

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOU MAMMERI, TIZI-OUZOU
FACULTÉ DE GENIE DE LA CONSTRUCTION
DÉPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Thèse de Doctorat en Sciences
Spécialité : Génie Mécanique

Présentée par :

KORICHI Belkacem

**Etude et caractérisation de la corrosion des alliages
d'Aluminium-Silicium**

Devant le jury :

Mr. BOURAS Rachid	Professeur	UMMTO	Président
Mr. ZAZI Nacer	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr. CHIETROUB Mohamed	Professeur	ENP	Examineur
Mr. AKNOUCHE Hamid	Professeur	UMBB	Examineur
Mr. ABDI Said	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. HELLAL Fatah	Professeur	ENP	Invité

Octobre 2024

Remerciements

En arrivant à la fin de ce travail, il est temps pour moi d'exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien, les conseils et l'encouragement généreux de nombreux individus.

Tout d'abord, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse le Professeur Nacer ZAZI. Je le remercie pour sa bienveillance, ses conseils et pour m'avoir guidé durant toute cette longue durée.

Je tiens à exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Rachid BOURAS pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être président de jury pour cette thèse. Mes remerciements vont également à Monsieur Mohamed CHTROUB, Professeur à l'ENPA, au professeur Hamid AKNOUCHE de l'UMBB, ainsi qu'à Monsieur Said ABDI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté d'être examinateurs pour ce travail.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur le Professeur Fateh HELLAL pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être l'invité de cette soutenance.

Mes plus sincères remerciements vont à l'ensemble du personnel du laboratoire LMSE (UMMTO), comprenant les enseignants et les doctorants, sous la direction de M. Makhlouf, Professeur à l'UMMTO, pour leur précieuse contribution et leur soutien tout au long de cette période.

Je tiens à exprimer mes sincères et profonds remerciements à Kieu An NGO, Maître de Conférences HDR au laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques (LISE) de Sorbonne Université, pour son précieux soutien et son accueil à deux reprises lors de stages de perfectionnement. Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire, en particulier à Stéphanie DELBREL et Françoise PILLIER du microscope électronique à balayage, pour leur précieuse contribution.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur Omar ALAOUI professeur à l'université de Laghouat.

Mes remerciements vont à ma famille, en particulier à ma mère et à ma femme, qui m'ont soutenu et accompagné tout au long de ce parcours. Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

"À la mémoire de mon père bien-aimé. Ce travail est dédié en son honneur, en reconnaissance de son influence indélébile et de son encouragement constant. Son souvenir demeure une source d'inspiration inépuisable."

Table des matières

Liste des figures	6
Liste des tableaux	9
Liste des symboles	10
Introduction Générale.....	11
Chapitre I : Alliages d'aluminium-silicium de fonderie	14
I. Alliages d'aluminium-silicium de fonderie	15
I.1 Introduction	15
I.2 Généralités	15
I.2.1 L'aluminium pur	16
I.2.2 Production de l'aluminium.....	16
I.3 Alliages d'aluminium	17
I.3.1 Classification des alliages d'aluminium.....	17
I.3.2 Désignation des alliages d'aluminium	18
I.3.3 Les atouts des alliages d'aluminium	19
I.4 Alliages d'aluminium de fonderie	20
I.4.1 Le moulage.....	20
I.4.2 Les familles d'alliages de fonderie.....	22
I.5 Alliages Al-Si	25
I.5.1 Les principaux éléments d'alliage.....	26
I.5.2 Effet des impuretés.....	27
I.5.3 Solidification d'un alliage Al-Si	28
I.5.4 Domaines d'utilisation des alliages Al-Si de fonderie.....	36
Chapitre II : Corrosion des alliages d'aluminium-silicium de fonderie	38
II. Corrosion des alliages d'aluminium-silicium de fonderie	39
II.1 Introduction	39
II.2 Généralités sur la corrosion	39
II.2.1 Définition de la corrosion.....	39
II.2.2 Bases électrochimiques de la corrosion aqueuse.....	40
II.3 Comportement électrochimique de l'aluminium.....	43
II.3.1 Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium	43
II.3.2 Le potentiel standard d'un métal.....	44
II.3.3 Le potentiel de corrosion (dissolution).....	44

II.3.4	Le potentiel de pique.....	45
II.3.5	Diagrammes d'équilibre E-pH (POURBAIX) de l'aluminium.....	46
II.3.6	Caractère passif de l'aluminium.....	47
II.3.7	Structure de film passif	48
II.4	Types de corrosion des alliages d'aluminium	48
II.4.1	Corrosion généralisée	49
II.4.2	Corrosion intergranulaire	49
II.4.3	Corrosion galvanique	49
II.4.4	Corrosion localisée.....	50
II.5	Corrosion des alliages Al-Side fonderie.....	54
II.5.1	Effets de la composition chimique sur la corrosion	54
II.5.2	Effet des paramètres microstructurales	56
II.6	Conclusion.....	63
Chapitre III : Matériaux et Techniques Expérimentales		64
III.	Matériau et Technique Expérimentales.....	65
III.1	Matériaux.....	65
III.1.1	Alliage d'étude	65
III.1.2	Elaboration de l'alliage AlSi10Cu(Fe).....	65
III.2	Techniques d'analyse et de caractérisation de surface	66
III.2.1	La microscopie optique	66
III.2.2	La microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
III.2.3	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	68
III.2.4	Diffraction des rayons X (DRX)	69
III.3	Méthodes électrochimiques	70
III.3.1	Cellule électrochimique.....	70
III.3.2	Suivi de potentiel en circuit ouvert ou potentiométrie	71
III.3.3	Courbes de polarisation potentiodynamique	72
III.3.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	73
III.4	Conditions expérimentales	78
III.4.1	Préparation des échantillons.....	78
III.4.2	Solutions.....	78
III.4.3	Mesures électrochimiques	78
Chapitre IV : Résultats et discussions		79

IV.	Résultats et discussion.....	80
IV.1	Microstructure	80
IV.1.1	Analyse au microscope optique.....	80
IV.1.2	Analyse au microscope électronique à balayage.....	82
IV.1.3	Identifications des phases par l'analyse EDS.....	84
IV.1.4	Identification des phases par la DRX.....	88
IV.2	Morphologie de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe).....	90
IV.3	Etude électrochimique	97
IV.3.1	Potentiel de circuit ouvert (OCP).....	97
IV.3.2	Courbes de polarisations	98
IV.3.3	Spectroscopie d'impédances électrochimique	104
IV.4	Conclusion	108
V.	Conclusion générale	109

Liste des figures

Figure I-1 : forme d'une dendrite[41]	29
Figure I-2 :Microstructure alliage de fonderie AlSi9Cu3 (Fe) (a) échantillon non traité, (b) échantillon après traitement de mise en solution six heures à 520 °C[2].....	29
Figure I-3 : (a) Diagramme d'équilibre Al-Si. (b) alliage hypo-eutectique (1,65-12,6 % Si), (c) alliage eutectique (12.6% Si), (d) alliage hyper-eutectique (>12.6% Si)[4].....	31
Figure I-4 :Comparaison entre la microstructure de l'eutectique non modifiée et modifiée dans un alliage Al - 7 % en poids de Si. a) eutectique en plaque, b) eutectique en corail[54].	33
Figure I-5 :Microstructure de l'alliage AlSi7Cu solidifié à différentes vitesses a)0.18 °C.S ⁻¹ , b)0,46 °C.S ⁻¹ , c) 0,96 °C.S ⁻¹ [56].....	34
Figure I-6 :Morphologie des pores pour une microstructure (a) colonnaire (b) équiaxe (b)[60].....	35
Figure I-7 : (a)Bloc moteur, procédé de moulage en sable. (b) Culasse, (c)Boîtier de vitesse,.....	37
Figure I-8 : a) Support d'avionique du cadre arrière en alliage Al-Si7-Mg moulage en sable, b) Support de la cabine d'un avion en alliage Al-Si, c)]ailette de l'avionEmbraerPhenom en alliage Al-Si7-Mg[27]	37
Figure II-1 : Schéma de la double couche de l'interface métal-solution[16]	41
Figure II-2 : Représentation d'une cellule de corrosion locale (pile locale).....	42
Figure II-3 :diagramme d'équilibre E-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C [63].	46
Figure II-4 : piqûres de corrosion liées aux particules intermétalliques	51
Figure II-5 :mécanisme de croissance des piqûres de corrosion dans les alliages d'aluminium [40,41]	53
Figure II-6 :différentes formes de piqûre [83]	53
Figure II-7 :Effets des principaux éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium dans la solution NaCl [83].....	54
Figure II-8 : microstructure typique d'alliages hypoeutectique Al-Si, a) matrice dendritique.....	57
Figure II-9 : micrographie optique de deux alliages en fonction de SDAS, (a), (b) alliage AS10Ag0.1, SDAS =18 et 47µm, (c), (d) alliage AS10Ag2, SDAS = 22 et 44 µm [101].....	58
Figure II-10 :exemple de corrosion de la matrice de l'alliage A2024 autour d'une particule intermétallique cathodique[118].	60
Figure II-11 :les étapes de l'apparition des piqûres autour de la particule Al ₃ Fe dans l'alliage Al6061 [76].	62
Figure III-1 : microscope optique, type WETZLAR 400x	66
Figure III-2 : poire d'interaction électrons-métal[127].....	67
Figure III-3 : Illustrations d'un MEB FEG Zeiss Ultra 55 utilisé dans ce travail	68
Figure III-4 : cellule électrochimique	70
Figure III.5 : photographie de l'électrode du travail en AlSi10Cu(Fe).....	
Figure III-6 : Différentes formes de courbes potentiel de corrosion en fonction de temps[128]	72
Figure III-7 : principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	73
Figure III-8 : Schéma d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale	74

Figure III-9 : circuit équivalent pour décrire le transfert de charges à l'interface.....	74
Figure III-10 : représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist (circuit de Randles) ...	76
Figure III-11 : représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Bode	76
Figure III-12 : circuit équivalent de Randles	77
Figure III-13 : diagramme de Nyquist représentant l'impédance de diffusion.....	77
Figure -IV-1 : Micrographies optiques de l'alliage AlSi10Cu(Fe) : (a-b) échantillon non attaqué, (c-d) échantillon attaqué à NaOH, (e) zoom de la fig. 1b.....	81
Figure IV-2 : Image MEB de l'alliage de fonderie AlSi10Cu (Fe), (a,b) morphologie des micropores	83
Figure IV-3 : Image MEB et analyse EDS de l'alliage AlSi10Cu (Fe).	85
Figure IV-4 : Image MEB et spectres EDS des zones a, b, c et d de l'alliage AlSi10Cu(Fe) de l'échantillon non corrodé.	87
Figure IV-5 : Image MEB et spectres EDS de l'échantillon non corrodé : (a) zone 3, (b) zone 4, (c) zone 5.	88
Figure IV-6 : Spectre des rayons X de l'alliage AlSi10Cu(Fe) : (a) plans de diffraction de l'aluminium (b) les différentes phases de l'alliage.....	89
Figure IV-7 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans 0,3%NaCl. (a, e) dissolution de la phase Al- α entourant les secondes phases, (b, c) effet loupe de l'image (a). (d) effet loupe de l'image (e). (b, c, d) petites particules intermétalliques blanches.	92
Figure IV-8 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu (Fe) après 15 jours d'immersion dans une solution 0,3 % NaCl en poids : (a) présence de corrosion dans les nanopores, (b) effet loupe de l'image (a).	93
Figure IV-9 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution 0,3%NaCl en poids : (a) et (d) piqûres hémisphériques. (b) et (c) effet loupe de l'image (a). (e) effet loupe de l'image (d).	94
Figure IV-10 : Image MEB d'un alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution 0,3%NaCl en poids : (a) et (c) dissolution de la phase Al- α entourant la phase eutectique, (b) et (d) effet loupe de l'image (a) et (c) respectivement.	94
Figure IV-11 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution de 0,3 % NaCl en poids : (a, c, d) corrosion généralisée étendue. (b, c, e) corrosion sur la matrice entourant les secondes phases, (b, c, f) dissolution des secondes phases.....	95
Figure IV-12 : Image MEB et spectres EDS des zones (a, b) de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution de 0,3%NaCl en poids.....	96
Figure IV-13 : Evolution de l'OCP de l'alliage AlSi10Cu (Fe) dans la solution 03% et 3%NaCl.....	98
Figure IV-14 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe), après une heure(courbe 1) et 14 jours d'immersion (courbe 2) dans la solution 0,3 % NaCl en poids : (a) courbes $i(E)$, (b) effet de loupe des courbes de polarisation $i(E)$, et (c) courbes $\log i(E)$	99
Figure IV-15 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe), après différentes durées d'immersion dans la solution 0,3 % NaCl en poids (1h, 24 h, 3, 7 et 14 jours).....	100
Figure IV-16 : effet loupe sur les courbes $i(E)$ de l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe) après immersion dans une solution de 0,3 % NaCl en poids pendant les durées de : 1 h, 24 h, 3 jours, 7 jours et 14 jours.	101
Figure IV-17 : Courbes $i(E)$ de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans une solution de 3%NaCl en poids après différents temps d'immersion.	103
Figure IV-18 : (a) Courbe de polarisation dans la zone du courant nul, (b) Effet loupe de la Figure (a), de l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe) après immersion dans une solution de 3% NaCl en poids après différentes durées.	103

- Figure IV-19 :** (a) Courbes $\log i(E)$, (b) effet loupe de (a), de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans une solution de 3% NaCl en poids après différentes durées d'immersion..... 103
- Figure IV-20 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique au potentiel $E=E_{\text{corr}}$ et $E=E_{\text{corr}}\pm 50\text{mV}$, a) solution 0,3% NaCl, b) solution 3% NaCl (de la fréquence 10^5Hz à la fréquence $0,1\text{Hz}$). 105
- Figure IV-21 :** Spectres d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans la solution 0,3% NaCl, a) après 1h et 14 jours de corrosion, b) effet loupe sur les spectres de (a), c) après différentes durées d'immersion, d) effet loupe sur les spectres de (c)..... 106
- Figure IV-22 :** Spectres d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans la solution 3% NaCl après différentes durées d'immersion b) effet loupe sur les spectres d'impédances. 106

Liste des tableaux

Tableau I-1 : propriétés de l'aluminium pur	16
Tableau I-2 :Familles et propriétés des alliages d'aluminium de fonderie[22]	24
Tableau I-3 : les réactions de formation de phases pendant la solidification dans les alliages d'aluminium suivant Backerud et al. [52] et samual et al. [51].....	32
Tableau II-1 :potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [16].....	43
Tableau II-2 : Potentiels standard de quelques métaux [16].....	45
Tableau II-3 : Précipités intermétalliques possibles formés dans les alliages Al-Si de coulés typiques de l'industrie automobile [7].	59
Tableau III-1 : composition chimique de l'alliage AlSi10Cu (Fe).....	65
Tableau IV-1 : Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone 1.	86
Tableau IV-2 : Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone2.	86
Tableau IV-3 : Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone 3	88
Tableau IV-4 : les dix-sept phases présentes dans l'alliage de coulé en sable AlSi10Cu(Fe)	90
Tableau IV-5 : Résultats de l'analyse par Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS) effectuée sur les zones (a) et (b) de la Figure IV-12.....	96
Tableau IV-6 : Les valeurs de potentiel de corrosion, résistance à la polarisation, courant de corrosion et la vitesse de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) immergé dans une solution de 0,3 % NaCl en poids....	101
Tableau IV-7 : Les valeurs de potentiel de corrosion, résistance à la polarisation, courant de corrosion, et vitesse de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) immergé dans une solution de 3% NaCl en poids.....	104
Tableau IV-8 : les valeurs de la résistance de solution, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche électrochimique dans la solution 0,3% NaCl après différent temps d'immersion.....	107
Tableau IV-9 : les valeurs de la résistance de solution, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche électrochimique dans la solution 3%NaCl après différent temps d'immersion.....	107

Liste des symboles

CFC : cubique à faces centrées

SDAS: l'espacement des bras de dendrites secondaires

DRX : diffraction des rayons X

OCP : Open Circuit Potential

MEB: Microscope Electronique à Balayage

EDS : Spectromètre Dispersif d'Energie

d_{hkl} : distance inter-réticulaire

ECS : Electrode au Calomel Saturé

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

$Z(\omega)$: impédance (fonction de transfert)

C_{dc} : capacité de la double couche

R_e : résistance de l'électrolyte

R_{tc} : résistance de transfert de charge

R_p : résistance de polarisation

J : nombre imaginaire

Z_t : impédance de diffusion

V_{corr} : vitesse de corrosion

A: masse molaire de matériaux

i_{corr} : densité du courant de corrosion

F: constante de faraday

ρ : densité du métal

Introduction Générale

Les alliages d'aluminium-silicium de fonderie sont souvent choisis comme matériaux de construction dans divers secteurs industriels, notamment dans l'aérospatial et l'automobile, en raison de leurs propriétés mécaniques, de leur légèreté et de leur excellente résistance à la corrosion généralisée. Dans l'aérospatial, où la réduction de poids est essentielle pour l'efficacité et la performance, ces alliages offrent une solution idéale pour des composants structurels et des pièces moteur. De même, dans l'industrie automobile, où la quête de véhicules plus légers et plus écoénergétiques est capitale, l'utilisation d'alliages d'aluminium-silicium pour les pièces de carrosserie et les composants moteur a considérablement augmenté ces dernières années.

Les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sont attribuées à leur microstructure hétérogène [1,2,3]. Cette hétérogénéité structurale résulte de la présence de plusieurs éléments d'alliage tels que le Si, Mg, Cu, Fe, Ni et le Sr, et à leur faible solubilité dans l'aluminium, ainsi que de la coexistence de différentes phases, notamment des phases intermétalliques et des particules de silicium dispersées dans la matrice d'aluminium. Cette dernière constituée de la phase α -aluminium, qui se cristallise sous forme dendritique [4], parfois également sous forme de structure non dendritique [2]. Les alliages aluminium-silicium, caractérisés par leur nature polyphasée, présentent des propriétés remarquables telles qu'une excellente coulabilité, une haute ductilité, une résistance élevée et un faible coefficient de dilatation thermique [5]. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont intimement liées à la dimension, la morphologie, la répartition, ainsi qu'au degré de modification de la phase eutectique et des particules primaires de silicium [3,6,7]. En outre, le processus de coulée joue un rôle important dans la formation microstructurale et les caractéristiques mécaniques de ces alliages.

Quant à leur excellente résistance à la corrosion généralisée, est attribuée à la formation spontanée d'une couche d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) à la surface du métal dans les milieux naturels. Cette couche d'oxyde, très fine et résistante, agit comme une barrière protectrice qui prévient la réaction du métal avec son environnement. Elle s'auto-régénère naturellement lorsqu'elle est érodée ou endommagée, contribuant ainsi à la résistance globale à la corrosion des alliages d'aluminium.

Cependant, malgré leurs avantages, les alliages d'aluminium-silicium de fonderie présentent une sensibilité particulière à la corrosion localisée, notamment la corrosion par piqûres en raison de leur microstructure très hétérogène résultant de la présence de plusieurs phases secondaires et la présence de défauts microstructuraux tels que les porosités, compromettant ainsi leur intégrité structurelle et leur durabilité.

Parmi ses phases secondaires, on rencontre souvent les phases enrichies en Mg, formées lors de la solidification incluent le Mg_2Si , les cristaux eutectiques de Si et la phase π -Fe. Les concentrations en Mg et en Fe dans ces alliages, ainsi que la vitesse de solidification, conditionnent les proportions des phases β -Fe et π -Fe, ainsi que la teneur en Mg en solution solide. La phase π -Fe présente une morphologie en écriture chinoise ou en bloc et se forme fréquemment sur les plaques β -Fe. Le rapport de phase Mg_2Si augmente proportionnellement à la concentration de Mg dans les alliages[8]. Ces phases secondaires, comme les cristaux eutectiques de Mg_2Si , π -Fe, β -Fe et Si, peuvent induire des caractéristiques spécifiques aux alliages, exerçant ainsi une influence sur leurs propriétés mécaniques et leur comportement à la corrosion [8,9].

Plusieurs auteurs ont observé la présence de la phase Al_2Cu lors de la solidification des alliages aluminium-silicium [8,9,10]. Cette phase peut adopter diverses formes : compacte de type bloc, eutectique de type Al_2Cu ou un mélange des deux. D'autres phases, telles que β - Mg_2Si , Θ - Al_2Cu , π - $Al_8Mg_3FeSi_6$, Q - $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, α - $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ et β - Al_5FeSi , peuvent également être présentes dans ses alliages [11,12,13].

La porosité qui se forme pendant la solidification du métal, altère aussi les propriétés structurelles de ses alliages. Les pores sont les premiers défauts à apparaître dans les alliages aluminium-silicium de fonderie [13]. Le développement de la porosité au cours de la solidification de ces alliages résulte de la contraction du volume associée à la solidification et de la capture de gaz (principalement de l'hydrogène et de l'air), résultant d'une diminution de la solubilité des gaz dans l'alliage solide par rapport à l'état liquide. Ces défauts peuvent avoir un impact significatif sur la corrosion de ces alliages. Les pores peuvent agir comme des sites favorables pour l'initiation et la propagation de la corrosion, en particulier la corrosion par piqûres. Ces pores peuvent servir de points de concentration pour les ions agressifs ou les agents corrosifs tels que les chlorures, facilitant ainsi les processus de corrosion localisée.

L'étude de la corrosion des alliages d'aluminium de fonderie revêt une importance primordiale, bien qu'ils soient relativement moins étudiés que les alliages d'aluminium de

corroyage. Les alliages d'aluminium-silicium de fonderie présentent des particularités notables, incluant une microstructure complexe, une hétérogénéité marquée, ainsi qu'une diversité dans la composition chimique et la forme des pièces produites. Ces caractéristiques distinctes rendent impératif une étude approfondie de leur comportement face à la corrosion pour mieux appréhender leurs performances dans des environnements corrosifs.

Ainsi, cette étude se propose pour examiner en profondeur l'influence des différents paramètres microstructuraux, les phases intermétalliques et la porosité sur la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium-silicium de fonderie AlSi10Cu(Fe) dans la solution chlorurée (NaCl).

Cette thèse se compose de 4 chapitres distincts.

Le premier présente l'état de l'art sur l'aluminium et ses alliages, particulièrement les alliages d'aluminium-silicium (Al-Si) de fonderie, en mettant en lumière leur importance, leurs propriétés mécanique et physico-chimiques, ainsi que leurs différentes propriétés et caractéristiques microstructurales.

Ensuite, le deuxième chapitre est consacré à la corrosion des alliages d'aluminium-silicium de fonderie en présentant les différentes formes de corrosion de ces matériaux, ainsi que l'effet des divers paramètres microstructuraux sur leur comportement électrochimique.

Le troisième chapitre est consacré tout d'abord à la présentation de notre matériau d'étude, ensuite à présenter les différentes techniques de caractérisation micrographiques et électrochimiques utilisées dans ce travail, ainsi que les détails des conditions expérimentales.

Le quatrième et dernier chapitre présente, tout d'abord, les différentes analyses au microscope optique et au microscope électronique à balayage (MEB) de la microstructure de l'alliage AlSi10Cu(Fe), ainsi que l'identification des différentes phases par la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et par la diffraction des rayons X (DRX). Ensuite, il aborde l'étude de comportement électrochimique de l'alliage dans la solution chlorurée à différentes concentrations en NaCl.

Ce manuscrit se conclut par un résumé des principaux résultats obtenus et suggère des pistes de recherche pour enrichir davantage ce sujet.



**Chapitre I : Alliages d'aluminium-
silicium de fonderie**

I. Alliages d'aluminium-silicium de fonderie

I.1 Introduction

Les alliages d'aluminium-silicium occupent une place prépondérante parmi les alliages de fonderie. Leur prédominance est en grande partie attribuée à leurs excellentes propriétés de coulée, ce qui en fait des matériaux de choix pour un large éventail d'applications industrielles. Leur utilisation est particulièrement répandue dans différents secteurs tels que l'industrie automobile, l'aérospatiale, la construction navale, et bien d'autres. Pour répondre aux besoins spécifiques de ces applications exigeantes, de nombreux éléments d'alliage, tels que Cu, Ni, Mg, Zn sont incorporés dans la composition chimique de ces alliages, ce qui permet de former divers constituants qui améliorent leurs performances [1,2].

Le présent chapitre vise à poser les bases de cette étude en mettant en lumière l'importance des alliages d'aluminium en générale, et particulièrement ceux de la fonderie. Pour ce faire, nous commencerons par décrire les caractéristiques essentielles de l'aluminium pur, élément de base de ces alliages. Ensuite, nous explorons les différentes familles d'alliages de fonderie et leurs propriétés distinctives, en accordant une attention particulière aux alliages d'aluminium-silicium. Les différents aspects de la microstructure de ces derniers seront également présentés, ainsi que le rôle des différents éléments d'alliage. De plus, nous aborderons les aspects fondamentaux de la microstructure de ces alliages et le rôle crucial que jouent les éléments d'alliage dans leur comportement globale.

I.2 Généralités

Depuis le XIX^e siècle, la consommation d'aluminium n'a cessé d'augmenter, et il est devenu le deuxième métal le plus utilisé, juste derrière l'acier. Il trouve une large application dans des secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale, l'emballage et la construction. Cet engouement pour ce matériau s'explique par plusieurs propriétés telles que sa faible masse volumique ($2,7 \text{ g.cm}^{-3}$), sa bonne conductivité thermique (représentant 60 % de la conductivité thermique du cuivre) et son excellente résistance à la corrosion [1,2]. De plus, sa grande recyclabilité joue également un rôle crucial, car le processus de fonderie à partir de déchets nécessite seulement environ 5% de l'énergie requise pour extraire la même quantité du minerai de métal [2,3].

