44] J. Wanga, D. Li, X. Yuc, X. Jing, M. Zhanga, Z. Jiangb, Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance *Journal of Alloys and Compounds* 494 (2010) 271–274.
- [45] O. Belahssen, A. Chala, H. Ben Temam and S. Benramache: Corrosion and wear resistance of 32CrMoV13 steel nitrided by plasma *Royal Society of Chemistry RSC Advances*, Vol. 4, 2014, No. 98, p. 52951-52958.
- [46] O. Belahssen, Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés, Thèse de Doctorat en Science. Université de Biskra ,(2013).
- [47] J. H. W de Wit, H. J. W. Lenderink, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium. *Electrochimica Acta*, 1996, vol 41, Issues 7-8, p. 1111-1119.
- [48] F. Bellenger, Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon(2002).
- [49] J. Liao, M. Hotta, Corrosion products of field-exposed Mg-Al series magnesium alloys *Corrosion Science* 112 (2016) 276–288.
- [50] G. A. M. El-Hafez, N.H. Helal, M. M. El-Rabee, and W. A. Badawy, Effect of aluminum content on the corrosion behavior of Mg-Al alloys in aqueous solutions of different pH, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, 2010, p. 6651–6658.
- [51] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. Thèse de Docteur en Sciences l'Université Paris Est – Créteil (2010).
- [52] J.R. Macdon (Ed), Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady state AC response of solid and liquid electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 223(1987).
- [53] L. YAHIA. Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage. Thèse de Doctorat en Science. Univ constantine1(2013).
- [54] L. Vraslović, M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić The effect of electrolyte flow rate and temperature on corrosion and protection of Al-Mg alloy by Catechin (2005) *J appl. Electrochem* 35:1059,2005.

- [55] K. Jafarzadeh K, Shahrabi T, Oskouei, Novel approach using EIS to study accelerated pitting corrosion of AA5083-H321 aluminium-magnesium alloy in NaCl solution J. Appl Electrochem, 2009.
- [56] B. Lefèvre, Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Thèse de Doctorat, Univ Paris VI.2004.
- [57] K. Mizuno, A. Nylund, I. Olefjord, Surface reactions during pickling of an aluminium–magnesium–silicon alloy in phosphoric acid, Corros. Sci. Vol. 43, 2001, p. 381–396.
- [58] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamakaa, M.G.S. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, Electrochimica Acta 52 (2007) 7651–7659.
- [59] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, Corros. Sci. 41 (1999) 1743.
- [60] L. Din-Stirbu, Comportement à la corrosion des alliages d’aluminium utilisés dans l’industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thesise de Doctorat, Romania, Lyon-France 2005.
- [61] J.R. Davis: Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1999.
- [62] H. Sun, L. Liu, Y. Li, L. Ma, Y. Yan, The performance of Al–Zn–In–Mg–Ti sacrificial anode in simulated Corros. Sci. 77 (2013) 77.
- [63] D. Song, A.-B. Ma, J.-H. Jiang, Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial Pure Al fabricated by ECAP, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009) 1065–1070.
- [64] X. Zhou, C. Luo, Y. Ma, T. Hashimoto, G.E. Thompson, A.E. Hughes, P. Skeldon, Grain-stored energy and the propagation of intergranular corrosion in AA2xxx aluminium alloys, Surf. Interface Anal. 45 (2013) 1543–1547.
- [65] X. Zhang, X. Zhou , T. Hashimoto, B. Liu, Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting Volume130, August2017,Pages230-236.
- [66] T. Minoda, H. Yoshida, Effect of grain boundary characteristics on intergranular corrosion resistance of 6061 aluminum alloy extrusion, Metallurgical and materials transactions A. Vol. 33, 2002, p. 2891.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consiste à investiguer la décomposition de la solution solide « Aluminium-Magnésium » et examiner son comportement vis à vis au phénomène de corrosion électrochimique dans une solution aqueuse NaCl 3.5% en poids. Pour cela deux alliages de teneurs différentes (Al-10 % mass. Mg et Al-5 % mass. Mg) ont été traités thermiquement. Les résultats obtenus sont énumérés comme suit :

- ☞ Le traitement d'homogénéisation à 430 °C pendant 17 heures n'a pas permis la disparition des pores et des particules qui peuvent être intermétalliques existant dans la matrice de l'alliage « aluminium-magnésium ». Car les résultats de visualisation par MEB avec l'EDS ont bien confirmés l'existence de ces particules intermétalliques dispersées dans la matrice de deux alliages. Ces dernières forment des couples galvaniques, et des sites de la corrosion localisée.
- ☞ Le traitement thermique de vieillissement, conduit à la décomposition des alliages considérés, et ce selon la température adoptée. Les résultats d'analyse par : MEB ; EDS DRX, et micro dureté de Vickers, ont indiqué l'existence d'une deuxième phase dans la matrice d'aluminium à des différents stades pour l'alliage Al-10% mass. Mg. cependant pour l'alliage Al-5% mass. Mg cette deuxième phase n'a pas bien été identifiée, à cause de la porosité ou peut être de la faible teneur en magnésium.
- ☞ La décomposition de la solution solide sursaturée des alliages : Al-10% mass. Mg et Al-5% mass. Mg, n'a pas bien amélioré la résistance à la corrosion. Les tests de la polarisation ont informé sur une activité qui augmente avec la température du vieillissement.
- ☞ La densité du courant de corrosion devient très sévère avec le traitement de vieillissement, cela revient à la rupture du film d'oxyde d'une part et à la formation des piqûres de différentes formes suivant les différentes intermétalliques et précipités en présence d'autre part.
- ☞ Les potentiels de corrosion deviennent plus nobles, avec la précipitation. toutefois dans le cas du vieillissement à 300 °C de l'alliage Al-10% mass. Mg, on constate que le potentiel de corrosion devient moins noble et prend des valeurs plus négatives en comparaison avec celui du vieillissement à la température ambiante.

- ☞ L'apparition d'un palier de passivation avec le traitement de vieillissement à la température ambiante et à la température 300 °C, met en évidence les potentiels de piqûres, et informe sur une passivation défectueuse.
- ☞ Le traitement de vieillissement à la température 300 °C produit une coalescence des précipités et donne une amélioration de l'alliage Al-10% mass. Mg vis-à-vis le phénomène de corrosion.
- ☞ La précipitation de la deuxième phase, rend le potentiel de piqûre très proche du potentiel de corrosion.
- ☞ L'augmentation de la teneur de magnésium dans la matrice d'aluminium, conduit à un potentiel de corrosion de l'alliage moins noble, mais avec des fortes densités du courant de corrosion.
- ☞ Les résultats de l'impédance électrochimique montrent que la surface de chaque échantillon se comporte différemment des autres, suivant le traitement thermique de vieillissement appliqué, et la teneur du magnésium dans la matrice d'aluminium.
- ☞ L'alliage Al-10% mass. Mg (à différents traitements de vieillissement) présente divers comportements de la couche d'oxyde. Dont on constate que le vieillissement à la température ambiante présente une bonne résistance et stabilité du film d'oxyde, avec l'apparition d'un phénomène de diffusion aux basses fréquences. Même comportement a été enregistré avec le traitement de vieillissement à la température 300 °C, mais avec une résistance moins importante.
- ☞ L'apparition des phénomènes d'adsorptions et d'autres phénomènes de transfert de masse dans le cas des deux traitements de vieillissements à la température 250 °C et à 150 °C respectivement.
- ☞ Les résultats de l'impédance électrochimique, dans le cas de l'alliage Al-5% mass. Mg montrent un comportement identique pour tous les traitements thermiques de vieillissement, avec l'apparition d'un phénomène de diffusion aux basses fréquences.
- ☞ Une importante résistance et stabilité de la couche d'oxyde, même avec l'augmentation de la température de vieillissement.
- ☞ La microstructure donnée par le MEB montre bien qu'il s'agit toujours d'une corrosion localisée autour des précipités intermétalliques, qui se développe ensuite avec le vieillissement à une corrosion intergranulaire présente beaucoup plus sur les zones dénudées des précipités.