I.2.1 L'aluminium pur

L'aluminium est le métal le plus abondant dans la croûte terrestre, se présentant sous forme d'oxyde (alumine Al_2O_3) dans le minerai connu sous le nom de bauxite. Sa découverte et son exploitation ont débuté au début du XIXe siècle, en 1825, grâce aux travaux du chimiste danois Hans Christian Oersted. L'aluminium dont la pureté dépassant les 99,99 % a été réalisée pour la première fois au début de 1920 grâce au procédé électrolytique de HOOPES [19]. La structure cristalline de l'aluminium pur est cubique à face centrée (CFC), et il est renommé pour ses nombreuses propriétés physiques et mécaniques, notamment sa résistance à la corrosion, ses excellentes conductivités thermiques et électriques, ainsi que sa grande malléabilité. Certaines de ses propriétés sont présentées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : propriétés de l'aluminium pur

paramètre de maille	0.405 nm à 298 °K
masse volumique	2.7 g/cm ³
Point de fusion	660 °C
retrait volumique	5.6% en cours de solidification
Résistivité électrique	$2.7 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$
Coefficient de dilatation	$20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
Module d'élasticité	68000 Mpa

I.2.2 Production de l'aluminium

Le procédé Bayer, conçu en 1887 par Karl Bayer, demeure le principal moyen de production d'aluminium. Il consiste à raffiner la bauxite afin d'obtenir de l'alumine (Al_2O_3), ensuite l'utiliser dans le processus d'électrolyse pour la production d'aluminium. Ce procédé se décompose en cinq étapes [19,20] :

- 1- Mélange de la bauxite avec de l'hydroxyde de sodium, réduisant la taille des particules.
- 2- Digestion de la boue résultante pour transformer les minéraux alumineux en hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).
- 3- Purification de la boue dans une cuve de décantation, élimination des grosses particules, créant une "boue rouge" résiduelle.
- 4- Précipitation du tri hydroxyde d'aluminium dans des cuves de six étages, formant des cristaux d'hydrate.

- 5- Précipitation du tri hydroxyde d'aluminium dans des cuves de six étages, formant des cristaux d'hydrate.

Les cristaux d'alumine formés à ces températures est communément appelé état cristallin gamma de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). L'alumine techniquement pure est classée comme alumine de qualité fonderie et contient au maximum 0,01-0,02% de SiO_2 , 0,01-0,03% de Fe_2O_3 et 0,3-0,6% de NaO_2 comme impuretés. L'alumine doit être calcinée à plus de 1250 °C pour obtenir une conversion complète à l'état cristallin alpha de l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) afin de produire une alumine chimiquement inerte [19,20].

L'utilisation de l'aluminium pur tant que matériaux structural est très limitée car il ne répond pas aux exigences du marché (transport, construction, échangeurs de chaleur...) en matière de propriétés mécaniques. Il doit être allié à différents éléments d'alliage pour améliorer ses caractéristiques.

I.3 Alliages d'aluminium

L'aluminium, dans la plupart de ses applications structurelles, est utilisé sous forme d'alliages, auxquels d'autres éléments sont ajoutés. Les principaux éléments d'alliage incluent le cuivre, le manganèse, le magnésium, le silicium, le zinc et l'étain. Les propriétés mécaniques, physiques et chimiques de ces alliages dépendent de leur composition chimique et de leur microstructure. Les alliages d'aluminium sont classés en deux grandes catégories en fonction de leur composition, de leurs procédés de fabrication et du mécanisme de développement de leurs propriétés : les alliages corroyés et ceux de coulée. De plus, ils peuvent être classés en alliages traitables thermiquement et non traitables thermiquement. Les pièces corroyées sont coulées en sections rondes ou rectangulaires avec un front de solidification uniforme. En revanche, avec les compositions des alliages de coulée, on peut obtenir des pièces de dimensions précises, présentant des géométries complexes et des propriétés spécifiques, pour répondre à des exigences techniques [14].

I.3.1 Classification des alliages d'aluminium

Bien que la plupart des métaux et certains métalloïdes soient capables de former des solutions solides avec l'aluminium, les alliages d'aluminium sont en fait basés sur seulement quelques systèmes:

Aluminium – Cuivre

Aluminium – Manganèse

Aluminium – Silicium

Aluminium – Magnésium

Aluminium – Zinc

Suivant le mode de transformation, on distingue deux grandes classes d'alliages d'aluminium :

- Les alliages de corroyage : qui sont coulés en fonderie sous forme de plaque ou de billettes et ensuite transformés en demi-produits (tôles, profilés...) par laminage ou par filage.
- Les alliages de moulage : utilisés en fonderie pour la fabrication de pièces par la coulée du métal liquide dans des moules en sables ou en coquille

I.3.2 Désignation des alliages d'aluminium

Il existe plusieurs normes de désignations des alliages d'aluminium, parmi les plus utilisés, la norme européenne EN 573-1 qui utilise un système numérique à quatre chiffres (xxxx) pour désigner les alliages corroyés, et un autre système à quatre chiffres, comprenant un point décimal après le troisième numéro (xxx.x), est utilisé pour identifier les alliages d'aluminium de fonderie [22].

- ❖ Le premier chiffre (Xxx.x) indique le principal élément chimique d'alliage, sur la base de séries varie de 1 à 8, précisant la série d'appartenance de l'alliage. Les différentes séries présentées dans le Tableau I-2.
- ❖ Le deuxième et le troisième chiffre identifient un alliage spécifique de la série pour tous les alliages, sauf pour la série 1xx.x. ces chiffres n'ont pas de signification particulière, ils n'indiquent pas un ordre quelconque et ne représentent aucune caractéristique de l'alliage. Dans la série 1xx.x, ils indiquent le centième pourcentage au-dessus de 99% de l'aluminium ; par exemple, 160.0 représente une pièce coulée contenant 99,60 % d'aluminium, soit une pureté relativement élevée.
- ❖ Le quatrième chiffre qui suit le point indique la forme de produit, pièce coulée ou lingot. si la désignation s'applique à une pièce moulée finie, on utilise toujours un zéro (xxx.0) ; et si on l'utilise pour un lingot à partir duquel une pièce moulée a été ou sera produite, on utilise 1 ou 2 (xxx.1 ou xxx.2).

Cependant, les alliages d'aluminium de fonderie continuent d'être désignés sous forme alphanumérique suivant la norme AFNOR NF A 02-004, la lettre du métal de base et les lettres correspondants aux éléments d'addition sont rangées par ordre de teneur décroissante en %. En outre, les lettres après le -A- correspondent aux éléments d'addition, et qui sont suivies de l'indication numérique de la teneur de l'élément d'addition si celle-ci dépasse 1%.

Exemples :

- AS10G : alliage à 10% de silicium, et à moins de 1% de magnésium
- AS7G : alliage à 7% de silicium, et à moins de 1% de magnésium ;
- ACu10S4 : alliage à 10% de cuivre, et à 4% de silicium.

I.3.3 Les atouts des alliages d'aluminium

La légèreté est le premier atout auquel on pense spontanément, au point qu'on a très longtemps utilisé l'expression « alliages légers » pour désigner ce qu'on appelle aujourd'hui les alliages d'aluminium. L'aluminium est le plus léger de tous les métaux usuels, sa masse volumique est de 2700 kg.m^{-3} , soit presque trois fois moindre à celle des aciers. La masse volumique de ses alliages est comprise entre 2600 et 2800 kg.m^{-3} . Le remplacement des pièces lourdes en acier par des alliages d'aluminium dans l'industrie automobile offre plusieurs avantages, notamment en termes d'efficacité énergétique et de réduction des émissions de CO_2 . En adoptant ces alliages plus légers, les constructeurs automobiles peuvent contribuer de manière significative à des pratiques plus durables et respectueuses de l'environnement.

L'aluminium non allié présente une excellente conductivité thermique, environ 60% de celle de cuivre, le plus performant des métaux usuels. La conductivité thermique de ses alliages dépend de leur « composition » et de leur état « métallurgique ».

La conductivité électrique de l'aluminium est d'environ deux tiers de celle du cuivre, ce qui a conduit à remplacement dans de nombreuses applications électriques. Les câbles électriques aériens en aluminium ou en ses alliages sont employés partout dans le monde.

La résistance à la corrosion, aussi importante que la légèreté, explique le développement de nombreuses applications des alliages d'aluminium. Elle a plusieurs conséquences sur leur utilisation, telles que la longue durée de vie des équipements, un entretien très réduit et la préservation de l'aspect du matériel.

De plus, les alliages d'aluminium présentent une aptitude remarquable aux traitements de surface et une facilité de mise en œuvre, renforçant ainsi leur attrait dans diverses applications industrielles.

I.4 Alliages d'aluminium de fonderie

L'une des principales méthodes de production de pièces mécaniques en alliages d'aluminium est la fonderie. En moyenne, la production de pièces moulées en alliages d'aluminium représente environ 20-25% de la production mondiale annuelle d'aluminium.

Plusieurs propriétés font des alliages d'aluminium les matériaux de choix pour les solutions techniques. Ils présentent une bonne coulabilité, ils sont légers, avec une densité d'environ un tiers de celle de l'acier. De plus, exhibent des conductivités électrique et thermique élevées ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. La grande recyclabilité de l'aluminium joue également un rôle crucial, avec un procédé de fonderie à partir de déchets d'aluminium nécessitant seulement environ 5 % de l'énergie nécessaire pour extraire la même quantité de métal primaire du minerai de bauxite, sauf que, l'aluminium de n fusions n'a pas les mêmes propriétés mécaniques, et physico-chimique que celui de première fusion.

Il existe une large gamme d'alliages d'aluminium de coulée disponible sur le marché. Parmi les plus largement utilisés, on retrouve ceux basés sur le système Al-Si. En générale, ils sont classés comme "primaires" s'ils sont élaborés à partir de minerai, et "secondaires" s'ils sont proviennent de matériaux recyclés. Les alliages secondaires contiennent généralement plus d'éléments d'impureté indésirables, affectent ainsi leurs microstructures et conduisant souvent à des propriétés inférieures à celles des alliages primaires [23].

La bonne coulabilité de ces alliages est liée à leur fluidité relativement élevée, à leur point de fusion bas, à leurs cycles de coulée courts et à leur tendance relativement faible à la fissuration à chaud [24].

I.4.1 Le moulage

La fonderie, ou moulage, est un ensemble de procédés permettant de réaliser des pièces métalliques brutes, par la coulée du métal en fusion dans un moule contenant l'empreinte de la pièce à obtenir. L'industrie de fonderies utilise généralement deux types de procédés pour couler des pièces métalliques :

- Des moules non permanents, ou moules perdus, généralement en sable.

- Des moules permanents en métal, également appelés coquilles.

I.4.1.1 Moulage en coquille

Le moulage en coquille consiste à obtenir une pièce à partir d'un moule métallique permanent, appelé coquille. Le moule est composé de plusieurs éléments assemblés entre eux. Il est utilisé de manière répétée pour la production de nombreuses pièces moulées de la même forme. Ce procédé peut également être utilisé pour produire des pièces complexes, mais les quantités produites doivent être suffisamment élevées pour justifier le coût des moules. Par rapport au moulage en sable, le moulage en moule permanent permet de produire des pièces plus uniformes, avec des tolérances dimensionnelles plus étroites, un meilleur état de surface et de meilleures propriétés mécaniques.

I.4.1.2 Moulage en sable

Le moulage en sable est très utilisé, offrant une flexibilité exceptionnelle en termes de conception, que ce soit pour la taille, la forme ou la qualité du produit final. En effet, c'est l'un des procédés les plus anciens de la fonderie, ayant résisté à l'épreuve du temps grâce à sa polyvalence qui le rend compatibles avec la plupart des métaux et alliages.

Un moule en sable se compose de deux parties essentielles, le châssis supérieur et le châssis inférieur. Ces composés interagissent pour créer les empreintes qui reproduisent la forme du modèle dans le sable compacté. En fonction des caractéristiques spécifiques du sable utilisé, on peut distinguer deux types du moulage en sable :

Moulage en sable à vert : le matériau utilisé pour ce type de moulage est un mélange composé de silice, d'argile de type bentonite et l'eau. Les grains de la silice sont liés par l'argile humidifiée. Ce mélange confère au moule une plasticité suffisante pour conserver l'empreinte de la pièce après l'extraction du modèle.

Moulage au sable à prise chimique : le sable à prise chimique est composé de silice, de résine (représentant 1 à 2% de la masse de sable) et d'un catalyseur (constituant 5 à 60% de la masse de résine). La polymérisation catalytique de la résine garantit la cohésion entre les grains de sable.

Le moulage en sable pour un alliage d'aluminium Al-Si peut produire des grains plus gros en raison de la vitesse de refroidissement relativement plus lente. Cela peut affecter les

propriétés mécaniques de l'alliage, parfois en réduisant la résistance. Cependant, la distribution des grains dépendra également des conditions de refroidissement.

Le moulage en coquille, avec sa vitesse de refroidissement plus rapide, a tendance à former des microstructures plus fines. Cela peut améliorer la résistance mécanique de l'alliage Al-Si. La solidification rapide favorise la formation de dendrites plus petites et plus uniformes.

Le choix entre le moulage en sable et le moulage en coquille pour les alliages d'aluminium Al-Si influe significativement sur les caractéristiques obtenues, notamment au niveau des microstructures. Le moulage en sable, en raison de sa vitesse de refroidissement plus lente, a tendance à produire des grains plus gros, ce qui peut parfois altérer les propriétés de l'alliage. Cependant, la distribution des grains dépendra étroitement des conditions de refroidissement, pouvant parfois offrir des résultats diversifiés en termes de microstructure.

En revanche, le processus de moulage en coquille, avec sa vitesse de refroidissement plus rapide, favorise la formation d'une microstructure plus fine. Cela tend à améliorer la résistance mécanique de l'alliage en générant des dendrites plus petite et plus uniformes.

I.4.2 Les familles d'alliages de fonderie

Les alliages d'aluminium de coulée englobent plusieurs classes de matériaux, dont la composition est influencée par les propriétés de moulage (coulabilité, usinabilité, résistance à la fissuration, retrait volumétrique) et les propriétés requises pour l'application finale de la pièce (propriétés mécaniques, aspect de surface, abrasivité et résistance à la corrosion) [14]. En plus de l'aluminium brut (famille 1xx.x), il existe six grandes familles d'alliages d'aluminium de fonderie, classés en fonction des les éléments d'alliage ajoutés (Tableau I-2). Ceux-ci se présentent sous forme de solutions solides ou de précipités. Les familles comprennent celles où les éléments d'alliages principaux sont le cuivre (2xx.x), le Silicium, Cuivre et/ou Magnésium (3xx.x), le silicium (4xx.x), le Magnésium (5xx.x), le Zinc (7xx.x) et l'étain (8xx.x).

2xx.x : famille d'alliage d'aluminium dont le cuivre est l'élément d'alliage principale (Al-Cu). Ce dernier accroît les propriétés mécaniques, notamment la dureté (et donc l'usinabilité) et la résistance à haute température sans altérer la fluidité, mais réduit la résistance à la corrosion. En outre, Les alliages d'aluminium-cuivre répondent principalement aux

exigences de résistance et de dureté. Ils présentent une résistance et une dureté élevées à température ambiante et élevée.

3xx.x, 4xx.x : l'élément d'alliage principal de ces deux familles est le silicium, auquel s'ajoute le cuivre et/ou le magnésium pour la série 3xx.x. Le silicium confère à l'alliage d'excellentes propriétés de coulée, augmentant la fluidité, réduisant la fissuration et le rétrécissement. Il améliore également la résistance à l'usure en de sa grande dureté, mais il diminue l'allongement à la rupture. Les alliages binaires aluminium-silicium présentent une excellente coulabilité et résistance à la corrosion, mais leurs propriétés mécaniques sont limitées, et leur usinabilité est faible. Les alliages d'aluminium-silicium-cuivre existent dans une large gamme de compositions ; le cuivre est ajouté pour améliorer la résistance et l'usinabilité. Les alliages d'aluminium-silicium-magnésium combinent des caractéristiques de coulée remarquables, des propriétés exceptionnelles après traitement thermique, une bonne résistance à la corrosion et une faible dilatation thermique[14].

5xx.x : Le magnésium est l'élément d'alliage principale dans l'alliage Al-Mg, il augmente la résistance à la corrosion, l'allongement à la rupture et génère un nouveau système de durcissement (Mg_2Si) après traitement thermique, mais réduit les propriétés de coulabilité et d'usinabilité.

7xx.x : les alliages Al-Zn sont très peu utilisés en raison de leur coulabilité médiocre et de leurs mauvaises propriétés mécaniques. Ils se présentent sous forme ternaire Al-Zn-Mg. Ce sont des alliages à durcissement structural avec des précipités réduits de $MgZn_2$. Le Dégazage, améliore légèrement la coulabilité, mais cela entraîne la réduction de l'allongement, une tendance accrue au micro-retrait et une agressivité chimique des alliages fondus.

Tableau I-2: Familles et propriétés des alliages d'aluminium de fonderie[22]

Familles	Elément d'alliages	Propriétés et utilisation
1xx.x	Aluminium pure	
2xx.x	Cuivre	Ils présentent une résistance et une dureté élevées à haute température et à l'ambiante. Ils sont surtout utilisés dans l'industrie aérospatiale.
3xx.x	Silicium, cuivre et/ou magnésium	Existent dans une large gamme de compositions. Le cuivre est ajouté pour améliorer la résistance et l'usinabilité, tandis que le silicium contribue à la coulabilité. Ils dominent le marché des composants des moteurs tels que les blocs moteurs, les culasses ou les pistons.
4xx.x	Silicium	Ils ont une excellente fluidité, coulabilité et résistance à la corrosion, mais une résistance limitée et une faible usinabilité. Pour les alliages hypo-eutectiques, la résistance, la ductilité et la coulabilité peuvent être améliorées par la modification de la phase eutectique.
5xx.x	Magnésium	Sont des alliages binaires de résistance et de ténacité modérées à élevées, avec une excellente résistance à la corrosion. Ils présentent une bonne soudabilité, une bonne usinabilité et un aspect attrayant. Ils sont utilisés pour produire des volants automobiles moulés sous haute pression et des composants structurels.
6xx.x	Série non utilisée	
7xx.x	Zinc	Leur usinabilité et leur résistance à la corrosion sont bonnes en général, mais ils présentent souvent une mauvaise aptitude au moulage.
8xx.x	Etain	Alliage utilisé pour les applications de roulements. Leur légèreté et leur bonne dissipation de la chaleur sont des caractéristiques avantageuses.

8xx.x : les alliages Al-Sn, où l'étain est l'élément d'alliage principal, ont été développés pour des applications telles que les roulements et les segments en raison de leur grande résistance à la fatigue. Ils présentent des caractéristiques de corrosion supérieures à la plupart des autres matériaux utilisés dans ces applications. Les quatre alliages (Al850.0, Al851.0, Al852.0 Al853.0) de cette famille peuvent être coulés à la fois en sable et en moule permanent[25].

I.5 Les alliages Al-Si

Les alliages dont le silicium est le principal élément d'alliage sont les plus importants des alliages de fonderie d'aluminium. La famille d'alliages Al-Si représente 85 % ou plus de l'ensemble des pièces moulées en aluminium, principalement en raison de leur excellente coulabilité. En outre, le silicium offre une bonne coulabilité avec une meilleure fluidité et une bonne résistance à la fissuration à haute température [16,18,22]. La quantité de silicium nécessaire dépend des propriétés souhaitées, ainsi que du procédé de moulage utilisé pour fabriquer la pièce.

Les procédés nécessitant un flux thermique plus élevé recourent à une teneur en silicium plus élevée pour améliorer la fluidité, facilitant ainsi le remplissage des cavités étroites et des dessins complexes. Une bonne coulabilité est associée aux alliages présentant une plage de solidification réduite. L'ajout de silicium réduit également la gravité spécifique et le coefficient de dilatation thermique. Les alliages commerciaux peuvent contenir du silicium à partir de concentrations hypo-eutectiques jusqu'à hyper-eutectiques avec jusqu'à environ 30 % en poids de Si [14].

En plus du silicium, élément formateur d'eutectique, d'autres éléments sont présents dans les alliages Al-Si commerciaux. Certains sont ajoutés en tant qu'éléments d'alliage secondaires pour renforcer le matériau, tandis que d'autres sont présents sous forme d'impuretés. Les principaux mécanismes responsables des effets de ces éléments d'alliage sur les propriétés des alliages Al-Si comprennent la formation de précipités de seconde phase, l'affinement du grain, l'influence sur la porosité et la modification de phase. Les éléments d'alliage les plus couramment utilisés dans les alliages Al-Si incluent Mg, Fe, Cu, Mn, Zn, Ni et P et des éléments modificateurs d'eutectique tels que Sb, Ca, Na et Sr [6].

I.5.1 Les principaux éléments d'alliage

- **Le silicium** confère à l'alliage d'excellentes propriétés de coulée, telles qu'une fluidité accrue, une fissuration et un retrait réduits (il se dilate lorsqu'il se solidifie). De plus, le silicium améliore la résistance à l'usure.
- **Le magnésium** est à l'origine de l'amélioration de la résistance et de la dureté dans les alliages Al-Si traités thermiquement. Il est couramment utilisé dans des alliages Al-Si plus complexes contenant du nickel, du cuivre et d'autres éléments dans le but de renforcer ces propriétés. L'ajout de Mg entraîne la formation de la phase Mg_2Si , qui contribue aux propriétés des alliages à haute teneur en silicium et modifie la nature et la quantité de silicium primaire formé [20,21].
- **Le cuivre** est l'élément d'alliage le plus couramment utilisé pour améliorer la résistance à l'usure des alliages Al-Si. Sa solubilité maximale dans l'aluminium est appréciable ; à l'équilibre, elle peut atteindre 6 % en poids à 546 °C [26]. Le cuivre présente un effet de renforcement significatif grâce aux caractéristiques de durcissement par vieillissement qu'il confère à l'aluminium. Les ajouts de cuivre renforcent la matrice par un processus de durcissement par précipitation (phase Al_2Cu) ou par la modification des phases Al-Fe-Si dures et fragiles par substitution dans ces phases intermétalliques [27]. Comme la résistance de ces alliages augmente avec l'ajout de Mg et de Cu, un certain compromis de la ductilité et de la résistance à la corrosion se produit [26]. La précipitation Al_2Cu est contrôlée par le traitement thermique. De nombreux alliages contiennent du cuivre, soit en tant que principal ajout (séries 2xxx ou 2xx.x), soit en tant qu'élément d'alliage supplémentaire, à des concentrations de 1 à 10 %.
- **Le nickel** peut améliorer la résistance et la dureté des alliages Al-Si à température élevée en présence de cuivre en raison de la formation de la phase Al_7Cu_4Ni [6]. Cette phase précipitée présente des valeurs de microdureté plus élevées que celles de la matrice Al [28].
- **Le Zinc** ajouté à des proportions de 1 % en poids à 4 % améliore légèrement les propriétés de traction des pièces moulées en Al-Si traitées thermiquement (T5 ou T6). L'avantage du Zn est qu'il n'affecte pas la ductilité. Les effets du Zn sont négligeables lorsqu'il est ajouté en quantités inférieures à 1 % en poids de Zn [29].
- **Le calcium** est connu comme un faible modificateur de l'eutectique aluminium-silicium. Lorsqu'il est introduit dans les alliages Al-Si avec l'ajout de silicium, le

calcium est souvent responsable de la porosité de la coulée en raison de l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène, même à des niveaux de concentration minimales [30].

- **Le sodium** est spécifié comme un modificateur optionnel pour l'eutectique Al-Si. Le sodium peut modifier avec succès la morphologie du silicium eutectique, améliorant ainsi les propriétés mécaniques [31]. Le sodium interagit avec le phosphore pour réduire leur efficacité dans la modification de l'eutectique et dans l'affinement de la phase primaire du Si [32].
- **Le strontium** est largement utilisé pour modifier l'eutectique Al-Si. Une modification efficace peut être obtenue à de très faibles niveaux d'addition, mais une gamme de Sr récupéré de 0,008 à 0,04 % en poids est couramment utilisée. Des niveaux plus élevés de Sr sont associés à la porosité de la coulée, dans des procédés où la solidification se produit plus lentement. L'efficacité du dégazage peut également être affectée négativement à des niveaux de strontium plus élevés[33].

I.5.2 Effet des impuretés

- **Le fer** est considéré comme le principal élément d'impureté et le plus commun dans les alliages Al-Si, et il peut être toléré jusqu'à un niveau de 1,5 à 2,0 % en poids. La présence de Fe dans les alliages Al-Si introduit jusqu'à six phases intermétalliques différentes à base d'Al-Fe-Si. Les alliages d'aluminium commerciaux contiennent toujours du Fe, souvent comme impureté indésirable et parfois en tant qu'élément d'alliage mineur utile [22,23].

Le fer est généralement présent dans les pièces en alliages Al-Si issues de produit du recyclage. Les intermétalliques contenant le fer les plus courants sont les phases hexagonales α -AlFeSi (Al_8Fe_2Si) et monocliniques β -AlFeSi (Al_5FeSi). D'autres phases contenant du fer, telles que Al_6Fe et Al_3Fe , peuvent également être trouvées dans ces alliages [34]. Ces phases insolubles, surtout à température élevée, sont responsables de l'amélioration de la résistance mécanique, mais peuvent également être responsables d'une mauvaise ductilité et résistance à la fatigue réduite. En outre, la présence de Fe diminue la ductilité des pièces moulées par la formation de composés intermétalliques riches en Fe, en particulier la phase b - Al_5FeSi [35]. A mesure que la fraction de la phase insoluble augmente avec la teneur en fer, la fluidité et les caractéristiques d'alimentation sont affectées négativement [26].