PERSPECTIVES

Pour mieux comprendre le phénomène de la corrosion dans les alliages étudiés, qui lié principalement à la microstructure existante, on peut envisager les perspectives suivantes :

- ☞ Développer cette étude par des tests de la polarisation cyclique, pour bien préciser le potentiel de piquûre ;
- ☞ Approfondir cette recherche, en utilisant d'autres techniques d'identification plus puissantes comme le MET. Afin de déterminer le type et la forme de la corrosion qui aura lieu, avec les différents stades de la précipitation.
- ☞ Utiliser d'autres techniques expérimentales, comme l'émission acoustique et le bruit électrochimique afin de suivre le mode de dégradation.
- ☞ Créer des déformations, suivies par des traitements de restauration et de recristallisation, puis voir le comportement à la corrosion.
- ☞ Etendre l'étude à d'autres alliages Al-Mg.

Annexe.1

Name and formula

| | |
|--------------------|--------------------|
| Reference code: | 00-004-0787 |
| Mineral name: | Aluminum, syn [NR] |
| PDF index name: | Aluminum |
| Empirical formula: | Al |
| Chemical formula: | Al |

Crystallographic parameters

| | |
|--|---------|
| Crystal system: | Cubic |
| Space group: | Fm3m |
| Space group number: | 225 |
| a (Å): | 4,0494 |
| b (Å): | 4,0494 |
| c (Å): | 4,0494 |
| Alpha (°): | 90,0000 |
| Beta (°): | 90,0000 |
| Gamma (°): | 90,0000 |
| Calculated density (g/cm ³): | 2,70 |
| Volume of cell (10 ⁶ pm ³): | 66,40 |
| Z: | 4,00 |
| RIR: | 3,62 |

Subfiles and Quality

| | |
|-----------|---|
| Subfiles: | Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Common Phase Educational pattern Explosive Forensic NBS pattern Pigment/Dye |
| Quality: | Star (S) |

Comments

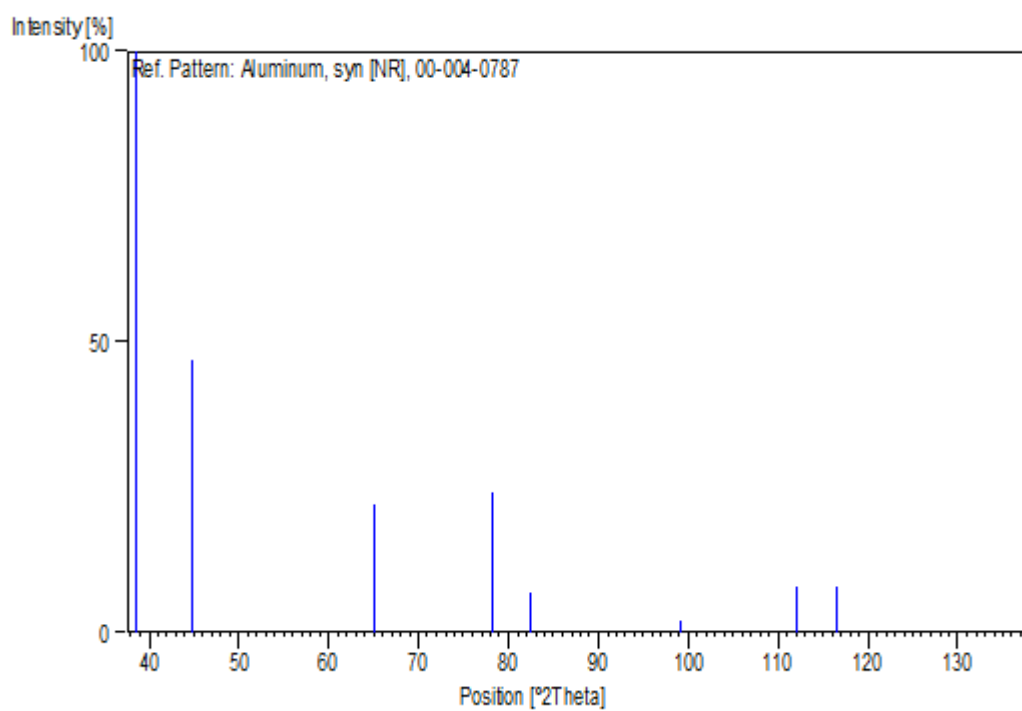
| | |
|---------------------|---|
| Color: | Light gray metallic |
| General comments: | Mineral species of doubtful validity, <i>Am. Mineral.</i> , 65 205 (1980). |
| Sample preparation: | The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA. |
| Analysis: | The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). |
| Temperature: | Pattern taken at 25 C. |