- **Le manganèse**, en raison de sa solubilité solide limitée dans l'aluminium, est couramment ajouté aux alliages Al-Si commerciaux à un niveau supérieur de 1 % en poids. Le Mn est fréquemment utilisé pour réduire la tendance à la soudure sous pression et pour neutraliser l'effet néfaste des impuretés de fer [28]. L'ajout de Mn favorise la formation d'intermétalliques tels que $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ plutôt que le type $Al_9Fe_2Si_2$. L'intermétallique $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ est généralement de structure cubique, ce qui lui confère de meilleures propriétés mécanique [34]. En outre, un rapport Mn/2Fe est généralement recommandé pour transformer les phases riches en Fe (β -phase) en une α -phase (en forme de script chinois).

I.5.3 Solidification d'un alliage Al-Si

Une fois le remplissage du moule terminé, le métal fondu commence à se solidifier. Durant la solidification de l'alliage Al-Si, les premiers cristaux équiaxes de la phase α -Al commencent à se former sur les parois du moule (qui sont plus froid que le noyau) lorsque la température du liquide à proximité chute rapidement en dessous du point de fusion. A la température de ce dernier point, la nucléation et la croissance de la phase α -Al primaire deviennent stables pour former la branche dite de dendrite primaire [6]. La distance entre les dendrites primaires, appelée espacement des bras des dendrites primaires (DAS, Dendrite Arm Spacing), est constante pendant la croissance si la vitesse de solidification est constante. Au fur et à mesure que la croissance se poursuit, la surface de la branche primaire devient instable et les perturbations sont ainsi développées et deviennent finalement des cellules dendritiques secondaires stables[36]. La distance entre les dendrites secondaires est une caractéristique importante de la microstructure et est nommée espacement des bras de dendrites secondaires (SDAS, Secondary Dendrite Arm Spacing).

La composition de ces dendrites en Si est inférieure à celle du liquide environnant, car la solubilité de Silicium dans l'aluminium diminue avec la température. Ainsi, le silicium se repousse à la surface du cristal en croissance, abaisse la température de solidification du liquide en raison de l'effet de surfusion. Cela ralentit la solidification, car plus de chaleur doit être évacuée pour solidifier le liquide dans cette couche. Cependant, si un germe du cristal en croissance pouvait traverser cette couche de liquide en surfusion, il se trouverait dans un milieu pauvre en silicium et pourrait se solidifier de manière thermodynamiquement favorable. Cette excroissance est instable et se développe rapidement. Ceci explique pourquoi les cristaux

d'aluminium se développent généralement sous forme de dendrites, plutôt que sous forme de sphères ou d'aiguilles (Figure I-1).

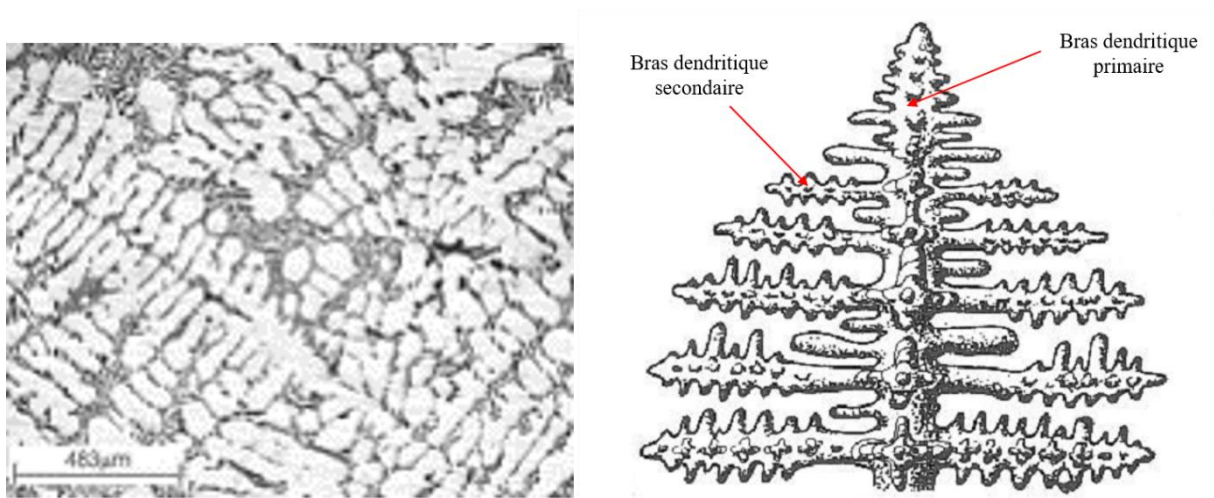


Figure I-1 : forme d'une dendrite[37]

Cependant, dans certaines conditions, la structure des alliages Al-Si peut être constituée de grains sous forme granulaire, d'un diamètre moyen de 100 μm , comme illustré dans l'étude portant sur l'étude de l'alliage AlSi9Cu3(Fe) (Figure I-2)[2].

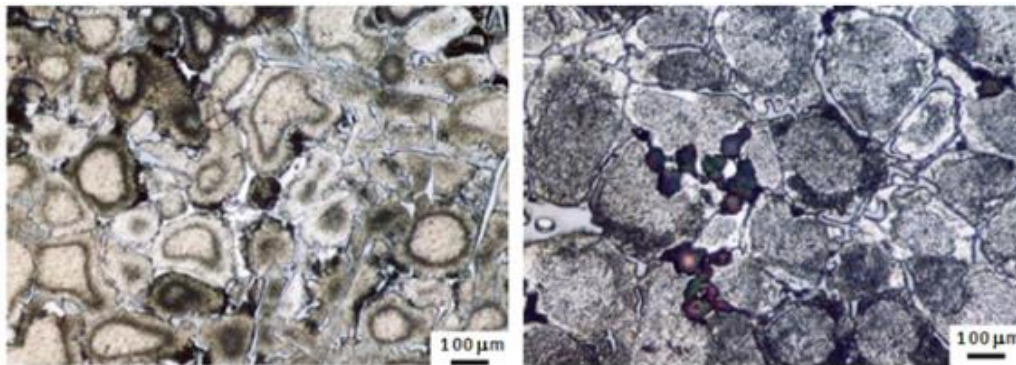


Figure I-2 :Microstructure alliage de fonderie AlSi9Cu3 (Fe) (a) échantillon non traité, (b) échantillon après traitement de mise en solution six heures à 520 °C[2].

I.5.3.1 Phase primaire et l'eutectique

La microstructure des alliages Al-Si de fonderie est principalement constituée d'une phase primaire α -Al ductile, généralement sous forme de dendrites, qui représente la plus grande fraction volumique. Elle est associée à un mélange eutectique d'aluminium et de

silicium [19,20,21,22]. La proportion de mélange eutectique dans la microstructure dépend du niveau de Si. La teneur en silicium dans les alliages Al-Si commerciaux standardisés varie de 5 à 23 % en poids. En fonction de cette teneur, les alliages Al-Si de coulée peuvent être classés commercialement en trois groupes : alliages hypoeutectique, eutectique ou hypereutectique, comme le montre le diagramme de phase d'équilibre présenté sur la Figure I-3[31]. Les trois compositions associées aux trois structures présentées sur les Figure I-3b, c et d.

- a. **Les alliages hypo-eutectiques, avec 5 à 11 % en poids de silicium,**
- b. Les alliages eutectiques et quasi eutectiques, avec 11 à 13 % en poids de silicium,
- c. Les alliages hyper-eutectiques, avec 13 à 25 % en poids de silicium.

Les alliages d'aluminium de fonderie présentent différents types d'eutectiques, principalement l'eutectique Aluminium-Silicium (α -AlSi), qui est le plus courant. Ce type d'eutectique est composé de cristaux d'aluminium et de silicium. Il existe également l'eutectique β -Aluminium-Silicium (β -AlSi), caractérisé par des cristaux de silicium dans une matrice d'aluminium. En plus de ces types principaux, d'autres alliages peuvent présenter des eutectiques particuliers, selon leur composition et les conditions de solidifications lors du processus de fonderie. Ces eutectiques jouent un rôle déterminant dans les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages d'aluminium.

Le système Al-Si est un eutectique binaire simple, où l'aluminium a une solubilité négligeable dans le silicium, tandis que ce dernier à une solubilité limitée dans l'aluminium. La solubilité de Si dans Al atteint au maximum 1,5 % à la température eutectique. La solubilité solide de l'aluminium dans le silicium est pratiquement nulle, quelle que soit la température. Cela signifie que la phase cristalline mixte β -Si est absente, et que cette phase est remplacée par du silicium pur. Par conséquent, l'eutectique des alliages Al-Si est une structure α -Al + Si, et non α -Al + β -Si [38].

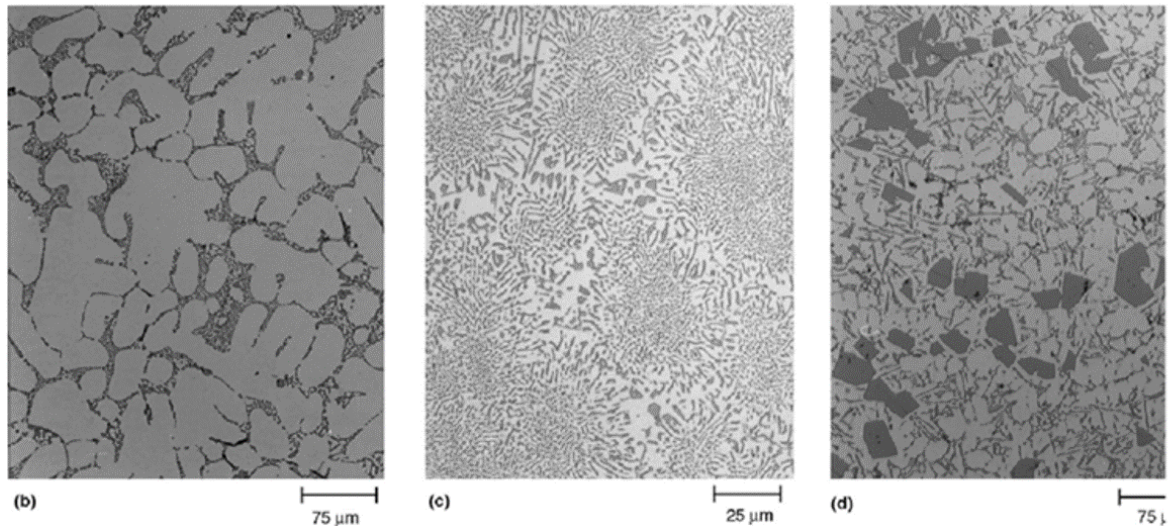
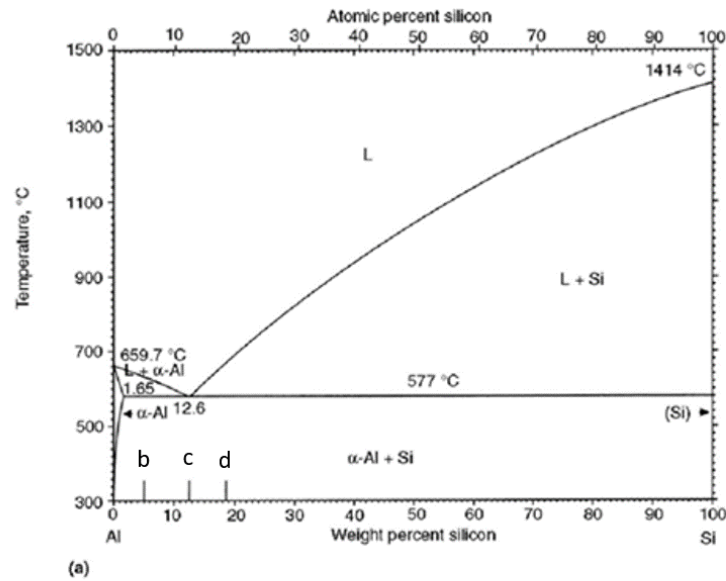


Figure I-3 : (a) Diagramme d'équilibre Al-Si. (b) alliage hypo-eutectique (1,65-12,6 % Si), (c) alliage eutectique (12.6% Si), (d) alliage hyper-eutectique (>12.6% Si)[4].

L'alliage étudié dans cette thèse, AlSi10Cu (Fe), est un alliage hypo-eutectique (à 10% de Si), correspondant à la zone b dans le diagramme de phases (Figure I-3.b). La présence de Cu, Mg et Fe dans l'alliage entraîne la formation de divers composés intermétalliques, de composition binaire, ternaire ou d'ordre supérieur, insolubles dans sa microstructure. Les phases intermétalliques les plus courantes sont Al_2Cu , Mg_2Si et plusieurs d'autres riches en fer. Ces dernières peuvent adopter différentes formes, notamment en grandes ou petites aiguilles, plaquettes, écriture chinoise, sphéroïdales ou globulaires, polygonales, hexagonales, polyédriques ou en amas. Plusieurs compositions et morphologies de ces phases sont identifiées dans la littérature, telles que la β (Al_5FeSi) en forme d'aiguille ou de plaque, les phases α -

$Al_{12}(Fe,Mn)_3Si_2$ et Al_8Fe_2Si sous forme de scripts chinois, la phase π ($Al_8Mg_3FeSi_6$) et $\delta(Al_4FeSi_2)$ [2,31,32,33, 34,39].

La formation de ces phases devrait résulter de réactions successives pendant la solidification, avec un nombre croissant de phases impliquées à mesure que la température décroît. En pratique, Backerud et al [40] et samual et al. [41] ont identifié cinq réactions dans l'alliage 319.1, avec au maximum quatre phases solides, comme indiqué dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : les réactions de formation de phases pendant la solidification dans les alliages d'aluminium suivant Backerud et al. [40] et samual et al. [41].

Backerud et al.	Température (°C)	Samual et al.	Température (°C)
Réseau de dendrites (Al)	609	Réseau de dendrites (Al)	610
$Liq \rightarrow (Al) + Al_{15}Mn_3Si_2 + (Al_5FeSi)$	590		
$Liq \rightarrow (Al) + Si + Al_5FeSi$	575	précipitation de l'eutectique Si	562
		précipitation de $Al_6Mg_3FeSi_6 + Mg_2Si$	554
$Liq \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Si + Al_5FeSi$	525	précipitation de Al_2Cu	510
$Liq \rightarrow (Al) + Al_2Cu + Si + Al_5Mg_8Cu_2Si_6$	507	précipitation de $Al_5Mg_8Cu_2Si_6$	490

I.5.3.2 Modification de l'eutectique

Les alliages Al-Si sont aussi commercialement intéressants car la microstructure du silicium peut être modifiée par l'ajout de faibles concentrations de certains éléments. Le terme "modification" décrit le changement de taille et de morphologie du Si eutectique, passant d'une structure en paillettes grossières à une structure en paillettes fines.

Dans les conditions de solidification industrielle, le silicium de l'eutectique adopte une structure en forme de plaque grossières, dures et cassantes, entraînant ainsi des propriétés mécaniques médiocres, en particulier la ductilité de l'alliage [42]. Pour améliorer la ductilité, la morphologie des particules de Si sous forme de plaque peut être modifiée par un traitement de modification, consistant à affiner la phase eutectique du Si par l'ajout d'une petite quantité d'un modificateur tel que Sr, Na ou Sb. La structure du silicium obtenue après modification,

présente une fine structure en forme de corail étroitement liée, formée de fibres à section transversale arrondie (Figure I-4)[43,44].

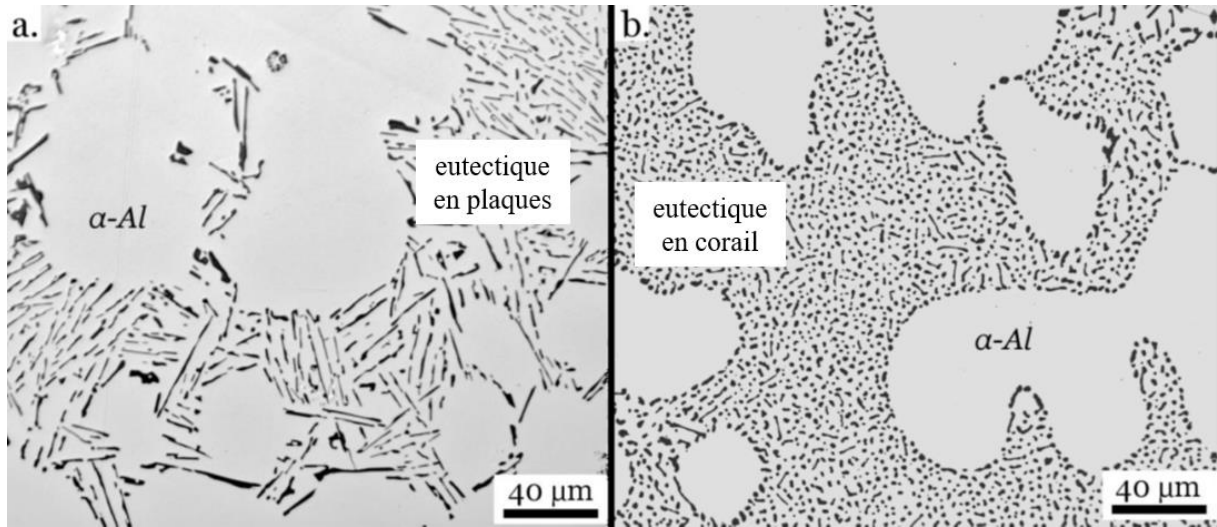


Figure I-4 : Comparaison entre la microstructure de l'eutectique non modifiée et modifiée dans un alliage Al - 7 % en poids de Si. a) eutectique en plaque, b) eutectique en corail[45].

Généralement, les traitements de modification de l'eutectique sont effectués pour améliorer les propriétés mécaniques des alliages Al-Si hypo-eutectiques [46,47]. Cependant, cet avantage est compromis par le fait que les pièces dont l'eutectique est modifié, présentent une porosité plus élevée par rapport aux pièces non modifiées [48].

I.5.3.3 Vitesse de solidification

La vitesse de solidification a une influence significative sur la taille, la morphologie et la distribution de tous les constituants microstructuraux, et donc elle impacte les propriétés des alliages d'aluminium, en particulier la susceptibilité à la fissuration à chaud ou la susceptibilité à la porosité[49].

L'augmentation de la vitesse de refroidissement affine la taille des grains, diminue le SDAS, modifie la morphologie du Si eutectique, qui évolue de plaques larges et allongées à des plaques plus petites et plus rondes, et réduit la taille de tous les composés intermétalliques, quel que soit leur type.

Dobrzański et al. ont montré qu'avec une vitesse de solidification élevée, on obtient des particules de silicium plus petites (Figure I-5) [50].

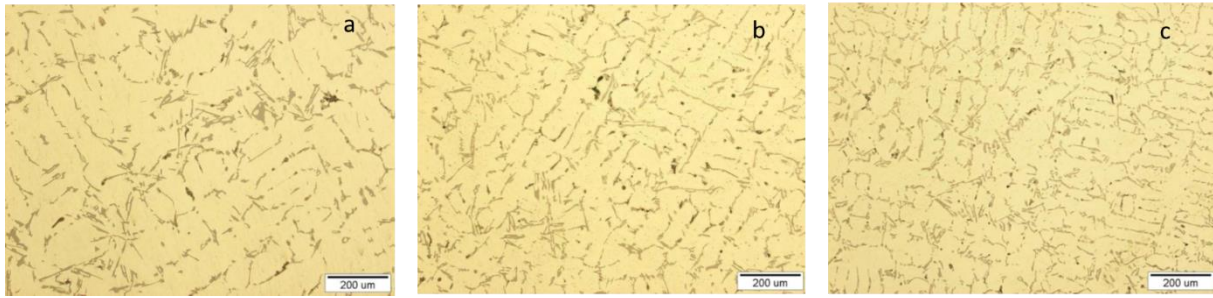


Figure I-5 : Microstructure de l'alliage AlSi7Cu solidifié à différentes vitesses a) $0,18 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{S}^{-1}$, b) $0,46 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{S}^{-1}$, c) $0,96 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{S}^{-1}$ [50].

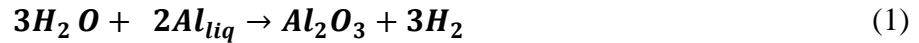
I.5.3.4 La porosité dans les alliages Al-Si

Les alliages Al-Si présentent fréquemment des défauts de coulée, tels que la porosité et les inclusions, qui peuvent considérablement altérer les propriétés de ces matériaux. La porosité, définie comme manque de matière solide, constitue le défaut le plus courant et le principal inconvénient dans les pièces coulées en Al-Si. Son effet est de rendre discontinue la phase solide, entraînant une dégradation des propriétés mécaniques et une réduction de la durée de vie des pièces.

Les deux causes principales de la porosité sont le retrait du solide lors de la solidification et la dissolution du gaz d'hydrogène dans le liquide[38,51]. Pendant la solidification, les canaux interdendritiques, normalement compensés par le liquide pour le retrait du solide, se ferment, isolant ainsi des zones où les porosités vont apparaître. En effet, la distribution et la taille de la porosité dans les alliages Al-Si sont essentiellement contrôlées par l'espacement des bras de dendrites secondaires (SDAS)[52].

La porosité causée par l'hydrogène résulte de la différence de solubilité de ce celui-ci dans les phases liquide et solide, la solubilité dans le solide étant beaucoup plus faible que dans le liquide. Pendant la solidification, l'hydrogène de solide est rejeté vers le liquide, entraînant une augmentation de la concentration en hydrogène dissout dans le liquide. Si, lors de la solidification, la concentration en hydrogène dissout dans le liquide dépasse la limite de solubilité, le liquide est alors saturé en hydrogène, ce qui peut conduire à la formation de pores.

L'hydrogène provenant de la réduction de l'humidité par la réaction d'oxydation de l'aluminium suivant l'équation (1) :



La principale source d'humidité est l'air ambiant, se présente sous forme de vapeur d'eau dans l'atmosphère des fours de coulée. La morphologie des pores dépend de la microstructure, qu'elle soit colonnaire ou équiaxe, comme illustré sur la Figure I-6. Les pores causés par l'hydrogène sont généralement de forme approximativement sphérique, émergeant initialement sous forme de bulles dans le liquide.

La formation des porosités est également conditionnée par les conditions de solidification (vitesse de refroidissement) et les propriétés de l'alliage.

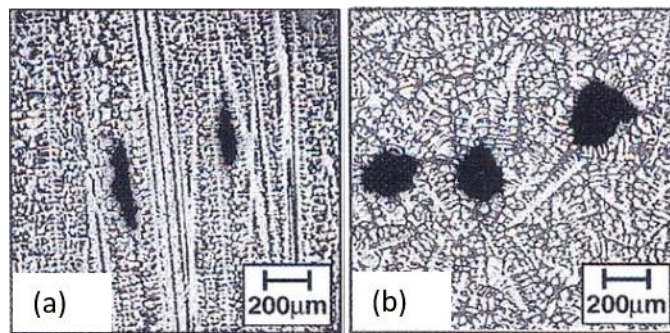


Figure I-6 :Morphologie des pores pour une microstructure (a) colonnaire (b) équiaxe (b)[53].

La porosité présente dans les alliages d'aluminium de fonderie a un effet négatif sur leurs propriétés mécaniques ainsi que sur leur résistance à la corrosion.

Cette porosité, représentée par des vides ou des cavités dans la pièce métallique, tend à affaiblir les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium en agissant comme des zones de concentration de contraintes. Par conséquent, cela peut altérer la capacité de l'alliage à supporter des charges mécaniques, affectant ainsi sa résistance à la traction, à la compression, et sa capacité à résister à d'autres sollicitations mécaniques. De plus, la porosité peut affecter la ductilité, compromettant ainsi sa capacité à absorber les chocs ou à subir des déformations plastiques sans rupture.

La porosité peut également impacter la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Ces cavités créent des voies préférentielles pour la pénétration de substances corrosives, ce qui peut accélérer le processus de corrosion. Les environnements corrosifs ont tendance à attaquer plus facilement les zones poreuses, conduisant à une dégradation plus rapide des pièces mécaniques et compromettant ainsi la durée de vie des structures métalliques[53].

I.5.4 Domaines d'utilisation des alliages Al-Si de fonderie

L'aluminium a été présenté pour la première fois en tant que métal digne d'intérêt en 1855. À cette époque, il était plus précieux que l'or et ne trouvait aucune application connue. Ses premières applications étaient dans la décoration et les articles de cuisine, et ça n'a pas changé jusqu'à ce que les militaires décident d'étudier son utilisation[36].

L'utilisation des pièces moulées en alliages d'aluminium n'a cessé de croître depuis la seconde guerre mondiale. Les alliages d'aluminium contenant de silicium comme constituant principale sont les alliages commerciaux de fonderie les plus importants, ils ont de nombreuses applications dans les industries automobile et aérospatiale.

Dans l'industrie automobile, les composants du groupe motopropulseur sont souvent conçus à partir de pièces moulées en Al-Si. Par exemple, un bloc moteur V8 coulé en aluminium pèse environ 32 kg, contre 68 kg pour la fonte [54]. Actuellement, environ 80 % des culasses et 25 % des blocs sont fabriqués en alliages d'aluminium moulé[36]. Des exemples de pièces automobiles fabriquées en alliage d'aluminium-silicium de fonderie sont illustrés sur Figure I-7.