References

Primary reference:

Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 11, (1953)***Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 2,33800 | 38,473 | 100,0 |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 2,02400 | 44,740 | 47,0 |
| 3 | 2 | 2 | 0 | 1,43100 | 65,135 | 22,0 |
| 4 | 3 | 1 | 1 | 1,22100 | 78,230 | 24,0 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 1,16900 | 82,438 | 7,0 |
| 6 | 4 | 0 | 0 | 1,01240 | 99,081 | 2,0 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | 0,92890 | 112,046 | 8,0 |
| 8 | 4 | 2 | 0 | 0,90550 | 116,574 | 8,0 |
| 9 | 4 | 2 | 2 | 0,82660 | 137,463 | 8,0 |

Stick Pattern

Annexe.2

Name and formula

Reference code: 00-029-0048
PDF index name: Aluminum Magnesium
Empirical formula: Al_3Mg_2
Chemical formula: Al_3Mg_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fd3m
Space group number: 227

a (?): 28,2390
b (?): 28,2390
c (?): 28,2390
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,24
Volume of cell (10⁶ pm³): 22518,94
Z: 233,60

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Superconducting Material
Quality: Calculated (C(

Comments

Additional pattern: To replace 18-34 .

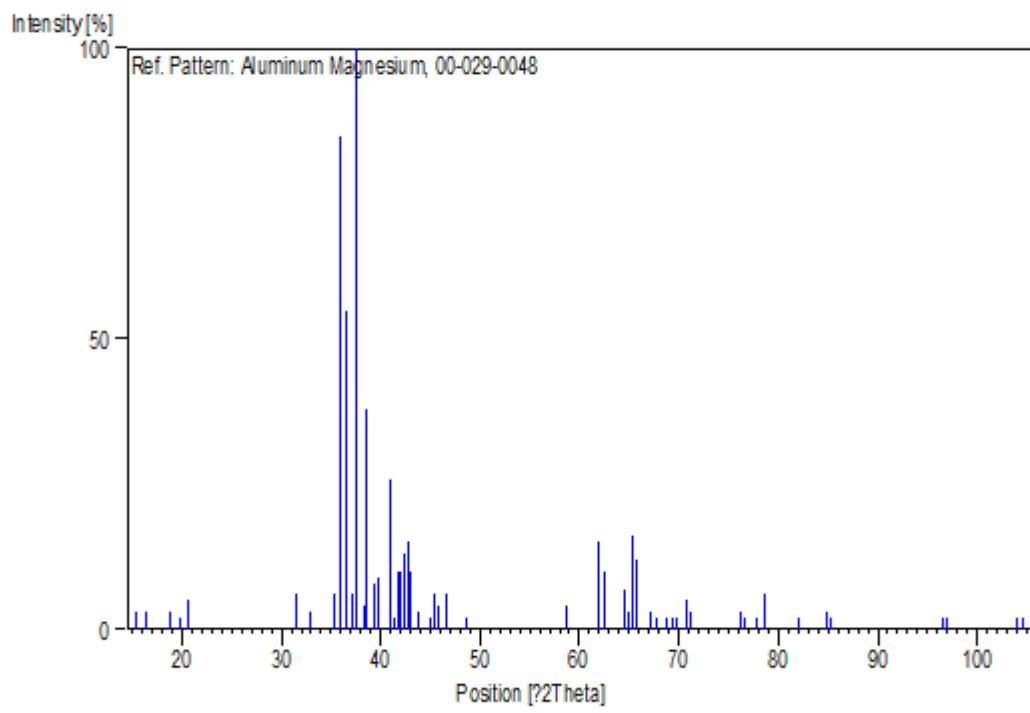
References

Primary reference: Smith, D., Yu, Penn State Univ., University Park, PA, USA ,*ICDD Grant-in-Aid*(1975) ,
Unit cell: Samson, S ,*Acta Crystallogr*(1965) ,401 ,**19** ,.

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I | [%] | |
|-------|---|---------|---|---------|--------------|----|-----|----|
| 3,0 | | 15,360 | | 5,76400 | 2 | 2 | 4 | 1 |
| 3,0 | | 16,296 | | 5,43500 | 1 | 1 | 5 | 2 |
| 3,0 | | 18,842 | | 4,70600 | 2 | 4 | 4 | 3 |
| 2,0 | | 19,869 | | 4,46500 | 0 | 2 | 6 | 4 |
| 5,0 | | 20,610 | | 4,30600 | 3 | 3 | 5 | 5 |
| 6,0 | | 31,498 | | 2,83800 | 1 | 7 | 7 | 6 |
| 3,0 | | 32,940 | | 2,71700 | 2 | 2 | 10 | 7 |
| 6,0 | | 35,222 | | 2,54600 | 1 | 1 | 11 | 8 |
| 85,0 | | 35,951 | | 2,49600 | 0 | 8 | 8 | 9 |
| 55,0 | | 36,527 | | 2,45800 | 2 | 8 | 8 | 10 |
| 6,0 | | 37,105 | | 2,42100 | 0 | 6 | 10 | 11 |
| 100,0 | | 37,523 | | 2,39500 | 3 | 3 | 11 | 12 |
| 4,0 | | 38,218 | | 2,35300 | 0 | 0 | 12 | 13 |
| 38,0 | | 38,628 | | 2,32900 | 1 | 5 | 11 | 14 |
| 8,0 | | 39,312 | | 2,29000 | 2 | 2 | 12 | 15 |
| 9,0 | | 39,710 | | 2,26800 | 3 | 5 | 11 | 16 |
| 26,0 | | 40,894 | | 2,20500 | 2 | 4 | 12 | 17 |
| 2,0 | | 41,404 | | 2,17900 | 2 | 8 | 10 | 18 |
| 10,0 | | 41,806 | | 2,15900 | 1 | 7 | 11 | 19 |
| 10,0 | | 41,928 | | 2,15300 | 6 | 6 | 10 | 20 |
| 13,0 | | 42,423 | | 2,12900 | 4 | 4 | 12 | 21 |
| 15,0 | | 42,803 | | 2,11100 | 1 | 3 | 13 | 22 |
| 10,0 | | 42,931 | | 2,10500 | 4 | 8 | 10 | 23 |
| 3,0 | | 43,805 | | 2,06500 | 3 | 3 | 13 | 24 |
| 2,0 | | 44,903 | | 2,01700 | 4 | 6 | 12 | 25 |
| 6,0 | | 45,383 | | 1,99680 | 0 | 10 | 10 | 26 |
| 4,0 | | 45,861 | | 1,97710 | 2 | 10 | 10 | 27 |
| 6,0 | | 46,687 | | 1,94400 | 3 | 9 | 11 | 28 |
| 2,0 | | 48,533 | | 1,87430 | 1 | 1 | 15 | 29 |
| 4,0 | | 58,712 | | 1,57130 | 3 | 5 | 17 | 30 |
| 15,0 | | 61,950 | | 1,49670 | 4 | 12 | 14 | 31 |
| 10,0 | | 62,624 | | 1,48220 | 5 | 13 | 13 | 32 |
| 7,0 | | 64,623 | | 1,44110 | 8 | 8 | 16 | 33 |
| 3,0 | | 65,003 | | 1,43360 | 10 | 12 | 12 | 34 |
| 16,0 | | 65,377 | | 1,42630 | 0 | 14 | 14 | 35 |
| 12,0 | | 65,656 | | 1,42090 | 1 | 13 | 15 | 36 |
| 3,0 | | 67,149 | | 1,39290 | 1 | 11 | 17 | 37 |
| 2,0 | | 67,884 | | 1,37960 | 3 | 11 | 17 | 38 |
| 2,0 | | 68,710 | | 1,36500 | 2 | 10 | 18 | 39 |
| 2,0 | | 69,348 | | 1,35400 | 5 | 11 | 17 | 40 |
| 2,0 | | 69,808 | | 1,34620 | 2 | 6 | 20 | 41 |
| 5,0 | | 70,803 | | 1,32970 | 1 | 3 | 21 | 42 |
| 3,0 | | 71,253 | | 1,32240 | 2 | 14 | 16 | 43 |
| 3,0 | | 76,228 | | 1,24800 | 0 | 16 | 16 | 44 |
| 2,0 | | 76,583 | | 1,24310 | 2 | 16 | 16 | 45 |
| 2,0 | | 77,888 | | 1,22550 | 1 | 13 | 19 | 46 |
| 6,0 | | 78,590 | | 1,21630 | 1 | 3 | 23 | 47 |
| 2,0 | | 82,045 | | 1,17360 | 1 | 17 | 17 | 48 |
| 3,0 | | 84,879 | | 1,14150 | 4 | 14 | 20 | 49 |
| 2,0 | | 85,221 | | 1,13780 | 2 | 6 | 24 | 50 |
| 2,0 | | 96,499 | | 1,03250 | 6 | 6 | 26 | 51 |
| 2,0 | | 97,101 | | 1,02770 | 1 | 15 | 23 | 52 |
| 2,0 | | 104,124 | | 0,97670 | 2 | 16 | 24 | 53 |
| 2,0 | | 104,746 | | 0,97260 | 1 | 1 | 29 | 54 |