Pour l'aérospatiale, Les pièces moulées sont généralement fabriquées à l'aide de procédés qui se prêtent à une capacité de volume plus faible, mais qui permettent d'obtenir des pièces complexes et des tolérances mécaniques, de corrosion et dimensionnelles spécifiques. Des exemples de pièces moulées en aluminium pour l'aérospatiale sont présentés à la Figure I-8., des structures en aluminium corroyé, qui doivent être soudés pour former la pièce recherchée, sont remplacées par pièces moulée en Al-Si dans l'industrie aérospatiale, en utilisant le procédé de moulage à la cire. Un exemple, illustré à la Figure I-8.c, est l'ailette du l'Embraer Phenom, qui était auparavant fabriquée à partir de blocs d'aluminium usinés en deux matériaux, puis soudés ensemble ; aujourd'hui, elle est fabriquée à partir d'une seule pièce moulée à la cire [36].

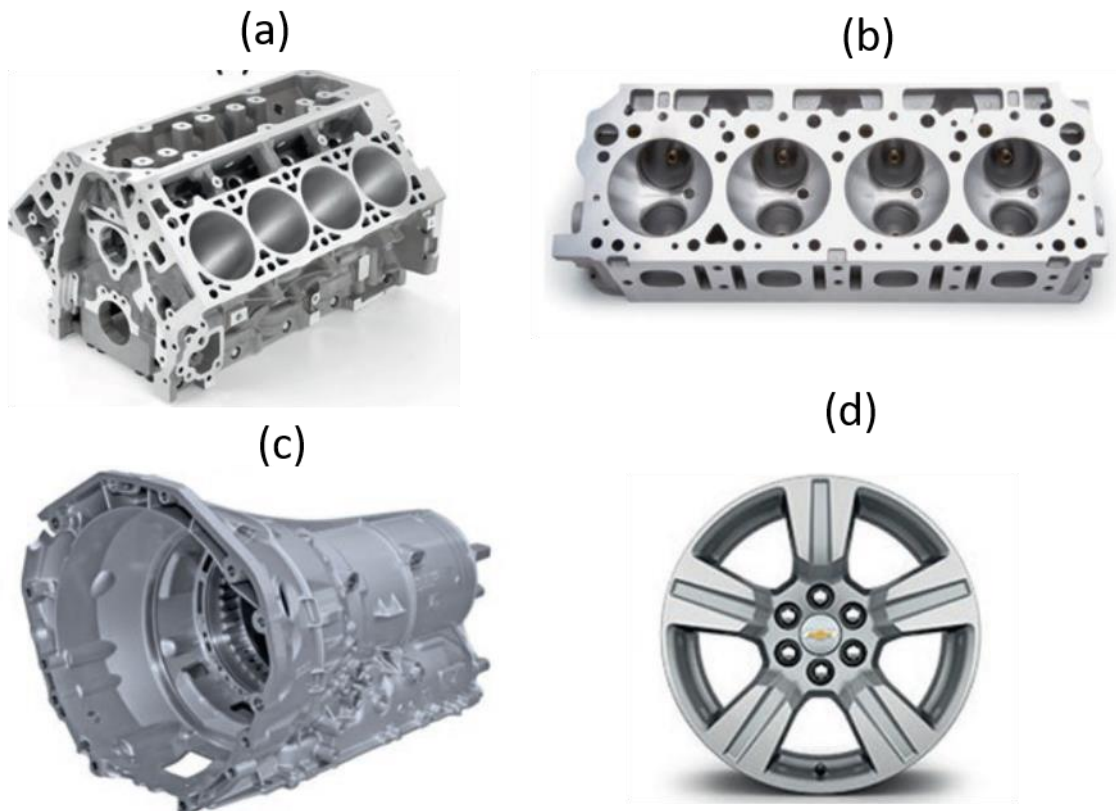


Figure I-7 : (a)Bloc moteur, procédé de moulage en sable. (b) Culasse, (c)Boîtier de vitesse, (d) Jante de roue[36].

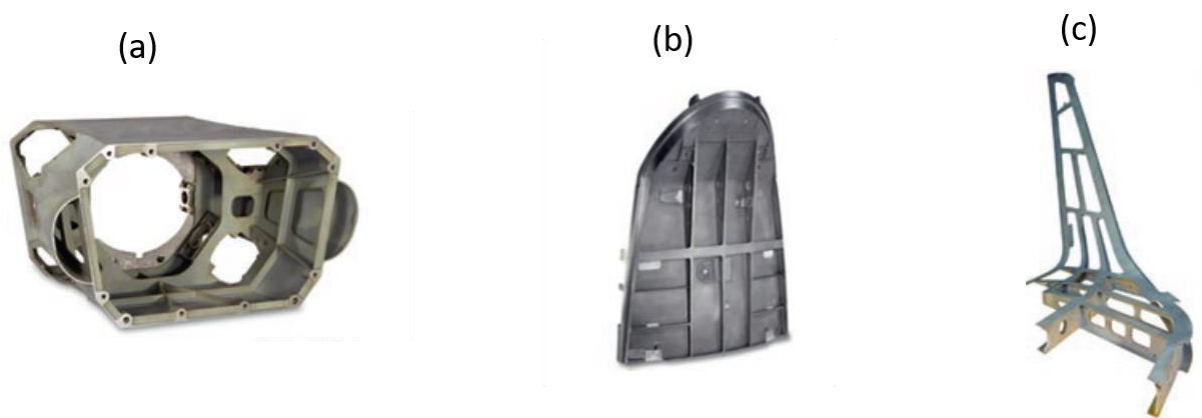


Figure I-8 : a) Support d'avionique du cadre arrière en alliage Al-Si7-Mg moulage en sable, b) Support de la cabine d'un avion en alliage Al-Si, c)l'ailette de l'avion Embraer Phenom en alliage Al-Si7-Mg[36]



**Chapitre II : Corrosion des alliages
d'aluminium-silicium de fonderie**

II. Corrosion des alliages d'aluminium-silicium de fonderie

II.1 Introduction

Les alliages d'aluminium-silicium de fonderie sont largement utilisés, notamment dans l'automobile et l'aérospatial, en raison de deux principales propriétés, à savoir leur excellentes caractéristiques mécaniques et leur résistance appréciable à la corrosion généralisée [55]. Cependant, l'optimisation simultanée de ces deux propriétés demeure un défi majeur. La diversité des éléments d'alliage présents dans ces matériaux influence la microstructure, conférant ainsi des propriétés mécaniques améliorées. Néanmoins, cette diversité engendre une chimie de surface extrêmement hétérogène, affectant la structure de film d'oxyde qui se forme à la surface de ces alliages et auquel leur résistance à la corrosion est attribuée.

Les caractéristiques structurales de film passif dépendent de la composition de l'alliage, de la distribution des micro-défauts (microporosité) ainsi que les macro-défauts tels que les inclusions, les composés intermétallique et la porosité

Ce chapitre débute par une revue de l'état actuel des connaissances sur la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Ensuite, nous aborderons particulièrement la corrosion des alliages Al-Si de fonderie, en analysant l'effet des divers paramètres microstructuraux sur leur comportement électrochimique.

II.2 Généralités sur la corrosion

II.2.1 Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique d'un matériau, généralement un métal, avec son environnement, lui permettant le retour à son état initial d'oxyde, et qui entraîne une détérioration de ses propriétés utiles (une perte d'énergie libre).

La corrosion d'un matériau peut se développer selon trois processus distincts, chacun caractérise un type de corrosion :

- **La corrosion chimique** : provoquée par la réaction du métal avec les gaz secs et les diélectriques liquides, elle se produit sans formation du courant électrique.

- **La corrosion biochimique** : il s'agit de l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées ou sur des implants utilisés dans le corps humain, par exemple.
- **La corrosion électrochimique** : également appelée corrosion aqueuse, c'est le type sur lequel notre étude se focalise. Elle est due à l'apparition du courant électrique résultant de l'interaction du métal avec l'électrolyte.

Dans ce qui suit, nous entendons par corrosion la dégradation lente, progressive ou rapide des propriétés des alliages d'aluminium en raison de l'environnement électrolytique dans lequel ils sont placés.

II.2.2 Bases électrochimiques de la corrosion aqueuse

II.2.2.1 Réaction élémentaire de corrosion

La corrosion aqueuse est un processus électrochimique qui se produit à l'interface entre un matériau (électrode) et un électrolyte. Ce processus, en général, est le résultat de deux réactions simultanées et équilibrées en charges électriques.

- L'oxydation du métal équivaut à une perte d'électrons, suivant la réaction suivante :



- La réduction d'un ion présent dans la solution est un gain d'électrons, suivant la réaction fondamentale :



Ces deux réactions se déroulent à des endroits distincts de la surface du métal. La surface sur laquelle l'oxydation a lieu est appelée anode, et la réduction a lieu sur une cathode.

Une réaction électrochimique implique un échange d'électrons ; lorsque l'oxydation se produit, entraîne la libération d'électrons, une réduction simultanée se produit pour capter ces électrons libérés. Ainsi, la réaction (1) est équilibrée par une réduction simultanée des ions présents dans la solution, qui capturent les électrons libérés.

De cette manière, une réaction électrochimique est une transformation chimique qui implique un transport de charge à l'interface électrode-électrolyte.

II.2.2.2 Interface électrode métallique /électrolyte

Les réactions électrochimiques de corrosion se déroulent à l'interface entre le métal et la solution, connue sous le nom de « double couche », représentée sur la Figure II-1. Différents modèles ont été développés pour décrire les propriétés électriques de l'interface métal-solution.

Le premier modèle, attribué à Helmholtz (1979), assimile cette interface à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface.

Plus tard, Gouy et Chapman ont apporté des améliorations significatives à ce modèle en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, associée à l'agitation thermique. Le modèle actuellement utilisé est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui combine les deux modèles en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (désignée alors sous le nom de couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

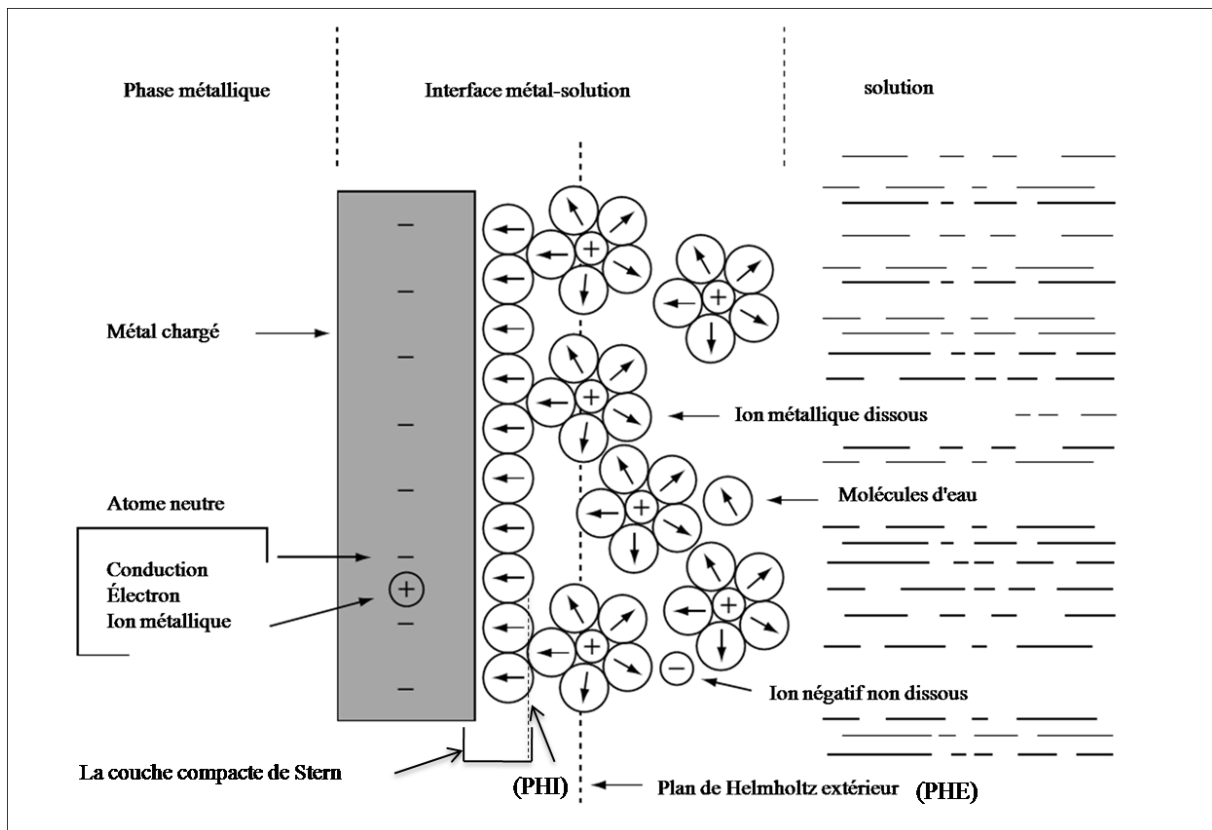


Figure II-1: Schéma de la double couche de l'interface métal-solution[16]

II.2.2.3 Cellule de corrosion locale

La corrosion d'un matériau est la conséquence de son interaction avec son environnement. Pour que la corrosion survienne, quatre éléments fondamentaux doivent être présents dans la cellule de corrosion : l'anode, la cathode, un conducteur ionique et un conducteur électronique. En outre, la corrosion d'un métal dans une solution aqueuse suit le même principe d'une pile électrochimique à deux électrodes. Généralement, l'anode et la cathode coexistent sur une seule électrode. Par exemples, dans le cas de la corrosion intergranulaire, le joint de grain et le grain constituent respectivement l'anode et la cathode; dans une microstructure biphasée, la particule intermétallique et la matrice agissent comme les deux électrodes dans le cas de la corrosion par piqures (Figure II-2).

La microstructure des alliages d'aluminium est très hétérogène, contenant différentes phases et particules intermétalliques. Ces dernières présentent généralement des caractéristiques électrochimiques différentes de celles de la matrice, ce qui conduit à la formation de cellules micro-galvaniques (piles locales). Le **Tableau II-1** présente le potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques fréquentes dans les alliages d'aluminium.

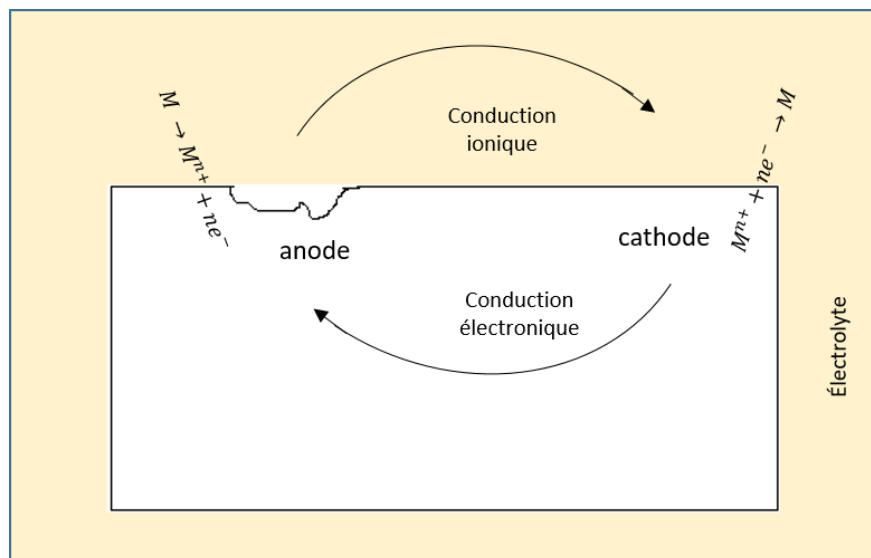


Figure II-2 : Représentation d'une cellule de corrosion locale (pile locale)

Tableau II-1 :potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [16]

Particules intermétalliques/ Seconde phase		$E_{\text{corr}}(\text{mV}_{\text{ECS}})$
particules cathodiques	Si	-170
	Al_3Ni	-430
	Al_2Cu	-440
	Al_3Fe	-470
	Al_6Mn	-760
	Al	-840
Particules anodique	Al_2CuMg	-910
	MgZn_2	-960
	Al_3Mg_2	-1150
	Mg_2Si	-1190
	Al_8Mg_5	-1240

II.3 Comportement électrochimique de l'aluminium

II.3.1 Réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium

La corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux se déroule suivant la réaction :



Pour la corrosion de l'aluminium et de la plupart des métaux usuels dans les milieux aqueux naturels, c'est-à-dire dont le pH est proche de la neutralité, des considérations thermodynamiques montrent que seulement deux réactions de réduction sont possibles :

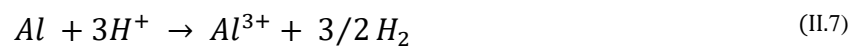
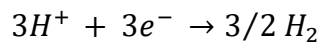
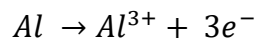
- Réduction des protons H^+ provenant de la dissolution de l'eau.



- Réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.



Globalement la corrosion de l'aluminium dans un milieu aqueux est la somme des deux réactions (3) et (4), l'oxydation et la réduction.



II.3.2 Le potentiel standard d'un métal

Le potentiel standard est une donnée thermodynamique qui indique simplement si une réaction est possible ou non. Pour déterminer le potentiel d'un métal (électrode), il est nécessaire de le connecter à une autre électrode solide, appelée électrode de référence, dont le potentiel est défini comme une constante. Généralement, le potentiel standard est donné par rapport à l'électrode à hydrogène normale, à laquelle une valeur de zéro (0) a été conventionnellement attribuée pour le potentiel[16].

Les réactions d'oxydation des métaux sont classées selon leurs potentiels standards. Une échelle des potentiels des métaux est donnée dans le Tableau II-2. Les métaux à potentiel électronégatif ont tendance à s'oxyder, et donc à se corroder en milieux aqueux, si les conditions le permettent. Cette tendance est d'autant plus forte que le potentiel est plus électronégatif.

Cependant, en pratique, le potentiel standard n'est pas toujours pris en considération, car il est principalement d'ordre théorique et ne s'applique qu'aux métaux purs, ne tenant pas compte des phénomènes de passivation. Par exemple, le cas de l'aluminium et du plomb, selon leur potentiel standard, ils devraient être des métaux très peu stable en présence d'humidité. Cependant, l'expérience montre qu'il n'en est pas, parce que l'aluminium et le plomb recouvrent d'un film d'oxyde naturel qui modifie son comportement par rapport aux prévisions thermodynamiques.

II.3.3 Le potentiel de corrosion (dissolution)

Le potentiel de corrosion (E_{cor}) est mesuré sur des métaux et alliages dans des milieux aqueux après avoir tracé la courbe de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus

dépendent des conditions expérimentales, la nature de la solution, la composition de l'alliage, l'état de surface de métal, etc. de plus, ces valeurs peuvent varier sensiblement en fonction de la durée d'immersion dans la solution.

Tableau II-2 : Potentiels standard de quelques métaux [16]

Reaction	Potential (V)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+1.42
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1.20
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.83
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.80
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.80
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0.34
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.12
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.14
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.23
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.27
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.40
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.71
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.76
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.63
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.66
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.38
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.71

II.3.4 Le potentiel de pique

La corrosion localisée de l'aluminium se produit dans le domaine passif, se manifestant par la formation aléatoire de piqûres. Le potentiel de piques correspond au point dans la courbe intensité en fonction de potentiel ($i=f(E)$) où une augmentation brutale de la densité de courant est observée.

Dans l'étude de la corrosion des alliages d'aluminium, le potentiel de piqûre n'a pas la même importance que pour les aciers. Contrairement à ces derniers, les courbes de polarisation de l'aluminium ne présentent pas de domaine de passivation distinct. En effet, le potentiel de corrosion pour l'aluminium se confond presque avec celui des piques, de fait de la nature passive de de matériau [16].

II.3.5 Diagrammes d'équilibre E-pH (POURBAIX) de l'aluminium

Le diagramme E-pH, souvent utilisé pour prédire les réactions possibles dans un système sous des conditions spécifiques, offre des indications précieuses sur la corrosion, l'immunité et la passivation éventuelle.

Le diagramme POURBAIS (E-pH) de l'aluminium dans l'eau à 25°, présenté sur la Figure II-3, illustre le caractère amphotère de l'aluminium. Son film d'oxyde protecteur demeure stable dans un milieu neutre, mais il devient soluble dans des conditions à la fois acides et alcalines[56]. Ce film d'oxyde, formé à température ambiante, n'a que quelques nanomètres d'épaisseur et se présente sous forme amorphe. À des températures plus élevées, des films plus épais se développent, composés généralement d'une fine couche barrière amorphe en contact avec le métal, suivie d'une deuxième couche cristalline plus épaisse adjacente à cette première. Ces différences de structure offrent des indications sur les propriétés de protection offertes par le film d'oxyde en fonction des conditions environnementales, permettant ainsi de mieux anticiper les réactions électrochimiques et les comportements corrosifs de l'aluminium dans divers milieux.

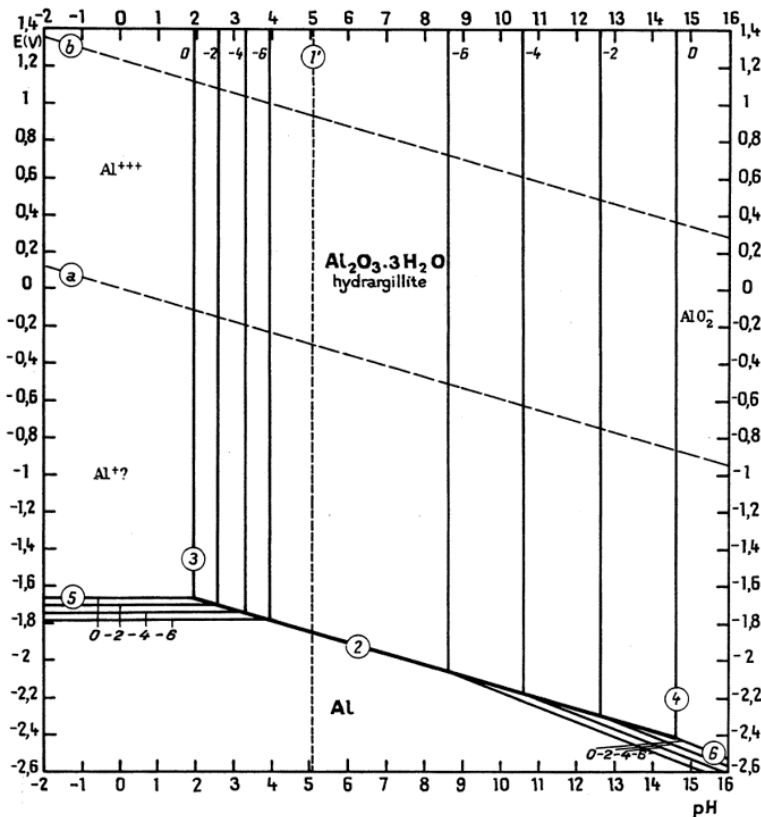
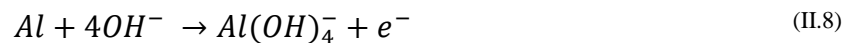


Figure II-3 : diagramme d'équilibre E-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C [56].

Dans les solutions aqueuses neutres ($4 < \text{pH} < 9$), un film d'oxyde d'une épaisseur d'environ 50 \AA protège le métal (passivation). L'aluminium n'est corrodé de manière homogène que dans une solution très acide, avec formation d'ions d'aluminium (Al^{3+}) suivant la réaction :



Ou dans une solution alcaline, avec formation d'aluminates ($\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$) suivant la réaction suivante :



La résistance et la stabilité de la couche d'oxyde dépendent du milieu ambiant, de la composition de l'alliage et de la structure microscopique du métal.

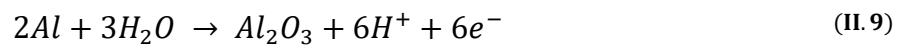
Le comportement électrochimique de l'aluminium est étroitement lié au film d'oxyde naturel qui joue un rôle déterminant dans sa résistance à la corrosion. Ainsi, le potentiel mesuré sur l'aluminium ne reflète pas celui du métal, mais un potentiel mixte influencé par à la fois le film d'oxyde et le métal sous-jacent.

Un diagramme d'équilibre permet de déterminer les espèces chimiques stables, leur domaine leurs plages de stabilité et les directions probables des réactions dans un système donné. Cependant, il n'a pas la capacité de prédire la vitesse à laquelle la corrosion peut se produire. Il offre plutôt un aperçu des équilibres chimiques possibles sans fournir des informations sur la cinétique des réactions de corrosion.

II.3.6 Caractère passif de l'aluminium

L'aluminium, tels que la plupart des métaux et alliages, à l'exception de l'or, présente à sa surface un mince film d'oxyde protecteur résultant de réactions entre sa surface et l'environnement. Ce film, hautement résistant à la corrosion, adhère étroitement à la surface de l'aluminium et présente la capacité de se régénérer instantanément en cas de dommage [57]. En effet, l'aluminium qui est l'un des métaux les moins nobles, il est remarquablement stable et résistant à la dissolution dans les environnements oxydants neutres. Cependant, il se révèle soluble dans des environnements acides et alcalins comme en témoigne le diagramme potentiel-pH (Figure II-3).

Le potentiel de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à 25° avoisine -0,5V par rapport à l'électrode à hydrogène, tandis que son potentiel standard est -1,66V. Cette différence très importante entre ces deux potentiels découle de la formation spontanée du film passif à la surface de l'aluminium dès qu'il entre en contact avec un agent oxydant, comme décrit par l'équation suivante :



II.3.7 Structure de film passif

Le film d'oxyde passif est fortement lié à la surface, il est constitué de deux couches superposées dont l'épaisseur totale est comprise entre 4 et 10 nm.

La première couche, en contact avec le métal et très compacte, constituée de l'alumine (Al_2O_3) ; appelée couche barrière en raison de ses propriétés diélectriques. Sa structure peut être cristalline ou amorphe. Elle se forme à toute température dès que le métal liquide ou solide entre en contact avec l'air ou un milieu oxydant ; la température n'agit que sur l'épaisseur finale.

La deuxième couche est amorphe, croît sur la couche barrière par réaction avec le milieu extérieur. Elle est constituée d'oxydes hydratés (bayerite ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ou boehmite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)), dont l'épaisseur dépend du milieu, de température et du temps d'exposition [58].

Des films plus épais se forment à des températures plus élevées; constitués d'une première couche barrière amorphe et d'une couche cristalline plus épaisse à côté de la couche barrière. Des films relativement épais et très protecteurs de boehmite, oxyde d'aluminium hydroxyde $AlOOH$, se forment dans l'eau proche de son point d'ébullition, notamment si elle est légèrement alcaline, et des films plus épais et plus protecteurs se forment dans l'eau ou la vapeur à des températures encore plus élevées [59].

Les détails et les conditions de croissance des films d'oxyde sur les alliages d'aluminium ont été décrits dans un certain nombre de publications [60,61,62,63].

II.4 Types de corrosion des alliages d'aluminium

Suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, les alliages d'aluminium peuvent se corroder sous différentes formes, corrosion généralisée, corrosion galvanique, corrosion inter-granulaire, corrosion caverneuse et corrosion par piqures...etc.

II.4.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée, appelée aussi corrosion uniforme, est la plus courante. Elle entraîne la plus grande perte de métal. Cependant, elle est prévisible et le concepteur peut éviter les problèmes accidentels catastrophiques de corrosion. L'acier et les alliages de cuivre sont les plus exposés à ce type de corrosion. Quant aux alliages d'aluminium, ils sont atteints rarement par la corrosion générale, sauf dans des milieux corrosifs spécifiques tels que les milieux très acides et alcalins comme on peut le constater sur le digramme de Pourbaix (Figure II-3).

II.4.2 Corrosion intergranulaire

Parmi les différentes formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages, la corrosion intergranulaire, elle correspond à une attaque sélective au niveau des joints de grains (interface entre deux grains). Les éléments d'alliage tels que Cu, Mg et Zn, Ajouté à l'aluminium pour augmenter ses propriétés mécaniques, s'accumulent aux joints de grain sous forme de particules intermétalliques. En conséquence, les propriétés électrochimiques des joints des grains sont différentes de celles de la microstructure globale ou adjacente de l'alliage. En outre, des composants intermétalliques moins nobles que la solution solide, précipitent dans les joints de grains, entraînant la formation de cellules micro galvaniques.

Par ailleurs, un alliage d'aluminium contenant de magnésium peut entraîner la précipitation dans les joints de grains de la phase Mg_2Al_3 , moins noble par rapport à la matrice. Formant ainsi, une cellule micro galvanique. La corrosion intergranulaire peut s'amorcer à partir d'une piqure et se propager le long des joints de grains.

II.4.3 Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux présentant des potentiels électrochimiques différents entrent en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit, attribuant le rôle de cathode au matériau le plus noble, tandis que le second agit en tant qu'anode.

Pour chaque solution, il est possible d'établir une série galvanique (classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré). L'aluminium étant anodique par rapport à la plupart des métaux usuels, il est habituellement la victime dans des assemblages mixtes [64,65].

Cependant, comme mentionné précédemment, même si l'aluminium se trouve dans une position défavorable dans l'échelle galvanique, il est le plus souvent recouvert d'un film passif, ce qui le rend considérablement moins réactif et beaucoup moins sensible à la corrosion

galvanique.

II.4.4 Corrosion localisée

Les alliages d'aluminium, comme tous matériaux passivables, ne sont utiles que grâce aux films passifs, couches d'oxyde nanométriques, qui se forment naturellement à leur surface. Toutefois, ces films sont souvent susceptibles de se rompre localement, ce qui entraîne une dissolution accélérée du métal sous-jacent. Si l'attaque commence sur un site ouvert, on parle de corrosion par piqûre ; sur un site fermé, on parle de corrosion caverneuse. Ces formes étroitement liées de corrosion localisée peuvent conduire à une défaillance accélérée des composants structurels, par perforation ou en servant de site d'initiation de fissures.

II.4.4.1 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est une forme localisée de corrosion, généralement associée à une solution stagnante au niveau du microenvironnement. Ces derniers ont tendance à se produire dans des crevasses (zones isolées) telles que celles qui se forment sous les joints, les rondelles, les matériaux isolants, les têtes de fixation, les dépôts de surface, les revêtements décollés, les filetages, les joints à recouvrement et les colliers de serrage. L'acidification de cette solution corrosive emprisonnée, accélère le phénomène de corrosion localisée dans les crevasses.

II.4.4.2 Corrosion par piqûres

L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux contenant des ions halogénures tels que F^- , Cl^- , Br^- et I^- , dont les chlorures sont les plus courants. Les solutions contenant des ions Cl^- demeurent les plus agressives et plus nocif, ils peuvent créer des gradients de potentiel locaux entre la surface et les sites d'amorçage des piqûres.

La corrosion par piqûre est le type de corrosion le plus couramment rencontré pour les alliages d'aluminium et le plus dangereux. Les piqûres sont plus difficiles à détecter, à prévoir et à étudier. Ce type de corrosion se développe, dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Dans certaines solutions aqueuses neutres, une piqûre, une fois amorcée, continuera à se propager rapidement en profondeur en raison de l'acidification de la solution à l'intérieur de la piqûre. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y a une cavité plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation.

Les conditions acides à l'intérieur de la cavité, limitent la formation de film passif (repassivation) [66].

La corrosion par piqûres est influencée par différents paramètres, notamment l'environnement, la composition du métal, le potentiel, la température et l'état de la surface. Les paramètres environnementaux importants sont la concentration d'ions agressifs et le pH de la solution. Le processus de la piqure est divisé en trois étapes : l'étape d'initiation ou amorçage (rupture de film passif), piqûres métastables et l'étape de propagation [66,67].

II.4.4.2.1 Amorçage des piqûres

L'amorçage d'une piqûre est dû à une rupture locale de la couche passive, qui se produit le plus souvent au niveau des points faibles tels que les rayures, les défauts mécaniques, les particules de seconde phase (intermétalliques) ou les discontinuités locales stochastiques dans le film passif. Les cas des piqûres résultant de l'interaction entre la matrice et les particules intermétalliques est le plus fréquent [61,62,63]. En effet, cette interaction fait intervenir la formation d'une micro-pile galvanique locale qui résulte de la différence de potentiel entre ces phases intermétalliques et la matrice. Deux cas de couplage galvanique peuvent être distingués (Figure II-4) :

- Le cas où les particules intermétalliques sont à un potentiel plus élevé que la matrice, ces particules présentent un comportement cathodique qui favorise la réduction de l'oxygène dissous. La matrice à proximité, se comporte alors comme anode provoquant une dissolution autour de la particule intermétallique ;
- Et lorsque les particules intermétalliques sont à un potentiel inférieur à celui de la matrice, l'anode est constituée de la phase intermétallique et la cathode est constituée de la matrice d'aluminium. Le couplage galvanique entraîne une dissolution sélective des composés intermétalliques. Dans ce cas, les piqûres formées sont souvent plus profondes.

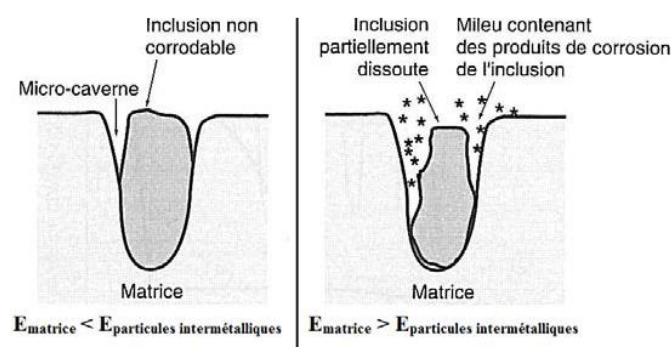


Figure II-4 : piqûres de corrosion liées aux particules intermétalliques

II.4.4.2.2 Piqures métastables

L'étape de piqûres métastables peut être considérée comme la plus importante, car seules les piqûres qui survivent à ce stade deviennent des piqûres stables en croissance. Ces piqûres, contrairement aux piqûres stables, se développent et se repassivent rapidement, en moins de quelques secondes.

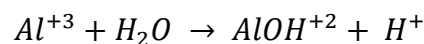
Il y a de nombreuses années, plusieurs chercheurs ont observé des fluctuations dans les courbes de polarisation anodique, à des valeurs de potentiel inférieures à celle de piqûres pour différents métaux et alliages dans des solutions de chlorure [67]. Ces fluctuations ont été expliquées par nucléation et repassivation successives de micro piqûres, connues sous le nom piqures métastable.

Gupta et al.[68], en étudiant la corrosion par pique de plusieurs alliages d'aluminium, ont apporté que le taux des piqures métastables a tendance à augmenter avec l'hétérogénéité microstructural de l'alliage.

II.4.4.2.3 Propagation des piqures

Le mécanisme de propagation ou de croissance des piqûres, représenté schématiquement sur la Figure **II-5**, est contrôlé par des processus de transfert de charge, des effets ohmiques, le transfert de masse ou par la combinaison de ces facteurs [68,69].

La dissolution anodique de l'aluminium produit des cations, Al^{+3} , puis l'hydrolyse entraîne l'apparition des ions H^+ , donc augmentation de l'acidité (baisse du pH), suivant la réaction :



Les ions positifs Al^{+3} , issus de la dissolution de l'aluminium, attirent les ions négatifs Cl^- dans la piqure pour équilibrer les charges (Figure **II-5**). Un pH acide et une concentration élevée en chlorure favorisent la dissolution par rapport à la repassivation, donc la propagation des piqures.

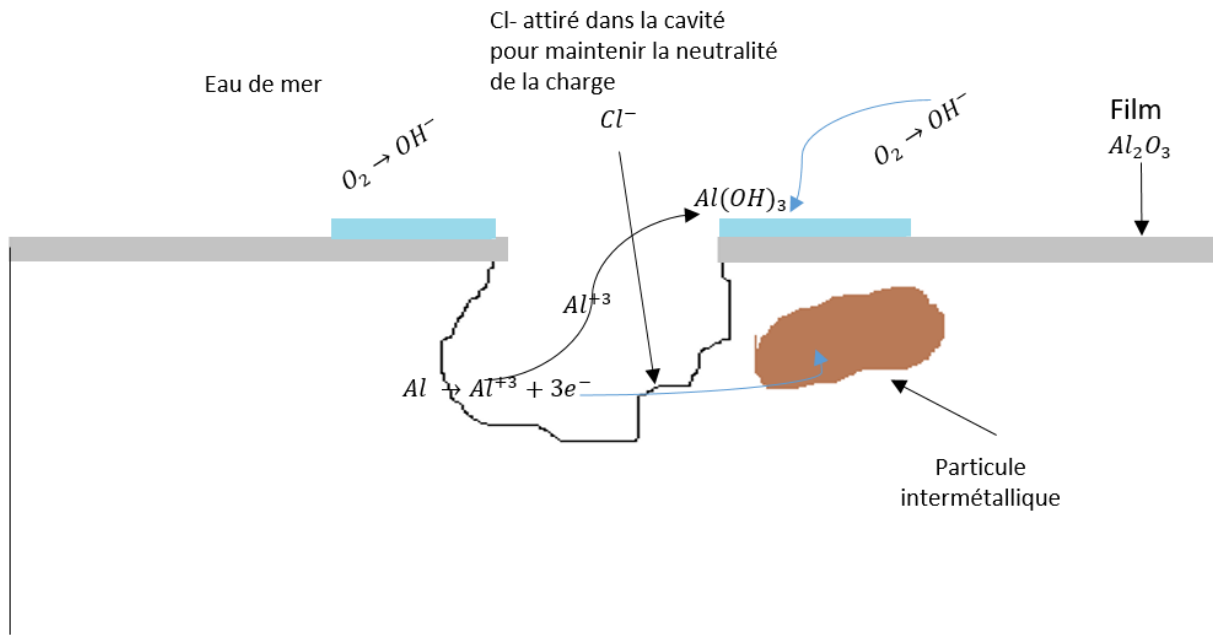


Figure II-5 :mécanisme de croissance des piqures de corrosion dans les alliages d'aluminium [70,71]

La piqure peut prendre différentes formes, selon les conditions d'amorçage et de propagations (formes des particules intermétalliques). La Figure II-6 montre la morphologie des formes de piqures les plus courantes.

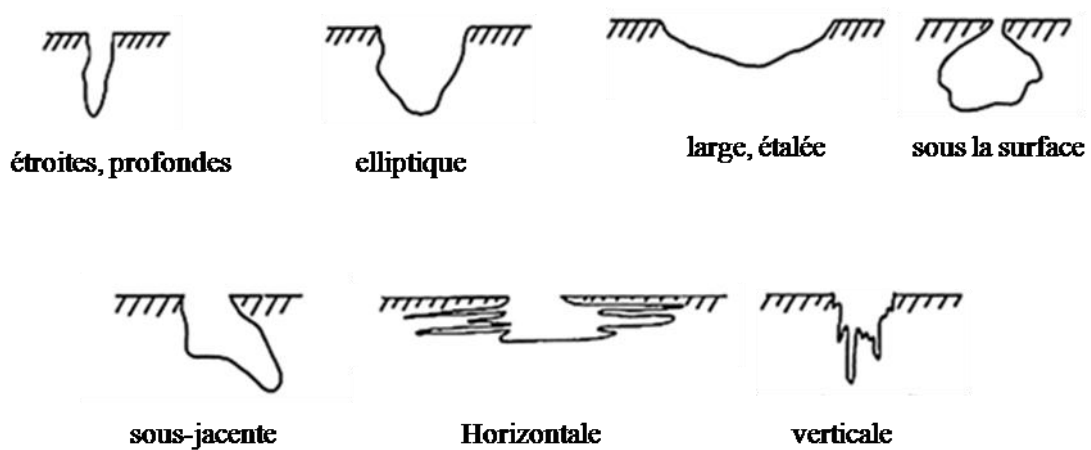


Figure II-6 :différentes formes de piqure [72]

II.5 Corrosion des alliages Al-Si de fonderie

Les alliages Al-Si (séries 3xx.x et 4xx.x), alliés avec du silicium et du magnésium et/ou du cuivre, largement utilisés en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et leur excellente coulabilité. Ils représentent 90% de la production des pièces coulées en aluminium. La plupart des alliages coulés de ces séries sont destinés au marché de l'automobile pour des applications telles que les châssis, les composants de moteur, etc...

La corrosion de ces alliages est contrôlée par leur composition chimique et leurs différentes caractéristiques microstructurales, telles que la taille et la morphologie des constituants microstructuraux (l'espacement des bras de dendrites secondaires SDAS, le silicium eutectique et les composés intermétalliques) et la porosité.

II.5.1 Effets de la composition chimique sur la corrosion

Les propriétés de résistance à la corrosion des alliages Al-Si sont fortement influencées par leur composition chimique [25]. L'effet des principaux éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium de haute pureté est illustré sur la **Figure II-7**.

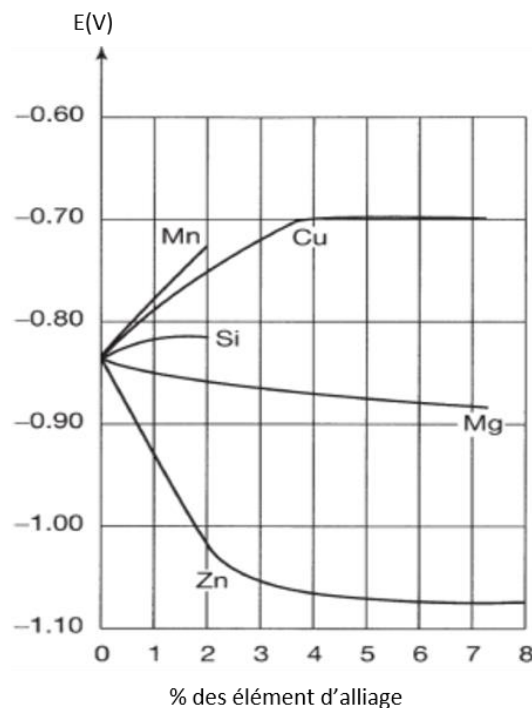


Figure II-7 : Effets des principaux éléments d'alliage sur le potentiel de corrosion de l'aluminium dans la solution NaCl [72].

II.5.1.1 Effet de Silicium

Le Silicium, qui est l'élément d'alliage principal des alliages de système Al-Si, est faiblement soluble dans l'aluminium, il n'a presque aucun effet sur le comportement à la corrosion de ces alliages. L'effet de silicium sur le potentiel de corrosion de l'aluminium n'est pas important comme le montre la **Figure II-7**. Selon Al-Kharafi et Badawy [73], le comportement à la corrosion d'un alliage Al-Si qui ne contient que le silicium comme élément d'alliage, est similaire à celui de l'aluminium pur. La présence de Cl dans la solution affecte presque de la même manière les deux matériaux. Wong [74], dans son étude sur le comportement à la corrosion d'un alliage Al-Si fondus au laser, a montré aussi l'inactivité de Si. Cependant, Abdel Rehim et al.[75] ont également étudié des alliages Al-Si idéaux (Si comme seul élément d'alliage) et ont montré qu'en présence et en absence des chlorures, la résistance à la corrosion par piqûres de ces alliages diminue dans l'ordre (Al+18%Si) > (Al+6%Si) > Al. Egalement, Oya et al. [76] ont montré que la susceptibilité à la corrosion intergranulaire augmente en fonction de la teneur en silicium dans les alliages d'aluminium.

Ces auteurs n'ont pas apporté des explications à ces résultats. Selon Meijers [77], cet effet du silicium serait liée à sa faible conductivité qui limite considérablement les processus de réduction envisageables sur des sites à fort potentiel.

II.5.1.2 Effet de Cuivre

Le cuivre est présent dans les alliages Al-Si sous forme d'allié à la matrice ou bien comme composé intermétallique. Il a une forte influence sur le comportement à la corrosion de ces alliages. Quelques études ont été réalisées sur la caractérisation des particules intermétalliques à base de cuivre [78,79]. Ces particules agissent comme des cellules locales cathodiques, entraînant la formation de piqûres, en favorisant la réduction de l'oxygène à un taux élevé.

Cecchel et al.[9] ont comparé la résistance à la corrosion de l'alliage AlSi9Cu3, connu sous la dénomination A380, avec deux alliages, AlSi10Mg et AlSi9Mg, à faible teneur en Cu et en Fe. Ils ont conclu que ces deux derniers avaient une plage de passivation plus élevée (0,28 V) que l'alliage A380 (0,14 V) ; ils ont justifié ce résultat par la présence de composés intermétalliques Al-Cu, en grande quantité dans cet alliage.

II.5.1.3 Effet de Zinc

Le problème de la sensibilité à la fissuration par corrosion sous contrainte des alliages contenant plus de 3,5% de Mg est attribuée à la formation de la phase β -Al₃Mg₂ aux joints de grains[80]. Selon Carroll et al.[81], L'ajout de 0,68 à 0,70 % en poids de zinc à l'alliage Al-5083 empêche la formation de précipités de cette phase β ; le Zn entraîne plutôt la formation d'une phase π -AlMgZn qui semble plus résistante à la corrosion sous contrainte.

II.5.1.4 Effet des éléments modificateurs de l'eutectique

Les particules de Si eutectique réduisent les propriétés mécaniques, notamment la ductilité de l'alliage lorsqu'elles sont sous forme de plaques et d'aiguilles. Pour remédier à ce problème et améliorer les propriétés mécaniques, on procède à la modification de l'eutectique en ajoutant, dans la masse fondue, des éléments modificateurs tels que le sodium et le strontium (Na, Sr) [42]. Actuellement, le Sr est fréquemment utilisé dans les alliages de coulée Al-Si pour modifier la morphologie du silicium eutectique, qui passe d'une forme grossière à une forme fibreuse fine [12].

L'effet de ces éléments sur la corrosion des alliages Al-Si a été le sujet de quelques études [12,42,64,82]. Ozturk et al.[82] ont étudié l'effet de Strontium (Sr) sur la corrosion de l'alliage A-356 (Al7SiMg), en effectuant des modifications par ajout différent pourcentages de Sr à l'alliage obtenu par moulage en sable. Il a été constaté que la modification du silicium eutectique améliore de manière significative la résistance générale à la corrosion car elle permet la formation d'une couche passive plus stable. Cependant, l'ajout de Sr n'a pas amélioré la résistance à la corrosion par piqûre car aucun plateau passif n'a été observé pour les différents pourcentages de Sr ajouté.

Sekularac et al.[64] ont étudié le comportement à la corrosion de l'alliage AlSi7Mg0.3 de fonderie à l'état brute dans de l'eau de mer avec différents teneurs en Na₂S dans un essai d'immersion de 42 jours. Il a été remarqué que la présence de Na₂S à faible concentrations dans le bain de fusion est bénéfique pour la protection contre la corrosion de l'alliage AlSi7Mg0.3.

II.5.2 Effet des paramètres microstructurales

La microstructure des alliages Al-Si hypoeutectique constituée particulièrement de deux composants majeurs, à savoir la matrice α -Al sous forme dendritique et l'eutectique Al-Si, et une variété de composants de seconde phase (particules intermétalliques). Le comportement à la corrosion de ces alliages dépend fortement de leur microstructure. On trouve dans la

littérature plusieurs rapports d'études établissant l'effet des différents paramètres microstructuraux sur le comportement à la corrosion des alliages de fonderie [73,74,75,76, 77,83].

II.5.2.1 L'espace des bras de dendrites secondaires (SDAS)

Goulart et al.[37], ont étudié l'effet de SDAS sur la corrosion de l'alliage Al9Si, en comparant les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation potentiodynamique de quatre échantillons prélevés à différentes positions de l'interface métal/moule. Il a été constaté que le module de l'impédance (résistance à la polarisation) augmente avec le SDAS. Il a été également observé que la densité de courant diminue à mesure que le SDAS augmente. En outre, les structures dendritiques plus grossières donnent une résistance à la corrosion plus élevée que les structures dendritiques plus fines, et que ceci est associé à la morphologie du mélange eutectique situé dans les régions interdendritiques, comme le montre la **Figure II-8**.

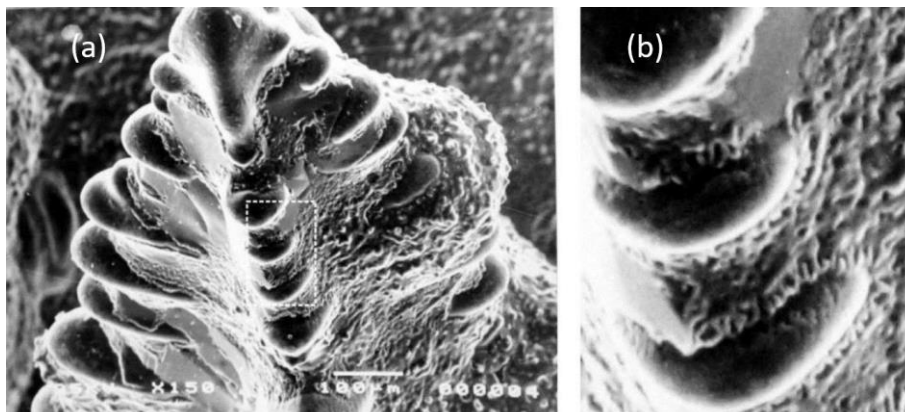


Figure II-8 : microstructure typique d'alliages hypo-eutectique Al-Si, a) matrice dendritique b) détail de l'espace des bras de dendrites secondaires (SDAS)[37].

Osorio et al [84] ont évalué l'effet de SDAS sur le comportement à la corrosion de l'alliage Al4,5Cu solidifié directionnellement. Les échantillons ont été extraits de différentes régions le long de la pièce coulée. Il a été montré que la résistance à la corrosion des alliages affectée par le raffinement dendritique microstructural, avec des structures dendritiques plus fines donnant des taux de corrosion plus faibles que les structures plus grossières.

Au même titre, Gomes et al. [85] ont étudié l'effet de SDAS sur la corrosion des deux alliages AS10Ag0.1 et AS10Ag2 dans la solution 0,5M NaCl, par les méthodes de caractérisation électrochimique (polarisation potentiodynamique, impédance électrochimique) et celles de

caractérisation micrographique (le microscope optique et le MEB). Les tests ont été réalisés sur des échantillons ayant différents SDAS. Les structures dendritiques à différents SDAS (fine et grossières) des deux alliages sont présentées sur la **Figure II-9**. Il a été démontré que les échantillons à structure plus fine sont plus nobles.