Stick Pattern



Annexe.3

Name and formula

Reference code: 00-029-0041

Mineral name: Gibbsite
 PDF index name: Aluminum Hydroxide

Empirical formula: AlH_3O_3
 Chemical formula: $\text{Al}(\text{OH})_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: P21/n
 Space group number: 14

a (?): 8,6840
 b (?): 5,0780
 c (?): 9,7360
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 94,5400
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 2,42
 Volume of cell (10⁶ pm³): 427,98
 Z: 8,00

RIR: 1,58

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Cement and Hydration Product
 Corrosion
 Common Phase
 Forensic

Quality: Calculated (C(

Comments

Deleted by: Deleted by 33-18, calculated confirms experimental, MTG 5/92 .
 Sample source: Specimen from Langesundfjord, Norway .

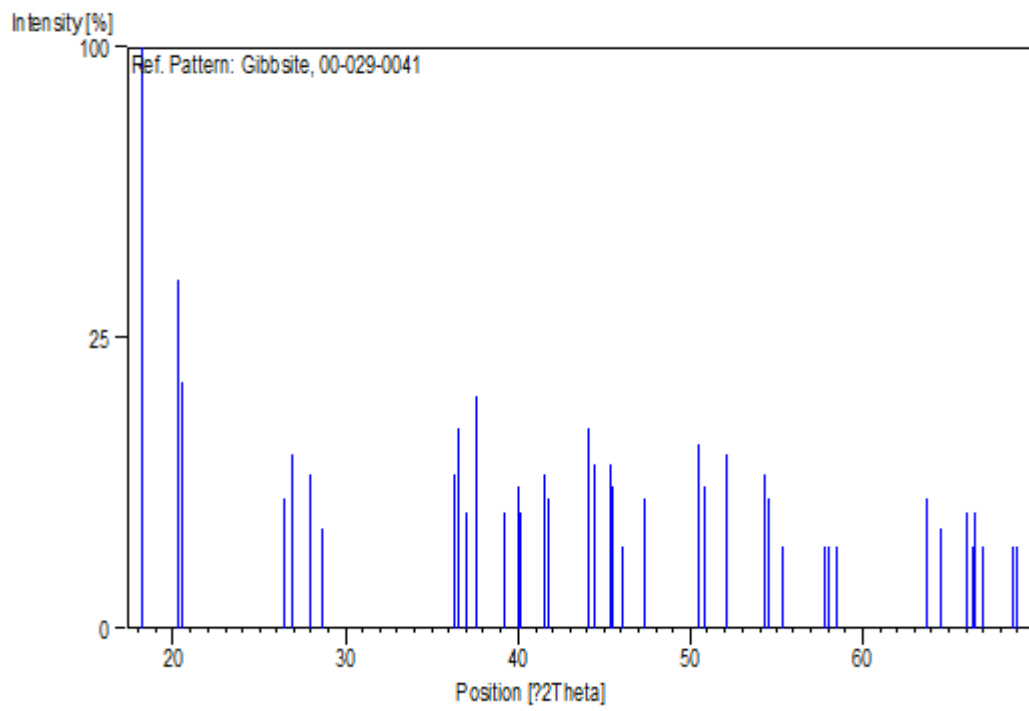
References

Primary reference: Smith, D., Fausey, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, *ICDD Grant-in-Aid*(1977) ,
 Unit cell: Saalfeld, H., Wedde, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem*(1974) ,129 ,**139** ,.

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta [deg] | I | [%] | |
|-------|---|--------|---|---------|--------------|---|-----|----|
| 100,0 | | 18,266 | | 4,85300 | 2 | 0 | 1 | |
| 36,0 | | 20,258 | | 4,38000 | 0 | 1 | 2 | |
| 18,0 | | 20,504 | | 4,32800 | 0 | 0 | 3 | |
| 5,0 | | 26,466 | | 3,36500 | 2 | 0 | 2- | 4 |
| 9,0 | | 26,848 | | 3,31800 | 2 | 1 | 1- | 5 |
| 7,0 | | 27,956 | | 3,18900 | 2 | 1 | 1 | 6 |
| 3,0 | | 28,681 | | 3,11000 | 2 | 0 | 2 | 7 |
| 7,0 | | 36,328 | | 2,47100 | 1 | 1 | 3- | 8 |
| 12,0 | | 36,557 | | 2,45600 | 1 | 2 | 0 | 9 |
| 4,0 | | 37,026 | | 2,42600 | 4 | 0 | 0 | 10 |
| 16,0 | | 37,621 | | 2,38900 | 1 | 1 | 3 | 11 |
| 4,0 | | 39,241 | | 2,29400 | 2 | 1 | 3- | 12 |
| 6,0 | | 40,041 | | 2,25000 | 2 | 2 | 0 | 13 |
| 4,0 | | 40,171 | | 2,24300 | 3 | 0 | 3- | 14 |
| 7,0 | | 41,604 | | 2,16900 | 2 | 1 | 3 | 15 |
| 5,0 | | 41,806 | | 2,15900 | 4 | 1 | 1- | 16 |
| 12,0 | | 44,097 | | 2,05200 | 3 | 1 | 3- | 17 |
| 8,0 | | 44,439 | | 2,03700 | 2 | 0 | 4- | 18 |
| 8,0 | | 45,371 | | 1,99730 | 3 | 2 | 0 | 19 |
| 6,0 | | 45,525 | | 1,99090 | 0 | 1 | 4 | 20 |
| 2,0 | | 46,112 | | 1,96690 | 2 | 2 | 2 | 21 |
| 5,0 | | 47,317 | | 1,91960 | 3 | 1 | 3 | 22 |
| 10,0 | | 50,452 | | 1,80740 | 4 | 1 | 3- | 23 |
| 6,0 | | 50,777 | | 1,79660 | 2 | 1 | 4 | 24 |
| 9,0 | | 52,095 | | 1,75420 | 4 | 2 | 0 | 25 |
| 7,0 | | 54,334 | | 1,68710 | 4 | 1 | 3 | 26 |
| 5,0 | | 54,491 | | 1,68260 | 4 | 0 | 4- | 27 |
| 2,0 | | 55,328 | | 1,65910 | 4 | 2 | 2- | 28 |
| 2,0 | | 57,784 | | 1,59430 | 4 | 2 | 2 | 29 |
| 2,0 | | 57,991 | | 1,58910 | 2 | 1 | 5- | 30 |
| 2,0 | | 58,503 | | 1,57640 | 0 | 3 | 2 | 31 |
| 5,0 | | 63,687 | | 1,46000 | 0 | 3 | 3- | 32 |
| 3,0 | | 64,538 | | 1,44280 | 0 | 0 | 6 | 33 |
| 4,0 | | 66,028 | | 1,41380 | 2 | 3 | 3- | 34 |
| 2,0 | | 66,346 | | 1,40780 | 4 | 1 | 5- | 35 |
| 4,0 | | 66,538 | | 1,40420 | 6 | 1 | 3- | 36 |
| 2,0 | | 66,920 | | 1,39710 | 2 | 2 | 5- | 37 |
| 2,0 | | 68,751 | | 1,36430 | 6 | 2 | 0 | 38 |
| 2,0 | | 68,935 | | 1,36110 | 4 | 3 | 1 | 39 |