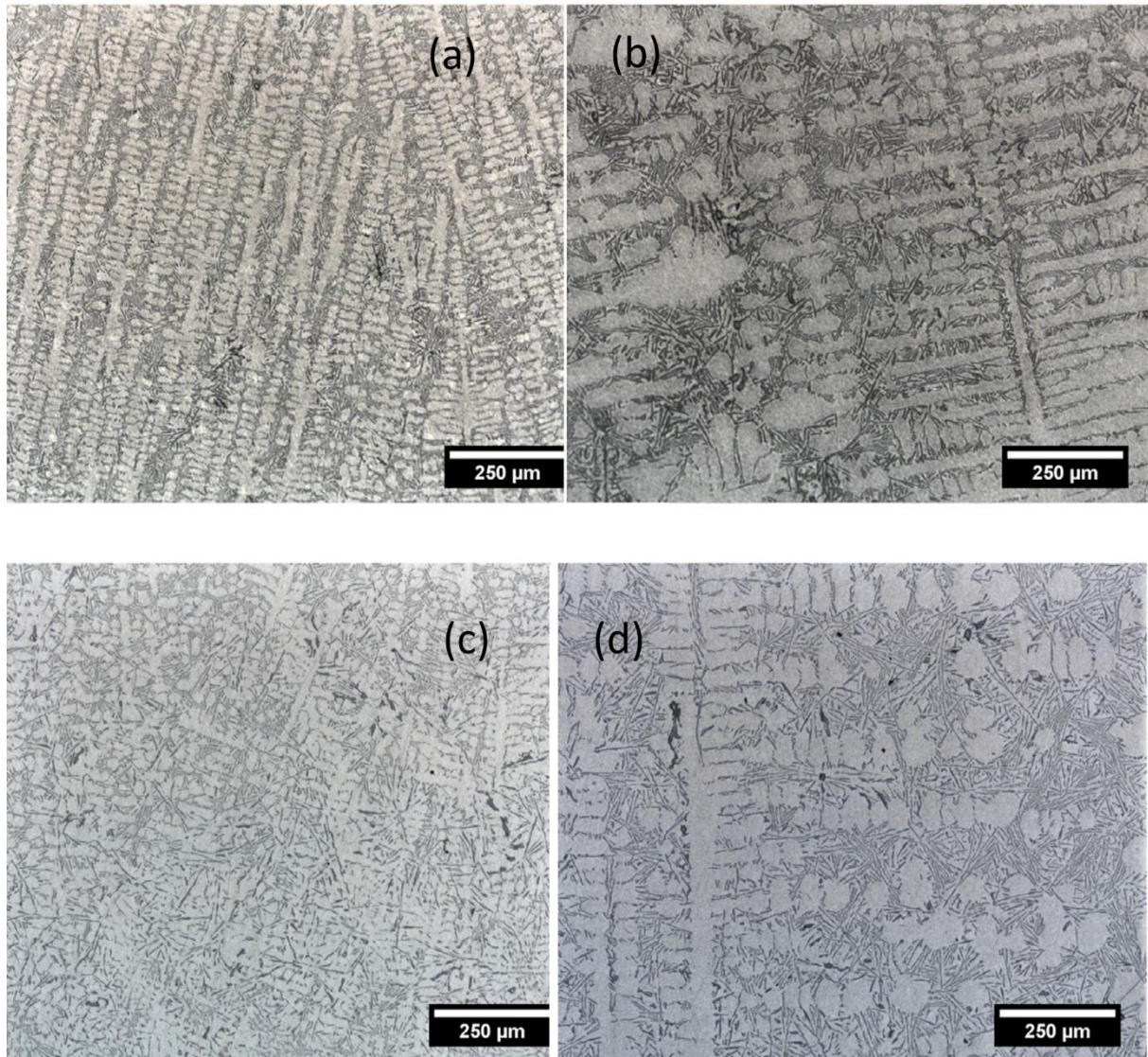


Figure II-9: micrographie optique de deux alliages en fonction de SDAS, (a), (b) alliage AS10Ag0.1, SDAS = 18 et 47 µm, (c), (d) alliage AS10Ag2, SDAS = 22 et 44 µm [85].

II.5.2.2 Les composés intermétalliques

L'autre caractéristique qui affecte le comportement à la corrosion des alliages Al-Si sont les composés intermétalliques. Les études sur l'influence des composés intermétalliques sur le comportement à la corrosion localisée des alliages d'aluminium sont nombreuses dans la littérature[86]–[90].

Les éléments d'alliage dans les alliages Al-Si sont généralement présents à des concentrations bien supérieures à leur solubilité d'équilibre dans la solution solide, ce qui entraîne la formation de précipités et une grande variété de particules intermétalliques, conduisant ainsi à une microstructure très hétérogène [91]. Il est largement reconnu que cette distribution hétérogène des particules intermétalliques est la cause prédominante de la susceptibilité à la corrosion par piqûres de ces matériaux. En effet, ce type de corrosion est le plus courant dans les alliages d'aluminium de fonderie.

La grande variété des composés intermétalliques dans ces alliages est due à la réactivité élevée de l'aluminium, causée par son potentiel standard négatif, et au grand nombre d'éléments d'alliage qu'ils contiennent ainsi qu'à la faible solubilité de ces derniers dans la phase matricielle α [43]. En effet, les composés intermétalliques, qui sont soit développés intentionnellement pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées soit existent en tant qu'impuretés naturelles, sont présents en masse et jouent donc un rôle important dans leur comportement à la corrosion [25,55,73,74,92].

Le Tableau II-3 présente les composés intermétalliques possibles à se former dans les alliages Al-Si de coulée, utilisés dans de l'industrie automobile [7].

Tableau II-3 : Précipités intermétalliques possibles formés dans les alliages Al-Si de coulées typiques de l'industrie automobile [7].

Phase intermétallique	Taille/ μm	morphologie
Si	5-12	Aciculaire
Al ₂ Cu	<50	globules irrégulières
Al ₂ CuMg	0,5-10	particules rondes irrégulières
Al ₇ Cu ₂ Fe	0,7-2,7	Aiguilles minces
Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	<20	
AlFeSi	50-150	Aiguilles
Al ₁₂ (FeMn) ₃ Si	<0,5	écriture chinoise
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	<0,1	Dispersoïde
Mg ₂ Si	~10	Tige lamellaire
Al ₈ Mg ₃ FeSi ₂	<0,5	écriture chinoise

La composition chimique de ces particules est généralement obtenue par l'analyse spectrométrique à dispersion d'énergie (EDS) ou la diffraction des rayons X (DRX).

Selon Culliton et al. [7], les particules intermétalliques grossières dont la largeur est supérieure à 1 μm , nuisent la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Cela dépend également des propriétés électrochimiques des éléments d'alliage qui compose ces

intermétalliques. Cependant, les particules sphériques de petites tailles (inférieur à $1\mu\text{m}$), uniformément répartis, en plus d'avoir être bénéfiques pour les propriétés mécanique et d'usure, elles ont moins d'effet sur la corrosion.

Suivant leurs compositions, les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins nobles par rapport à l'aluminium (Tableau II-1). La différence de potentielle entre deux phases dépassant les 30 mV, générera la corrosion de la phase anodique de façon sacrificielle pour protéger la phase cathodique [7].

Comme la présence de ces particules affecte directement l'étape d'amorçages des piqures, la forme, le rôle et le comportement électrochimique de quelques particules intermétalliques dans la corrosion des alliages Al-Si sont abordé dans cette partie.

Particule Al_2Cu

Plusieurs auteurs [7,8,26,43,90,93,94,95], ont montré la présence de la phase intermétallique Al_2Cu dans les alliages d'aluminium, soit sous forme de bloc soit sous forme eutectique ($\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$). Le comportement électrochimique de cette particule est cathodique par rapport à la matrice [96,97,98]. La matrice va se comporter alors comme une anode, conduisant ainsi à la dissolution périphérique de l'aluminium adjacent à cette particule.

La **Figure II-10** présente un exemple de corrosion de la matrice de l'alliage d'aluminium A2024 autour d'une particule intermétallique cathodique, en formant une tranchée à la périphérie de cette dernière.

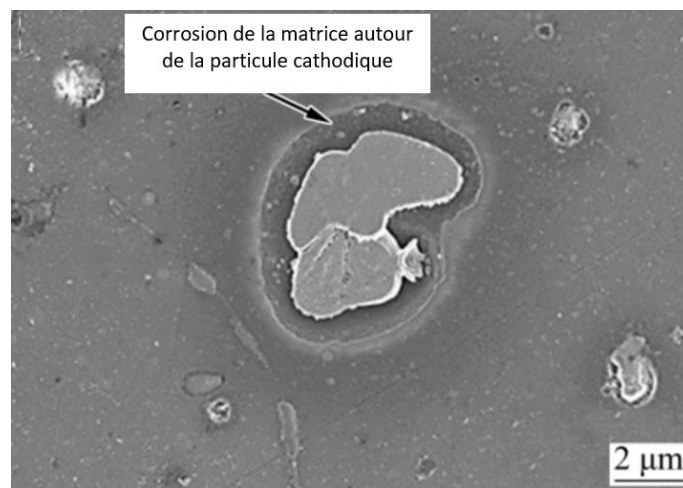


Figure II-10 : exemple de corrosion de la matrice de l'alliage A2024 autour d'une particule intermétallique cathodique[99].

Particule Al₂CuMg

Selon Vargel [16], Cette particule a un comportement électrochimique anodique (**Tableau II-1**), donc la corrosion par pique se produisait sur la particule Al₂CuMg, cela est dû à sa dissolution anodique en raison de son potentiel négatif par rapport à la matrice. Cependant, ce comportement a été discuté dans plusieurs études [44,52,100,101], et il a été constaté une autre morphologie de corrosion par pique associé à cette particule. En effet, la corrosion se produisait également sur la matrice adjacente. Buchheit et al[100] ont suggéré qu'à un stade initiale une dissolution anodique partielle se produit sur la particule Al₂CuMg, au cours de laquelle le Mg de la particule se dissout d'une manière préférentielle à de son potentiel négatif. Cela rend le reste de la particule, riche en Cu, plus noble (son potentiel devient positif par rapport à celui de la matrice).

Wang et al. [83] ont réalisé une étude comparative de comportement à la corrosion de deux alliages, A7055 à forte teneur en Cu et l'alliage Al-Mg-Zn sans Cu. Ils ont constaté que ce dernier alliage a présenté des dommages de corrosion par piqûres moins graves que l'alliage A7055. Cela est attribué au couplage galvanique plus faible entre les particules Al₃Fe et la matrice environnante, contrairement à la relation galvanique entre les particules intermétalliques contenant de Cu, telle que Al₇Cu₂Fe, et la matrice environnante dans l'alliage A7055. En effet, Birbilis et al. [96] ont déterminé les caractéristiques électrochimiques de la particule Al₇Cu₂Fe, et ils ont constaté qu'elle est cathodique par rapport à la matrice de A7055.

Les particules à base de Fer

Le fer est l'une des principales impuretés nuisibles dans les alliages Al-Si. Comme indiqué précédemment, il est surtout présent dans les alliages secondaires (alliages de recyclage). Sa présence dans les alliages d'aluminium peut être tolérée jusqu'à des niveaux de 1,5 à 2,0 %. Le Fe influence négativement sur leur coulabilité et leurs propriétés mécaniques. De même, sa présence dans la plupart des alliages commerciaux réduit leur résistance à la corrosion, malgré la faible différence de potentiel électrolytique entre celui des particules à base de fer et celui de la matrice d'aluminium[43]. Sa faible solubilité dans l'aluminium, entraîne la formation de plusieurs phases intermétalliques dans les alliages Al-Si hypo-eutectiques telles que Al₃Fe, Al₈Fe₂Si, Al₁₅(Fe,Mn)₃Si₂, Al₅FeSi et Al₈Mg₃FeSi₆ [12,64,82].

Particule Al_3Fe

Selon Seri et al. [102], dans la plage de pH 6-11, le potentiel de la particule Al_3Fe est compris entre celui d'Al et de Fe ($E_{corr}(Fe) < E_{corr}(Al_3Fe) < E_{corr}(Al)$). En effet, cette particule est cathodique et en conséquence, la dissolution de la matrice a lieu par un mécanisme similaire à celui observé dans le cas des intermétalliques riches en cuivre.

Le mécanisme de dissolution de la matrice d'aluminium adjacente à la particule Al_3Fe dans l'alliage Al-6061, dans du NaCl 0,6M selon Park et al.[103], est montré sur la **Figure II-11**.

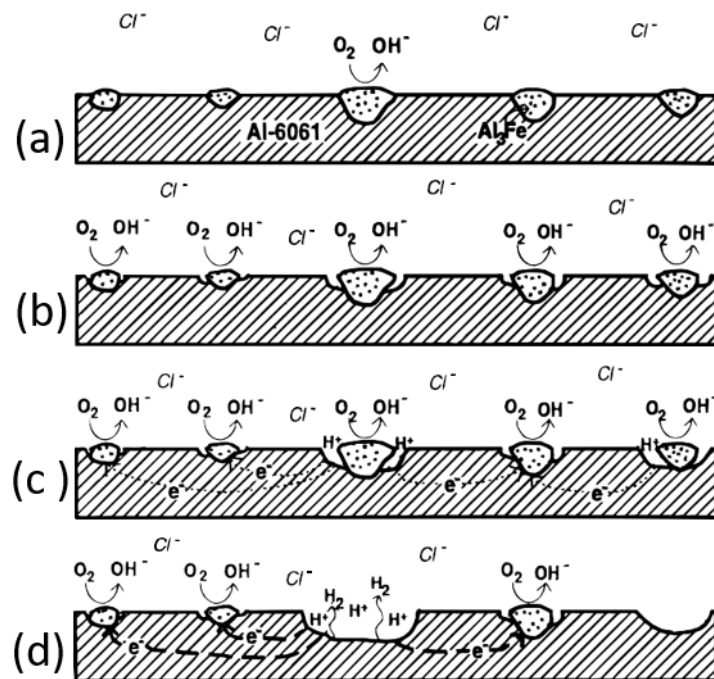


Figure II-11: les étapes de l'apparition des piques autour de la particule Al_3Fe dans l'alliage Al6061 [103].

Les particules Al_3Fe favorisent la réduction cathodique de l'oxygène, suivant la réaction (II.6) et provoque ainsi la formation d'un environnement alcalin à leur proximité immédiate comme l'indique la **Figure II-11a**. Cela entraîne la dissolution de la matrice d'aluminium suivant la réaction (II.8), pour laisser apparaître une cavité autour de la particule (**Figure II-11b**) et un dépôt d' $Al(OH)_3$ à proximité. Cette cavité continue à s'élargir jusqu'à ce que la particule intermétallique se détache de la surface (**Figure II-11c, d**).

Particule Al (FeMn) Si

La différence de potentiel entre cette particule et l'aluminium a été mesurée par Pech-Canul et al.[104] en utilisant la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM), elle est estimée à 700

mV. Ce fort couplage galvanique, en raison de la présence de Mn, entraîne une importante dissolution de la matrice à la périphérie de la particule.

II.5.2.3 Effet de la porosité

En général, les défauts de porosité influencent la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium de fonderie. Les porosité dans les matériaux, considérée comme manque de matière, agit comme des crevasses, peuvent constituer des sites préférentiels pour la corrosion localisée en raison d'une aération différente avec la surface[105,106].

En outre, Leon et al. [107] pensent que la fissuration des alliages coulés est due à l'effet synergique entre les agents corrosif tel que les chlorures, et les sites de concentration de contraintes créés par les défauts de porosité.

II.6 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons exploré plusieurs aspects de comportement à la corrosion de l'aluminium et ses alliages.

Thermodynamiquement, l'aluminium est un métal très réactif vu son potentiel standard très électronégatif, mais il présente une excellente résistance à la corrosion générale du fait de la formation à sa surface d'un film d'oxyde protecteur, très résistant à la corrosion dans les milieux naturels. Ce film d'oxyde n'est stable qu'à un pH compris entre 4 et 8. Cet intervalle de pH est connu sous le nom de domaine de passivité. Cependant, dans ce domaine, les alliages d'aluminium, particulièrement les Al-Si de fonderie, sont très sensible à la corrosion par piqure dans les milieux chlorurés, en raison de leur microstructure hétérogène.

La composition chimique et les différents paramétrés microstructuraux tels que, le SDAS, le silicium eutectique, les composés intermétallique ainsi que la porosité affectent la corrosion par piqûres des alliages Al-Si de fonderie.



**Chapitre III : Matériaux et
Techniques Expérimentales**

III. Matériau et Technique Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériau d'étude, les différentes techniques utilisées au cours de ce travail ainsi que les détails des conditions expérimentales.

III.1 Matériaux

III.1.1 Alliage d'étude

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié un alliage à base d'aluminium et de silicium (AS10G). L'alliage nous a été fourni par la société SNVI (Unité de Fonderie d'Aluminium à Rouiba, Algérie).

La composition chimique de l'alliage, obtenue par la méthode de fluorescence optique, est présentée dans le Tableau III-1. Selon cette composition, l'alliage est désigné sous forme alphanumérique AlSi10Cu(Fe). Cette désignation reflète la lettre du métal de base (Al) et les lettres associées aux éléments d'addition, classées par ordre décroissant de teneur en pourcentage (%).

Les échantillons utilisés ont été préparés à partir des pièces coulées par gravitation, réalisées dans des moules en sable à des températures comprises entre 700°C et 750°C.

Tableau III-1 : composition chimique des alliages AlSi10Cu (Fe)

<u>Eléments</u>	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Autre
wt%	85.40	9.53	1.21	1.25	0.91	0.51	0.65	0.29	0.25

III.1.2 Elaboration de l'alliage AlSi10Cu(Fe)

L'élaboration de l'alliage AlSi10Cu(Fe) a été réalisée à l'aide des fours de fusion et de maintenance, ainsi que des poches de coulée, avec des capacités respectives de 350 kg, 150 kg et 50 kg. Un mélange de 160 kg de lingots AS10G, de dimension 720x100x80 mm³, livrés par PECHINEY, ajouté à 190 kg de retours (Rouleaux, canaux de coulée, pièces défectueuses et rejetées... etc), a été fondu à une température comprise entre 700 et 750 °C.

Après la fusion, un nettoyage a été effectué, suivi d'un traitement de dégazage sur la masse liquide. Ensuite, le métal liquide a été coulé dans le four de maintenance à 750°C, où l'opération d'affinage et un second nettoyage ont été effectués. Une quantité de 15 kg du métal liquide a été versée dans une poche de coulée, puis dans des moules en sable. Le lingot obtenu avait des dimensions de (300x100x60) mm³. Il est important de noter qu'aucune correction de la composition chimique de la masse liquide n'a été effectuée lors de l'élaboration de l'alliage coulé en sable.

III.2 Techniques d'analyse et de caractérisation de surface

III.2.1 La microscopie optique

Le microscope optique constitue le premier outil employé dans l'examen métallographique. L'analyse par microscopie optique offre une vue d'ensemble de la microstructure, permettant l'obtention d'images détaillées de la morphologie des phases à différentes échelles de taille des échantillons examinés.

Dans cette étude, un microscope de type WETZLAR, doté d'un grossissement maximal de 400x et équipé d'une caméra numérique, a été utilisé pour acquérir des images de la microstructure des échantillons (Figure III-1).



Figure III-1 : microscope optique, type WETZLAR 400x

III.2.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est couramment utilisé pour étudier la morphologie de surface et la composition chimique des échantillons. Il utilise un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie qui bombarde la surface de l'échantillon. Ces électrons pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction », illustrée sur la Figure III-2[108]. Cette interaction engendre l'émission de différents signaux, tels que les électrons rétrodiffusés, secondaires et les rayons X. Le principe de la MEB repose sur l'exploitation de ces divers signaux, issus des interactions entre les électrons primaires du faisceau incident (de fortes énergies) et l'échantillon, pour reconstituer une image MEB.

Les électrons secondaires, provenant de l'échantillon analysé, sont faiblement énergétiques et émergent d'une profondeur limitée de l'ordre de 10 nm. Ce signal est utilisé pour obtenir des images comportant un contraste topographique de la surface de l'échantillon.

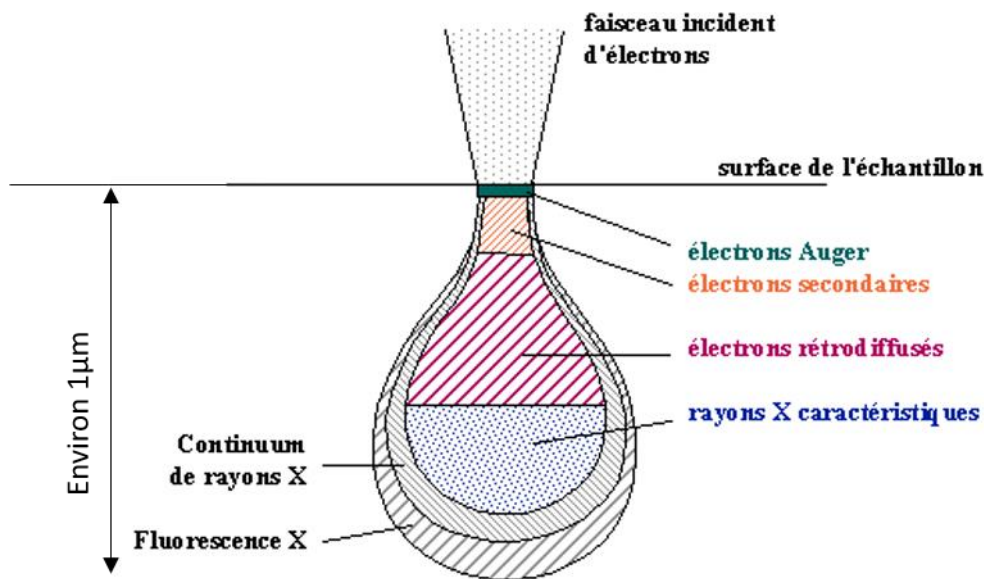


Figure III-2 : poire d'interaction électrons-métal[108]

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ressortent de l'échantillon après une série de diffusions avec changement de trajectoires. L'énergie de ces électrons est plus élevée que celle des électrons secondaires, avoisinant celle du faisceau primaire, et ils proviennent d'une profondeur plus importante (100 à 200 nm). En conséquence, la résolution est réduite car le faisceau s'est élargi dans le matériau par diffusion. Cependant, les électrons

rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique, ce qui les rend particulièrement utiles pour reconstituer des images représentatives de la distribution et du contraste chimique.

Les micrographies MEB en mode électrons secondaires et rétrodiffusé ont été prises au LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) à la Sorbonne Université, à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEG Zeiss Ultra 55 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDS Brüker Quantax, comme le montre la Figure III-3.

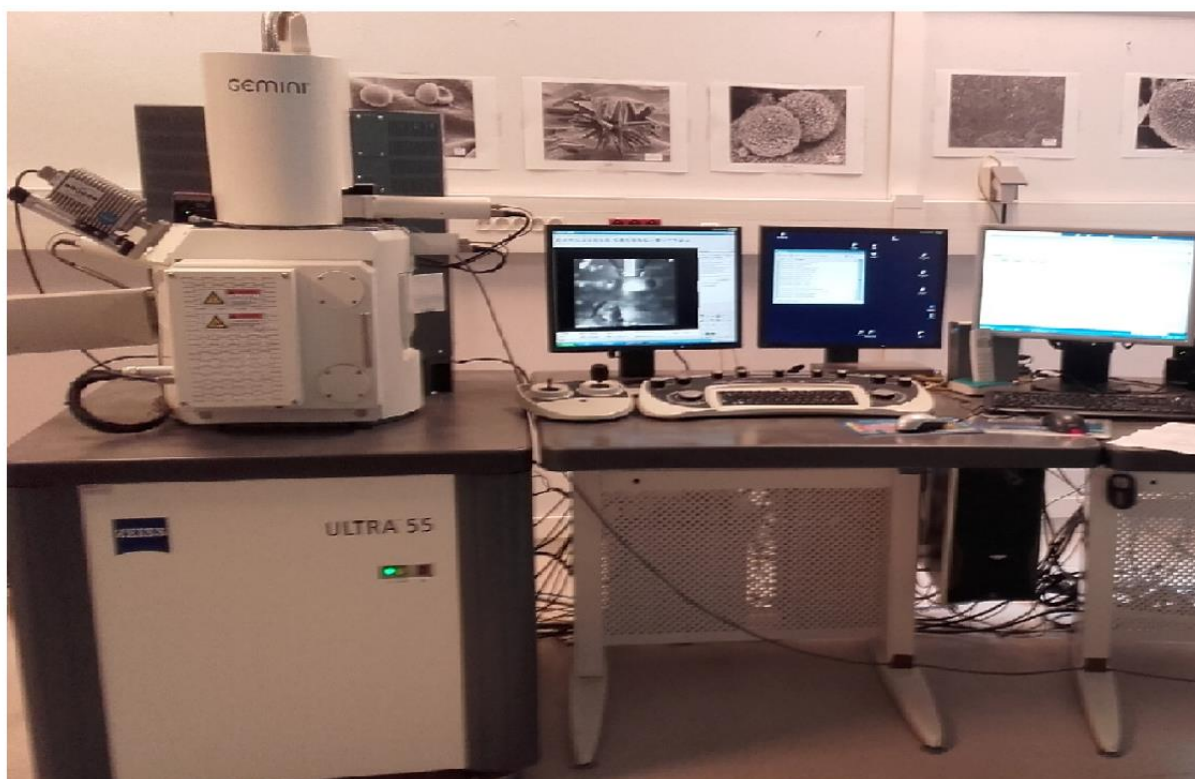


Figure III-3 : Illustrations d'un MEB FEG Zeiss Ultra 55 utilisé dans ce travail

III.2.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectrométrie à dispersion d'énergie est une technique analytique pour l'analyse élémentaire ou la détermination de la composition chimique d'un échantillon. L'analyse EDS est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, en équipant celui-ci d'un détecteur de rayons X. Lors de l'interaction avec les électrons incidents, un atome de matériau perd un électron de ses différentes couches électroniques, ce qui le rend excité. Pour revenir à l'état stable, un électron de couche supérieure remplace l'électron perdu, émettant ainsi un rayon X d'une énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique. Le vide créé dans la couche supérieure est comblé par un autre électron provenant d'une couche encore plus

élevée, entraînant l'émission d'un autre photon X. Ainsi, une cascade rayons X est générée. L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, permettant ainsi la réalisation d'une analyse élémentaire.