Stick Pattern



Résumé

Le but de ce travail est d'investiguer la décomposition d'une solution solide d'un alliage « aluminium-magnésium » et examiner son comportement à la corrosion électrochimique dans une solution aqueuse NaCl 3.5% en poids. Deux alliages de teneurs différentes en magnésium dans la matrice d'aluminium (Al-10% mass. Mg, et Al-5% mass. Mg) ont été traités suivant la même procédure du traitement thermique de vieillissement. L'étude a été réalisée en appliquant des techniques électrochimiques: cronopotentiométrie (ocp), polarisation, et spectroscopie d'impédance (EIS), avec des techniques de caractérisation traditionnelles à savoir : microdureté Vickers, microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB) ainsi que la diffraction des rayons X DRX. Les résultats obtenus montrent qu'avec les traitements thermiques de vieillissement, l'alliage devient sensible à la corrosion localisée, et à la corrosion intergranulaire, qui aura lieu à cause de la décomposition de la solution solide sursaturée. Ils affirment aussi que la microstructure et la quantité du magnésium dans la matrice d'aluminium influent sur le comportement électrochimique.

Mots clés : Alliage Al-Mg; vieillissement; précipitation; corrosion; microstructure

Abstract

The aim of this work is to investigate the decomposition of the solid solution Al-Mg and its electrochemical corrosion behavior in an aqueous solution NaCl 3.5% by weight. For this purpose, two alloys of different contents in magnesium for the matrix of aluminum (Al-10%masse in Mg, and Al-5%masse in Mg) were considered, according to the same procedure of the heat treatment. The study was realized by applying different electrochemical techniques: cronopotentiometry (ocp), polarization, and impedance spectroscopy (EIS). using traditional characterization techniques such as: Vickers microhardness, optical microscopy (OM) and scanning electronic microscopy (SEM), and X rays diffraction XRD. The obtained results show that, the alloy becomes sensitive to localized corrosion, and intergranular corrosion, as function of heat treatments, which result from the decomposition of the superraturated solid solution. It affirms also that the microstructure and the amount of magnesium in the aluminum matrix affect the electrochemical behavior.

Keywords: Al-Mg alloy; ageing; précipitationcorrosion; microstructure

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة مدى تأثير تفكك المحلول الصلب على الخصائص الكهروكيميائية لسبائك الألومنيوم-مغنيزيوم وذلك باستعمال محلول أساسي كلوريدات الصوديوم ذو تركيز كتلي 3.5% . حيث قمنا بالمعالجة الحرارية لسبائك الألومنيوم-مغنيزيوم ذات التركيز الكتلي (5%Mg 10 %Mg). ثم عملنا على متابعة التآكل الكهروكيميائي و التركيبية المجهرية باستعمال عدة تقنيات (الاستقطاب و المقاومة الكهروكيميائية، انعراج الأشعة السينية، المجهر الضوئي و الالكتروني و اختبار الصلادة).

كشفت النتائج التجريبية المتحصل عليها أن المعالجة الحرارية بالتقادم تؤدي إلى تفكك المحاليل الصلبة الفوق مشبعة Al-Mg، مما يجعل السبائك حساسة للتآكل الموضعي، و التآكل بين الحبيبات المجهرية. كما بينت النتائج كذلك أن كمية المغنيسيوم الموجودة في المحاليل الصلبة للألومنيوم تؤثر على السلوك الكهرو كيميائي لمادة الألومنيوم.

الكلمات المفتاحية: سبيكة Al-Mg، المعالجة الحرارية بالتقادم، الترسيب، التآكل، البنية المجهرية.