III.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation utilisée pour déterminer les propriétés structurales des matériaux cristallins. Cette technique permet l'identification de la structure cristalline, l'indexation et la quantification des phases cristallines présentes dans les matériaux. Le principe de la technique repose sur l'interaction d'un rayon X monochromatique à une longueur d'onde choisie et un angle (θ) d'incidence sur la surface de l'échantillon. Le faisceau est réfléchi par des plans réticulaires $\{h, k, l\}$, séparés par une distance inter-réticulaire d , de l'échantillon cristallin. Le rayonnement induit la vibration des atomes à la même fréquence du rayonnement X et les répartit dans toutes les directions. En fonction de leur direction, les atomes disposés dans le cristal peuvent subir des interférences constructives ou destructives. Les interférences constructives ou pics de diffraction sont déterminés par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (\text{III.1})$$

Où : λ est la longueur d'onde (\AA), θ angle mesuré, d_{hkl} distance inter-réticulaire (\AA).

Les spectres de diffraction X, relatifs à nos échantillons, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque XPERT PRO à température ambiante. Les analyses des diffractogrammes, comprenant identification des pics d'aluminium et des phases intermétalliques, ont été réalisées au moyen du logiciel High Score.

III.3 Méthodes électrochimiques

III.3.1 Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques ont été conduits dans une cellule électrochimique en verre à double parois contenant environ 200 ml de solution (Figure III-4). Ces essais ont été réalisés au moyen d'un montage à trois électrodes, comprenant une électrode du travail, une électrode de référence et une contre électrode.

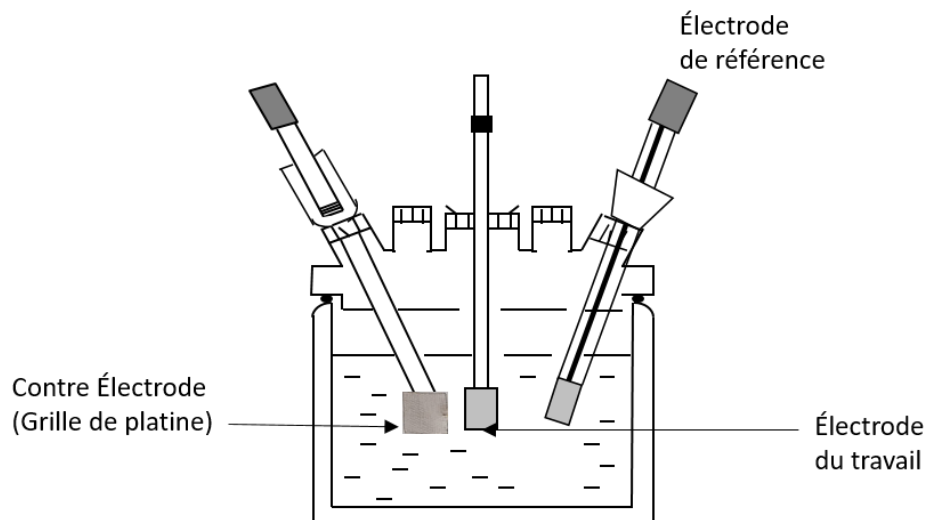


Figure III-4 : cellule électrochimique

III.3.1.1 Electrode de travail

Constituée du matériau étudié, l'alliage AlSi10Cu(Fe), enrobée dans une résine polymérisable permettant de délimiter une section plane (surface étudiée) et facilitant le polissage mécanique aux papiers abrasif. La surface des électrodes de travail, exposée à la solution, est de $1,13 \text{ cm}^2$ (figure III.5).



Figure III.5 : photographie de l'électrode de travail en AlSi10Cu(Fe)

III.3.1.2 Electrode de référence

Il existe plusieurs types d'électrodes de référence. Dans ce travail on a utilisé Une électrode de référence au calomel saturé, contenant le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ dans une solution saturée de KCl (ECS de potentiel 0,2412 V/ENH). Elle est placée tout près de l'électrode de travail de façon à ne pas perturber les lignes de courant et minimiser l'effet ohmique.

III.3.1.3 Electrode auxiliaire (contre électrode)

Appelée aussi contre électrode, elle est utilisée pour avoir une répartition uniforme des lignes de courant. On a utilisé une grille de platine comme électrode auxiliaire, elle a été déposée près et parallèlement à l'électrode travail.

III.3.2 Suivi de potentiel en circuit ouvert ou potentiométrie

Egalement appelé potentiel d'abandon, potentiel de corrosion ou potentiel de corrosion libre, la potentiométrie consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps. Le suivi temporel du potentiel de corrosion libre a un double objectif. D'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive, etc.). D'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances

Le potentiel de corrosion d'un métal en immersion dans une solution aqueuse se stabilise généralement après plusieurs heures, voire plusieurs jours, tout dépend le milieu dans lequel il est en immersion. La courbe en fonction de temps de ce potentiel peut fournir des informations intéressantes sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation. La Figure III-6 présente les différentes formes des courbes de potentiel de corrosion libre en fonction de temps [109].

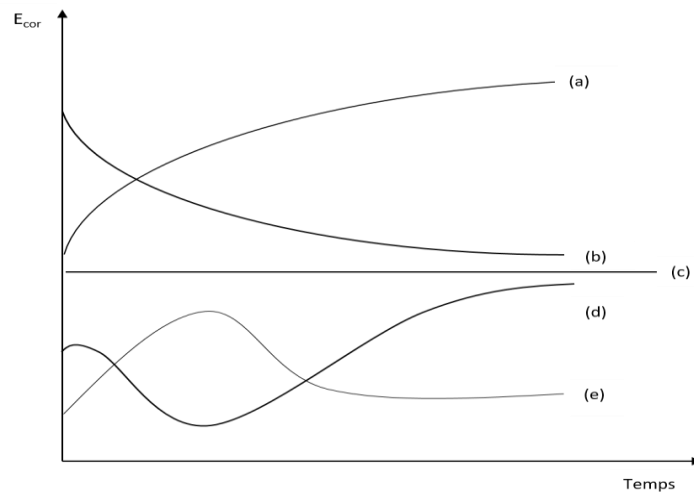


Figure III-6 : Différentes formes de courbes potentiel de corrosion en fonction de temps [109]

- (a) Le potentiel croît ; le matériau se passive, il s'anoblit ;
- (b) Le potentiel ne fait que décroître ; le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal ;
- (c) Le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours de temps ;
- (d) La passivation est précédée d'une étape de corrosion marquée ;
- (e) Cela est observé lorsque la couche protectrice d'un métal est modifiée.

III.3.3 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation, également appelées courbe courant-tension, peuvent être obtenues par régulation galvanostatique ou potentiostatique, bien que cette dernière soit la plus communément mise en œuvre. La technique consiste à imposer une variation linéaire de potentiel $E(t)$ entre l'électrode de travail et celle de référence, tout en enregistrant l'évolution de la densité de courant $I(t)$ circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode. En outre, on fait varier de façon linéaire le potentiel appliqué à l'électrode de travail, en partant du potentiel d'équilibre jusqu'à une borne anodique ou cathodique de potentiel tout en enregistrant les valeurs de densité de courant correspondantes. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques en jeu pour des potentiels donnés [110].

Après avoir introduit nos échantillons dans la cellule électrochimique, on attend la stabilisation du potentiel de corrosion, suite à quoi l'échantillon est polarisé à ce dernier. Le balayage en potentiel a été effectué de -1.2 à -0.2 V/ECS avec une vitesse de balayage en potentiel de 1 mV/s. Un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque mesure. Le domaine de

passivité n'apparaît dans les courbes de polarisation de l'aluminium et ses alliages comme c'est le cas pour les aciers inoxydables, car l'aluminium est naturellement passif [16].

III.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le terme impédance correspond à l'équivalent, en courant alternatif, de la résistance en courant continu. Il s'agit d'une résistance complexe rencontrée lorsqu'un circuit composé de résistances, de condensateurs et/ou d'inductances, parcouru par un courant.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autres, une technique employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion, et pour séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant dans un système électrochimique [111].

Un système électrochimique réagit en émettant un signal $Y(t)$ lorsqu'il est soumis à une perturbation $X(t)$. La SIE repose sur la mesure de la fonction de transfert, qui est l'impédance $Z(\omega)$ ou le rapport $X(t)/Y(t)$ (Figure III-7).

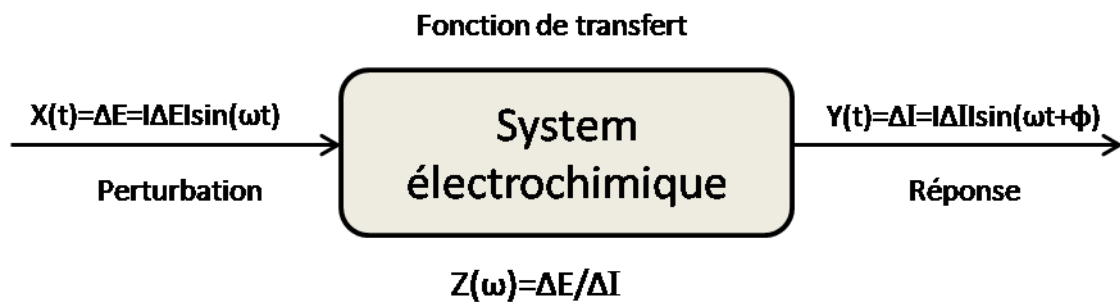


Figure III-7 : principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Expérimentalement, la méthode consiste à appliquer une perturbation périodique sinusoïdale (en tension ou courant) de faible amplitude à un système électrochimique placé dans un état stationnaire. Généralement, une perturbation en tension consiste à surimposer un signal sinusoïdal de faible amplitude (5 à 10 mV) à la valeur de potentiel appliqué à l'électrode de travail, soit au potentiel anodique ou cathodique, soit au potentiel de circuit ouvert. Ensuite, on analyse la réponse en courant en faisant varier la fréquence, des plus hautes aux plus basses valeurs, par exemple dans une gamme allant de 100 kHz à 0,1 mHz (Figure III-8). Lorsque cette perturbation est appliquée pour différentes fréquences, il devient possible de séparer les différents processus se produisant à la surface de l'électrode de travail.

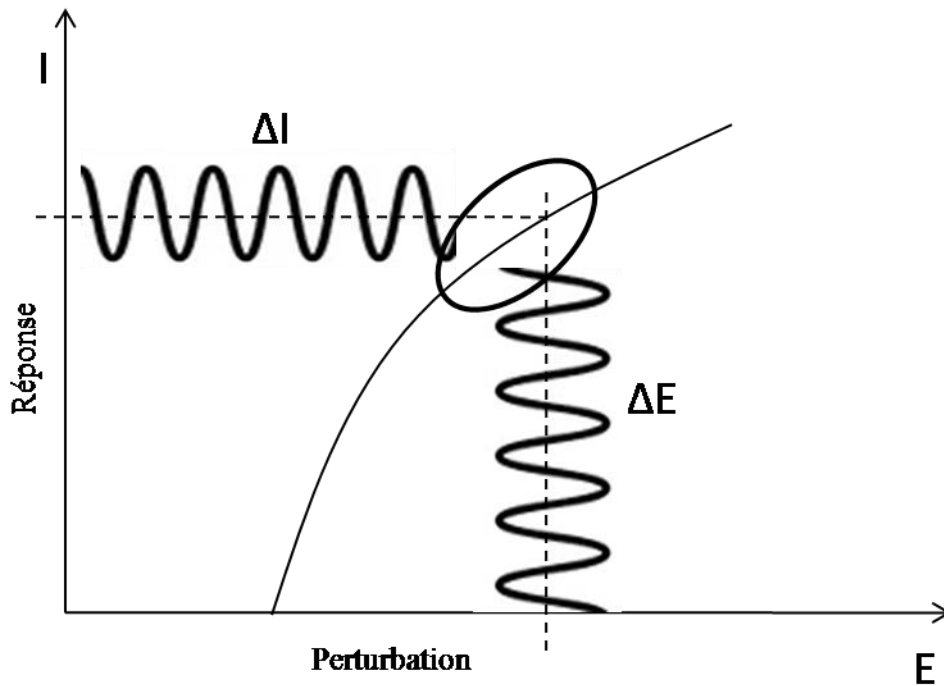


Figure III-8 : Schéma d'un système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale

Les données EIS sont généralement analysées en les adaptant à un modèle de circuit électrique équivalent, composé d'éléments passifs tels que les résistances (R), les condensateurs (C) et les inductances (L). En outre, L'interface métal/électrolyte, dans certains cas, peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé de trois éléments : une résistance d'électrolyte, une capacité de double couche électrochimique assimilée à un condensateur et une résistance de transfert de charges (Figure III-9)[110].

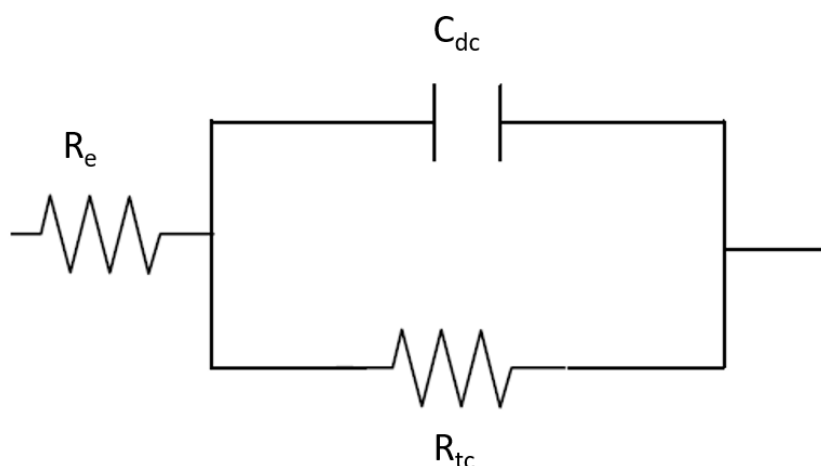


Figure III-9 : circuit équivalent pour décrire le transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte.

En effet, la réponse obtenue à hautes fréquences ne nous renseigne que sur des phénomènes rapides (transfert de charges), tandis que celle à moyennes et basses fréquences, voire très basses, rend compte de l'ensemble des processus et phénomènes lents (adsorption et diffusion). Les phénomènes rapides apparaissent aux hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont besoin plus de temps pour se développer et apparaissent donc aux basses fréquences. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

L'impédance électrochimique est définie mathématiquement comme étant un nombre complexe résultant de rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.2})$$

Qui peut être écrit sous deux différentes formes :

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Où } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.4})$$

Avec $j = \sqrt{-1}$

Z_0 étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Deux modes de représentations graphiques de l'impédance électrochimique sont couramment utilisés. Le premier, dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes, représente l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle pour les différentes fréquences étudiées (Figure III-10). Le tracé de l'impédance dans le plan de Nyquist présente plusieurs avantages, tels que la facilité de repérer la résistance ohmique et nous permet de déterminer aisément les valeurs des différents éléments du circuit équivalent [112].

En effet, aux hautes fréquences, l'impédance tend vers la résistance de l'électrolyte (R_e), et à basses fréquences, vers $R_t + R_e$. La pulsation au sommet du demi-cercle correspond à l'inverse

de la constante de temps du circuit électrique $R_{tc}C_{dc}$. (R_{tc} résistance de transfert de charge, C_{dc} capacité de la double couche)

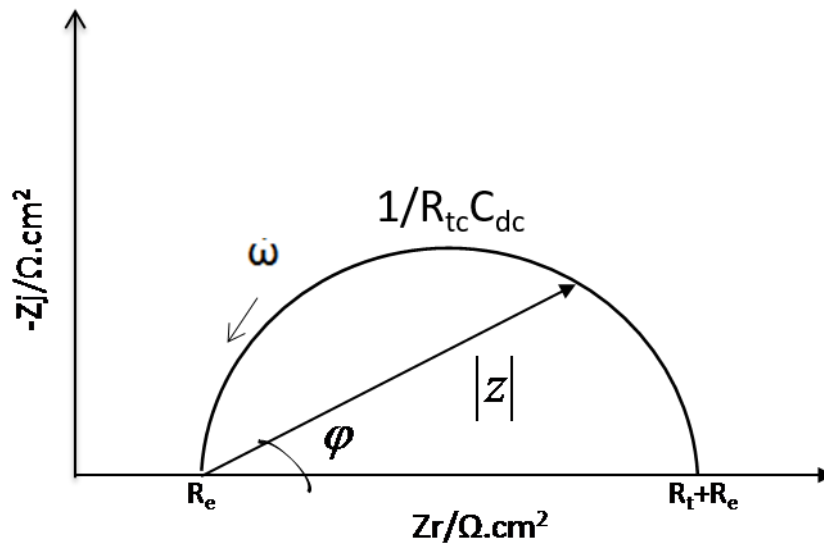


Figure III-10 : représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist (circuit de Randles)

Le second mode de représentation de l'impédance est dans le plan de Bode (Figure III-11), en présentant la variation de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part.

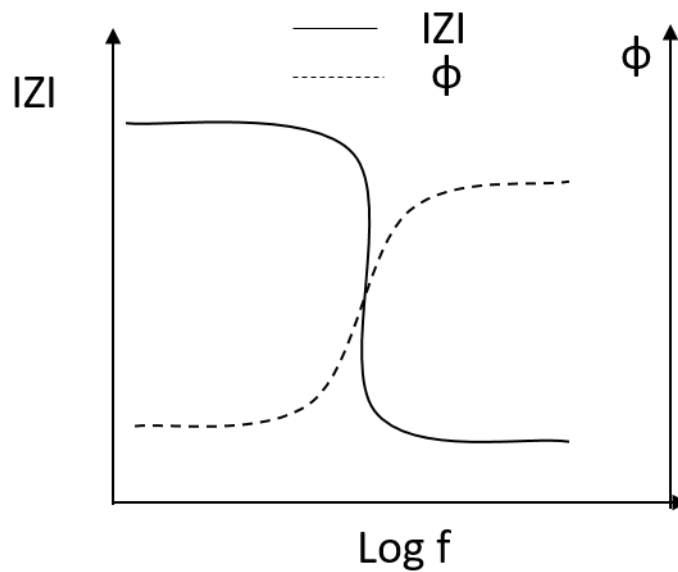


Figure III-11 : représentation de l'impédance électrochimique dans le plan de Bode

Impédance de diffusion

Le circuit équivalent de la Figure III-9 ne correspond pas aux mécanismes réactionnels réels. Il ne donne qu'une image incomplète des réactions d'électrode. La Figure III-12 présente un circuit plus réaliste (circuit équivalent de Randles) ; il comporte toujours une résistance ohmique R_e et la capacité du double couche. Par contre, la résistance de transfert de charge est remplacée par l'impédance faradique. Cette dernière est composée d'un ou de plusieurs éléments du circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel.

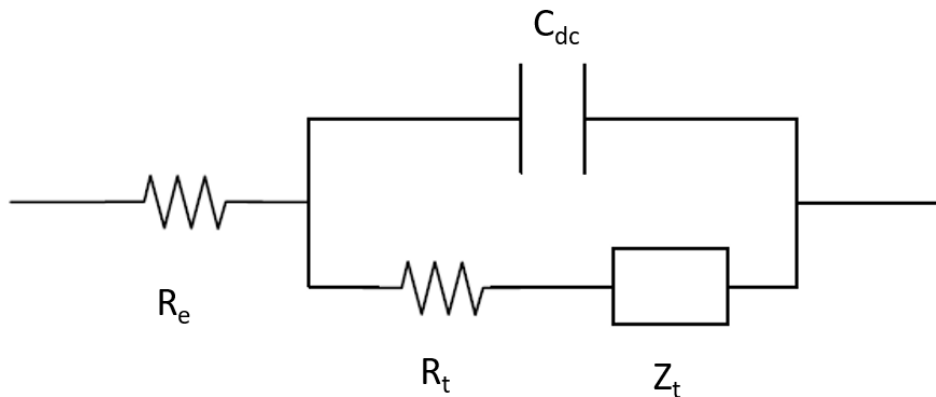


Figure III-12 : circuit équivalent de Randles

Le diagramme de Nyquist correspondant est représenté sur la Figure III-13. Le phénomène de diffusion se traduit par une impédance sous forme d'une droite de 45° dont on l'appelle droite de Warburg.

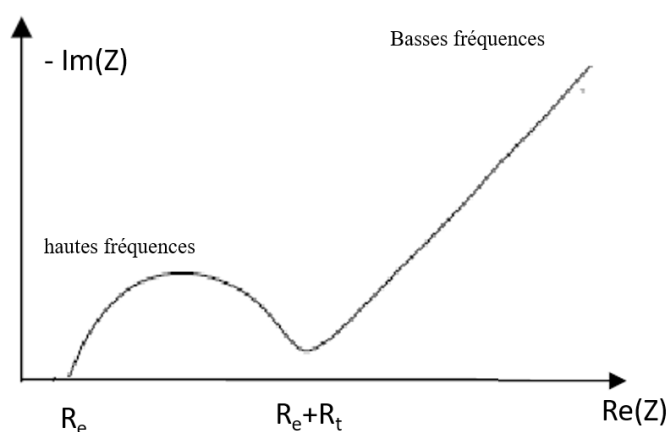


Figure III-13 : diagramme de Nyquist représentant l'impédance de diffusion

III.4 Conditions expérimentales

III.4.1 Préparation des échantillons

L'étude a été réalisée sur des électrodes en forme cylindrique de diamètre 1,2 cm, enrobées à froid dans une résine d'époxy afin d'avoir une zone d'attaque uniforme d'une surface de 1,13 cm². Avant chaque essai, les échantillons subissent un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif au SiC de finition P600, P1200 et P4000, suivie d'un polissage de finition avec une solution d'alumine. Ils sont ensuite dégraissés pendant cinq minutes dans un bain d'acétone sous ultrasons.

III.4.2 Solutions

La solution corrosive, dans laquelle le comportement électrochimique de l'alliage AlSi10Cu(Fe) a été étudié est la solution de chlorure de sodium à deux concentrations 0,3 et 3% en poids. Les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée, où le NaCl a été ajouté à l'eau en quantité nécessaire pour obtenir les concentrations requises.

III.4.3 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat, GAMRY Référence 600, piloté par le logiciel GAMRY Framework qui offre la possibilité de réaliser diverses méthodes d'analyses électrochimiques.

Le montage expérimental pour le tracer des courbes de polarisation et les mesures d'impédances se compose d'une cellule à trois électrodes, comprenant une électrode de travail, une contre électrode (grille en platine) et une électrode de référence (au calomel saturé).

Les mesures d'impédance électrochimique ont été enregistrées au potentiel de circuit ouvert dans une gamme de fréquence allant de 10⁵ Hz et 0.1Hz, avec 7 points par décade. L'amplitude de potentiel d'excitation est de 10 mV. Ces mesures ont été effectuées après une heure d'immersion dans les solutions 0,3 et 3%NaCl.



Chapitre IV : Résultats et discussions

IV. Résultats et discussion

IV.1 Microstructure

La compréhension des processus de corrosion d'un matériau repose en grande partie sur la connaissance de sa microstructure métallurgique avant et après corrosion. Pour observer la microstructure de l'alliage utilisé dans ce travail, des techniques d'observation telles que la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont utilisées. Pour l'identification des différentes phases présentes dans ces alliages, nous avons utilisé l'EDS (Spectroscopie de Dispersion d'Énergie) et la diffraction des rayons X.

IV.1.1 Analyse au microscope optique

L'analyse au microscope optique de l'alliage hypoeutectique AlSi10Cu(Fe), avec et sans attaque chimique, est illustrée sur la Figure -IV-1. Les images de la figure révèlent la structure dendritique de la phase solution solide d'aluminium α , ainsi que deux formes de l'eutectique aluminium-silicium. La première, constituée d'un eutectique de silicium non modifié (eutectique de type plaque de silicium) issu des conditions de solidification industrielles. La deuxième forme est une phase eutectique modifiée de type corail, distribuée sur toute la surface de l'échantillon avec une faible densité. Cette forme est apparue du fait de présence d'éléments modificateur en faible concentration tels que Na et Sr. D'autres phases secondaires telles que celles riche en Cu et d'autres en forme scripte chinois $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ ont été identifiées par l'analyse EDS [2].

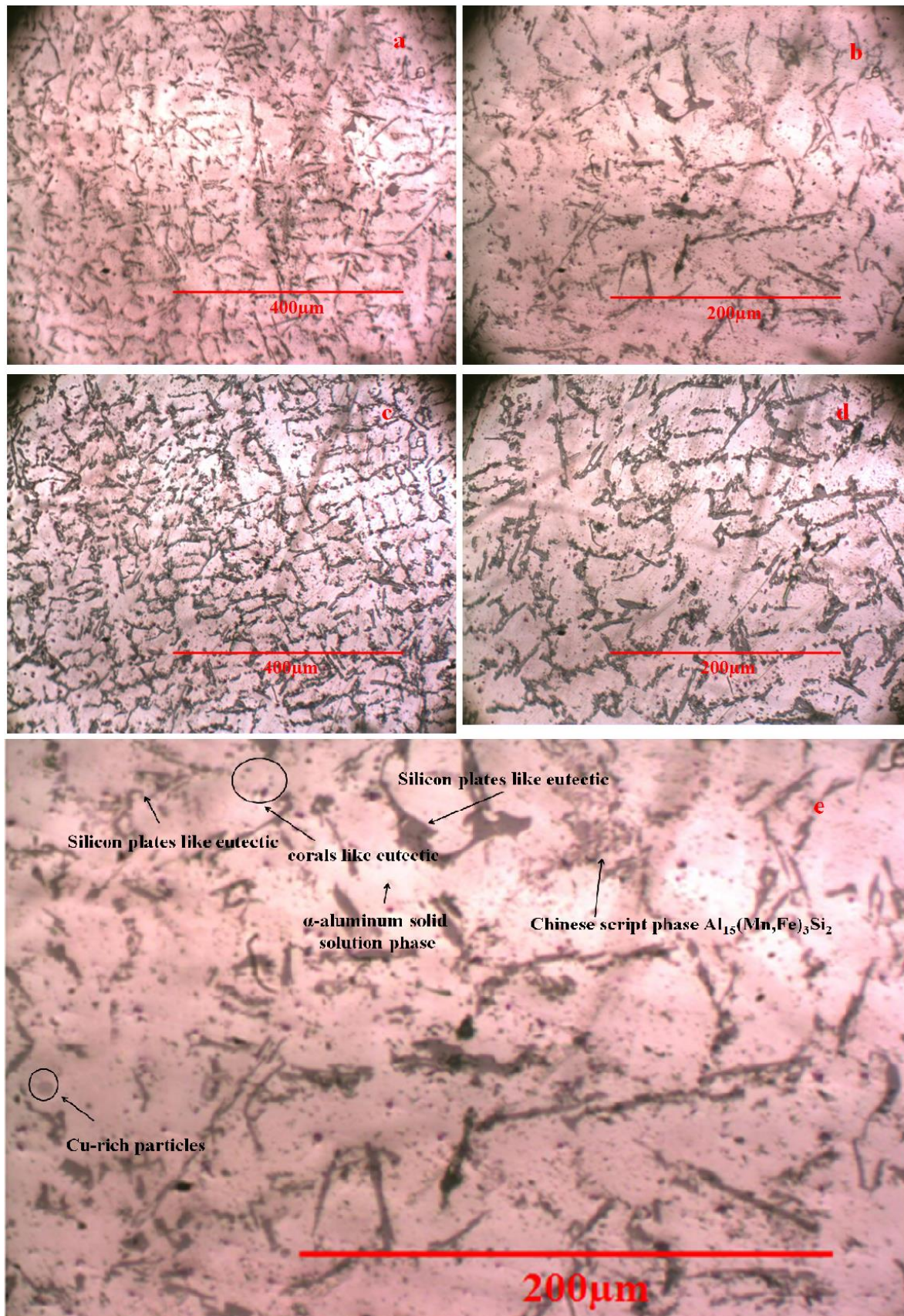


Figure -IV-1 : Micrographies optiques de l'alliage AlSi10Cu(Fe) : (a-b) échantillon non attaqué, (c-d) échantillon attaqué à NaOH, (e) zoom de la fig. 1b.

IV.1.2 Analyse au microscope électronique à balayage

La Figure IV-2 présente l'image obtenue par Microscope Electronique à Balayage (MEB) de l'alliage de fonderie AlSi10Cu(Fe). Cette image révèle la présence de deux phases principales : la matrice α -Al et l'eutectique Al-Si, cette dernière étant observée dans l'espace interdendritique de l'échantillon. De plus, des composés intermétalliques ainsi que de la porosité sont également identifiés (Figure IV-2-b).

La porosité observée sur Figure IV-2-a est le résultat de l'hydrogène gazeux dissous dans l'aluminium liquide. Lors du processus de solidifications, le gaz d'hydrogène se transforme en bulles qui sont par la suite piégées dans le solide, créant ainsi des porosités telles que décrites par Michna et al.[113]. De plus, certains pores sont dus à la faible solubilité du fer dans l'alliage AlSi10Cu(Fe). Comme rapporté par plusieurs auteurs [41,43,114], la présence d'une grande quantité de fer dans les alliages Al-Si diminue la coulabilité et augmente le taux de porosités. Par ailleurs, la formation de phases intermétalliques riches en fer peut entraîner la formation de défauts de retrait et de porosité [115]. Une augmentation de la teneur en fer conduit à une augmentation de la pression d'hydrogène gazeux à l'équilibre, liée à un taux spécifique de gaz dissous. De plus, la phase à base de fer β -Al₅FeSi peut fournir des sites de nucléation de pores [26,36]. Dans notre cas, le pourcentage massique de fer dans l'alliage est de 1,21 % en poids, et la solubilité du fer dans la matrice d'aluminium est très faible, soit 0,04 % en poids à 655 °C et moins de 0,01 % en poids à température ambiante. Par conséquent, plusieurs particules intermétalliques riches en fer se sont formées pendant la solidification, entraînant ainsi un taux de porosités élevées. D'autres phases, comme Al₂Cu par exemple, limitent la croissance des pores [41].

Comme décrit dans la littérature [49], la taille des pores ainsi que la morphologie des phases intermétalliques dépendent de divers paramètres, tels que la composition chimique, les conditions de solidification et l'histoire thermomécanique de l'alliage. Dans cette étude, Les échantillons d'alliage d'aluminium coulé AlSi10Cu(Fe) utilisés n'ont pas soumis à des de traitements thermiques, ce qui a conduit à la présence d'une porosité relativement élevée comme illustré sur la Figure IV-2-a.

Les Figure IV-2-c-d révèlent clairement l'émergence de nanopores et des nanoparticules sur la matrice d'aluminium, présentant une diversité de taille allant de 20 à 150 nm.

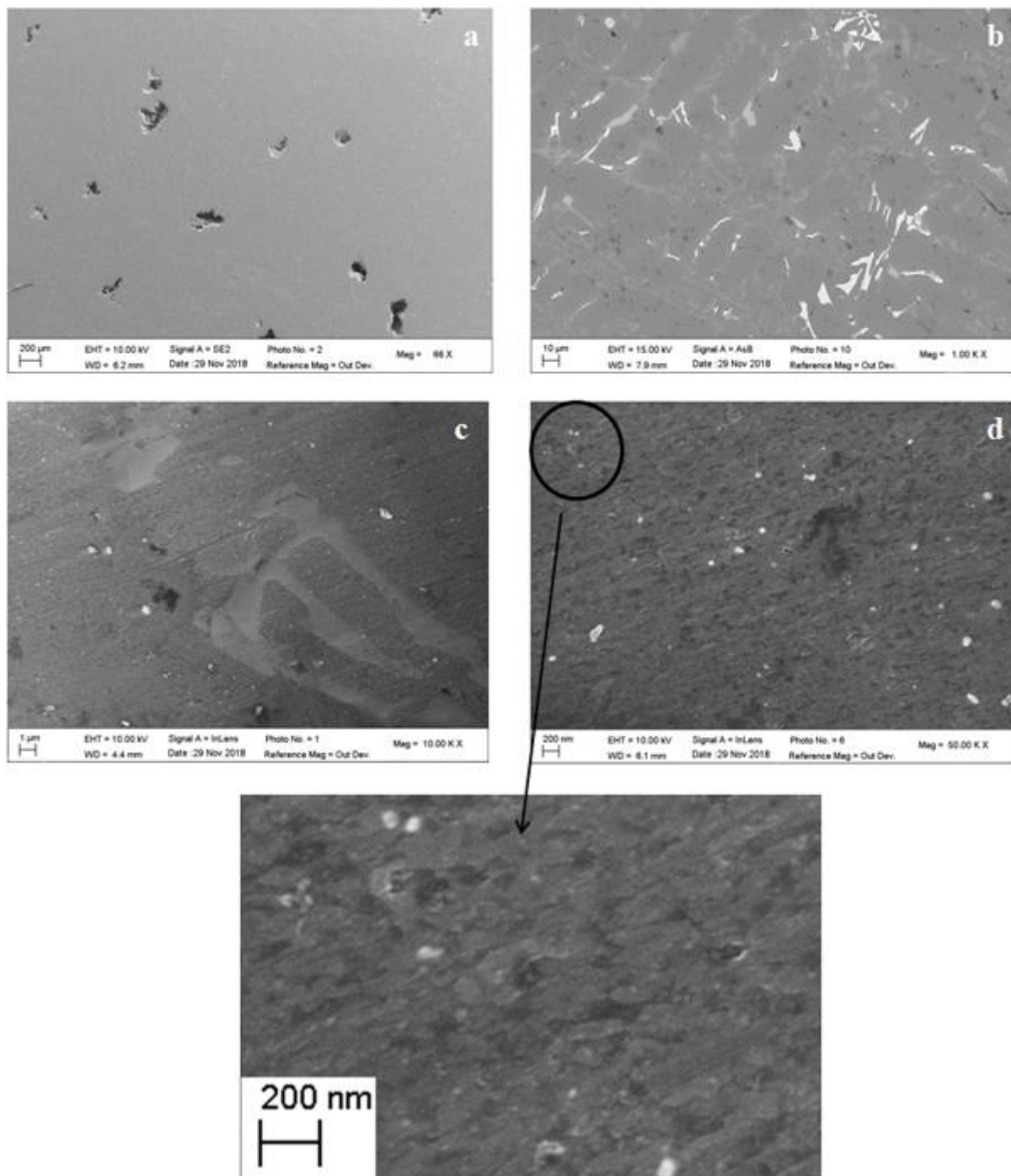


Figure IV-2 : Image MEB de l'alliage de fonderie AlSi10Cu (Fe), (a,b) morphologie des micropores, (c,d) nanopore et nanoparticules.

IV.1.3 Identifications des phases par l'analyse EDS

Les analyses par Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS) sur différentes zones et particules de l'échantillon d'alliage AlSi10Cu(Fe) ont révélé une variabilité significative dans la composition chimique. L'utilisation conjointe de microscope électronique à balayage et l'analyse spectrale d'énergie dispersée a permis de mettre en évidence la présence notable de divers composés intermétalliques dans cet alliage. Ces composés intermétalliques résultent d'une combinaison complexe d'éléments d'alliage comprenant notamment l'aluminium (Al), le silicium (Si), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le zinc (Zn) et le nickel (Ni).

Les Figure IV-3 et Figure IV-4 présentent des micrographies obtenues par MEB ainsi des spectres EDS associés à différentes zones analysées par cette technique. Les spectres EDS des Figure IV-3-b et Figure IV-4-d identifient la matrice α -Al, tandis que le spectre de la Figure IV-3-c indique la présence de la phase eutectique Al-Si.

Les spectres EDS des Figure IV-3-a-d et Figure IV-4-a-b-c suggèrent que les phases identifiées correspondent vraisemblablement à ce qui pourrait être répertorié dans les Tableau IV-1 et Tableau IV-2, notamment AlSiMgNiFe, AlSiFeMn, AlCuNiFeSi, et AlSiFeMnCuZnNiAl.

Cette dernière phase se distingue par une combinaison unique des éléments Cu, Zn, Ni et Al, qui n'a pas été répertoriée dans la littérature existante sur les alliages d'aluminium-silicium. Ces résultats suggèrent la présence d'une nouvelle phase, caractérisée par une composition atomique remarquable. Cette composition comprend approximativement 62,22% de Cu, 25,39% de Zn, 11,85% de Ni et 1,54% de Al."

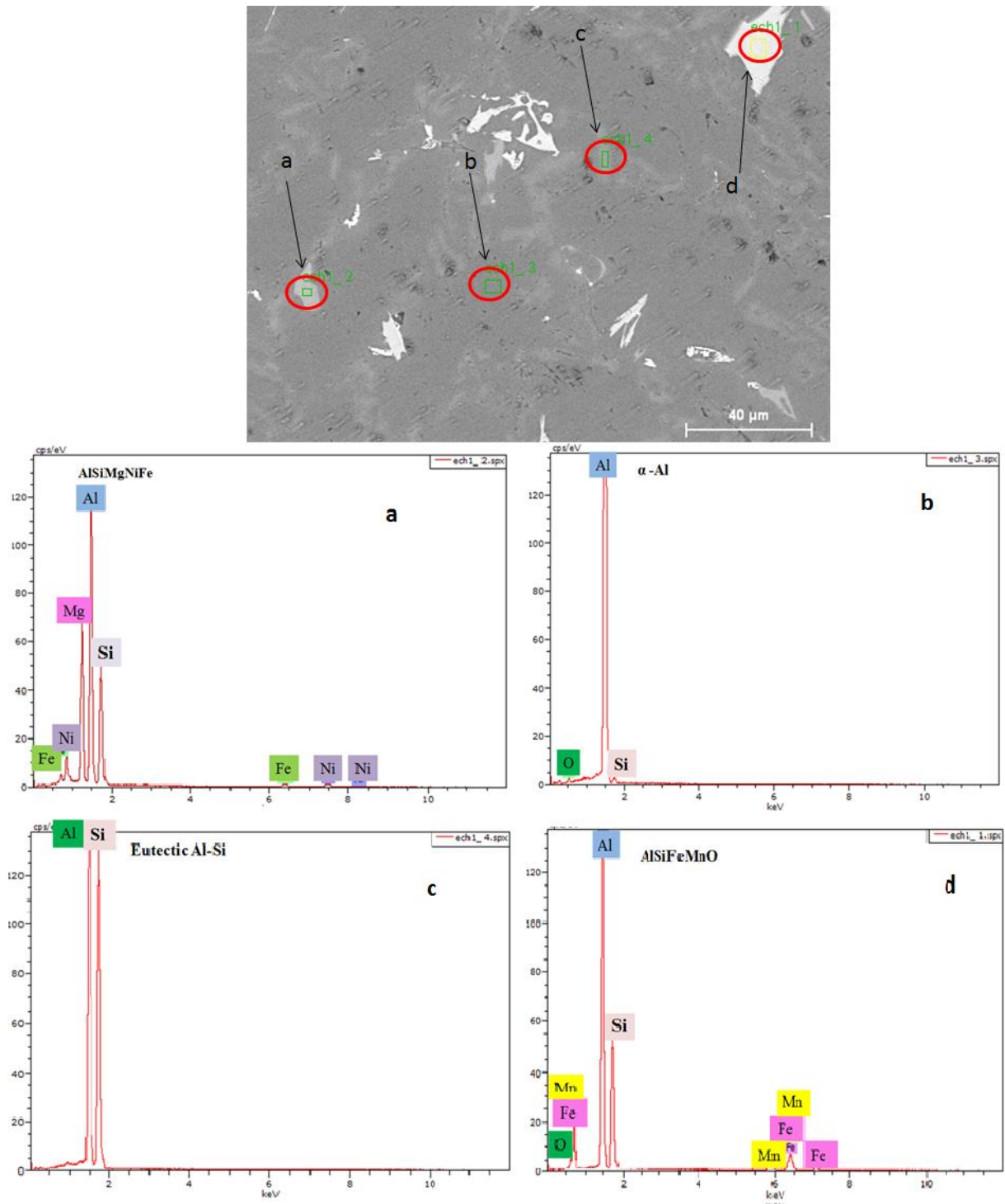


Figure IV-3 : Image MEB et analyse EDS de l'alliage AlSi10Cu (Fe).

Tableau IV-1: Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone 1.

particle a, AlSiMgNiFe			particle d, AlSiFeMnO		
Element	wt%	at%	Element	wt%	at%
Mg _k	19.37	22.69	Al _k	43.87	51.89
Al _k	42.05	42.05	Si _k	26.57	30.19
Si _k	26.77	26.77	Fe _k	25.84	14.77
Fe _k	3.94	3.94	O _k	0.70	1.40
Ni _k	7.87	7.87	Mn _k	3.02	1.76
Total	100	100	Total	100	100
particle c, Eutectic Al-Si			particle b, α-Al		
Element	wt%	at%	Element	wt%	at%
Al _k	46.47	47.47	O _k	1.80	2.99
Si _k	53.53	52.53	Al _k	96.69	95.57
			Si _k	1.51	1.43
Total	100	100	Total	100	100
elements	wt%	at%	elements	wt%	at%

Tableau IV-2 : Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone2.

particle a, AlCuNiFeSi			particle d, α-Al		
elements	wt%	at%	elements	wt%	at%
Al _k	35.40	55.73	Al _k	98.09	98.16
Si _k	0.27	0.40	Si _k	01.91	01.84
Ni _k	14.48	10.48			
Cu _k	49.20	32.89			
Fe _k	0.65	0.49	Total	100	100
particle b, CuZnNiAl			particle c, AlSiFeMn		
elements	wt%	at%	elements	wt%	at%
Ni _k	11.06	11.85	Al _k	47.95	58.15
Cu _k	61.87	61.22	Si _k	19.55	22.78
Zn _k	26.41	25.39	Fe _k	29.28	17.16
Al _k	0.66	1.54	Mn _k	03.22	01.92
			Total	100	100
Total	100	100	elements	wt%	at%

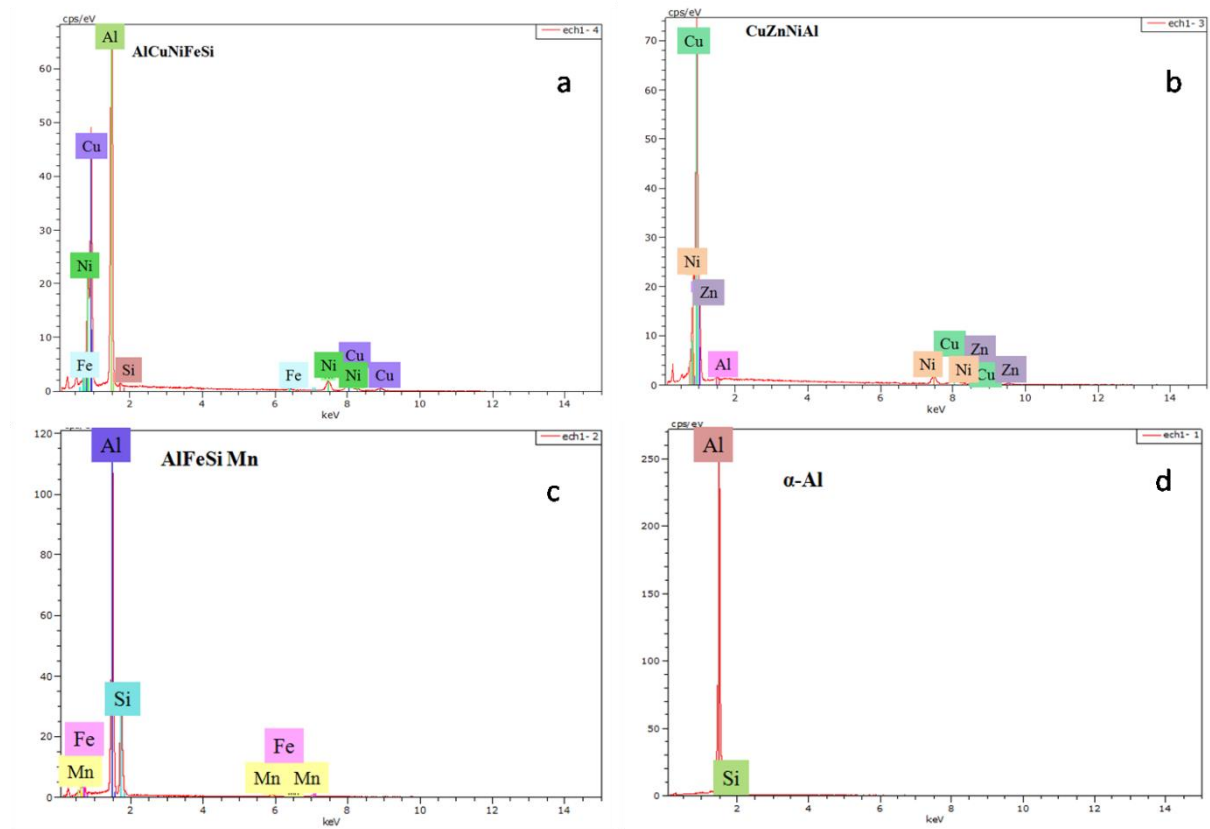
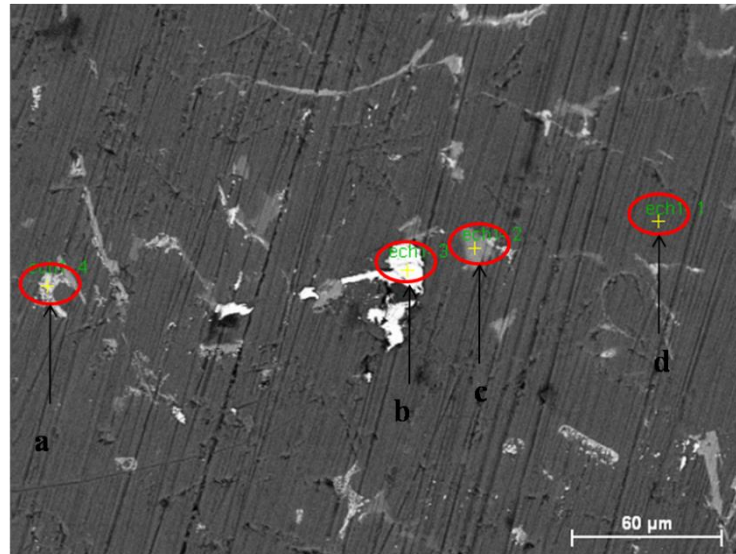


Figure IV-4 : Image MEB et spectres EDS des zones a, b, c et d de l’alliage AlSi10Cu(Fe) de l’échantillon non corrodé.

D’autres zones de la surface de l’échantillon de l’alliage ont été analysé par l’EDS, dont les images MEB et les résultats de l’analyse sont représentés respectivement sur la Figure IV-5 et le Tableau IV-3.

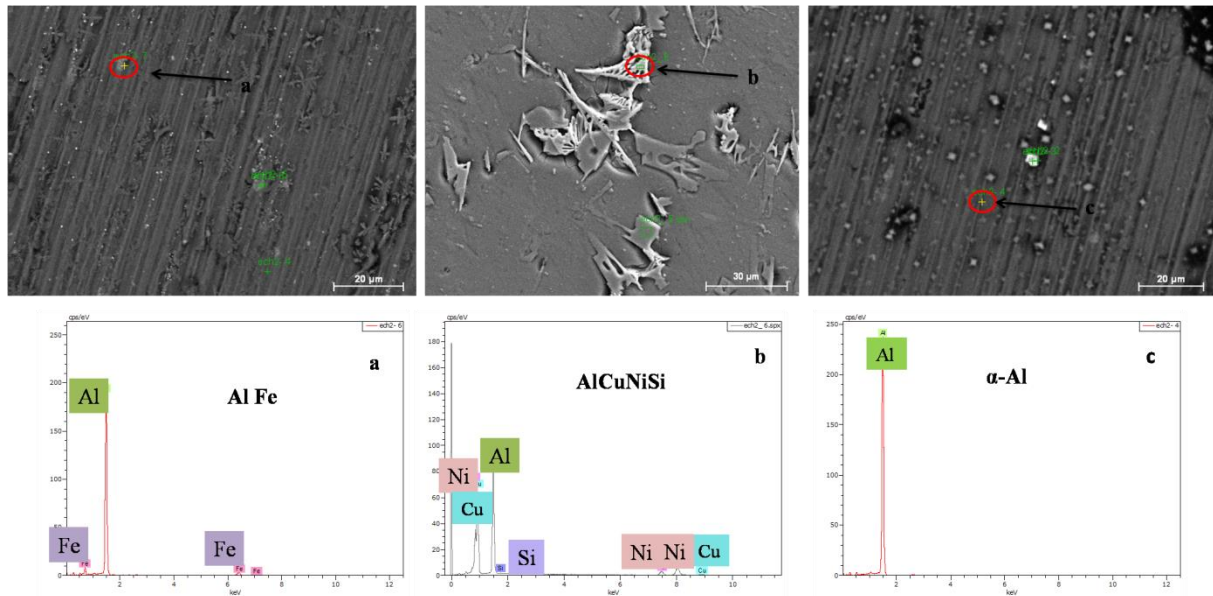


Figure IV-5 : d'autres Image MEB et spectres EDS de différentes zones de l'échantillon non corrodé : (a) particule AlFe, (b) AlCuNiSi, (c) la matrice α -Al.

Tableau IV-3 : Résultats de Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS), compositions chimiques, pour certains points de l'échantillon non corrodé dans la zone 3

Zone 3 (a) Al Fe			Zone 4(b)AlCuNiSi			Zone 5(c) α -Al		
elements	wt%	at%	elements	Wt%	At%	elements	wt%	at%
Al _k	87.98	93.81	Al _k	38.38	58.73	Al _k	100	100
Fe _k	12.02	0.49	Si _k	0.31	0.46	Total	100	100
Total	100	100	Cu _k	44.12	28.68			
			Ni	17.19	12.10			
			Total	100	100			

IV.1.4 Identification des phases par la DRX

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction entre les rayons X et les atomes d'un matériau cristallin, produisant un motif de diffraction spécifique qui est caractéristique de la structure cristalline de chaque phase présente dans l'échantillon. Dans le cas des alliages d'aluminium-silicium de fonderie, qui peuvent contenir diverses phases et particules intermétalliques, la diffraction des rayons X permet d'identifier précisément ces constituants et de déterminer leur nature et leur quantité relative.

Le diffractogramme des rayons X, de l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe), obtenu est illustré sur La Figure IV-6. Il présente plusieurs pics caractéristiques, indiquant la présence de différentes phases cristallines dans l'alliage. Les pics les plus intenses correspondent aux plans

cristallins les plus facilement accessibles à la diffusion des rayons X, reflétant ainsi la composition dominante de l'échantillon. En effet, les pics correspondant à l'aluminium sont clairement identifiables sur la Figure IV-6.a. En analysant la Figure IV-6.b, on observe la présence de dix-sept phases distinctes dans l'alliage. Ces phases ont été minutieusement répertoriées et leurs caractéristiques de diffraction sont détaillées dans le Tableau IV-4.

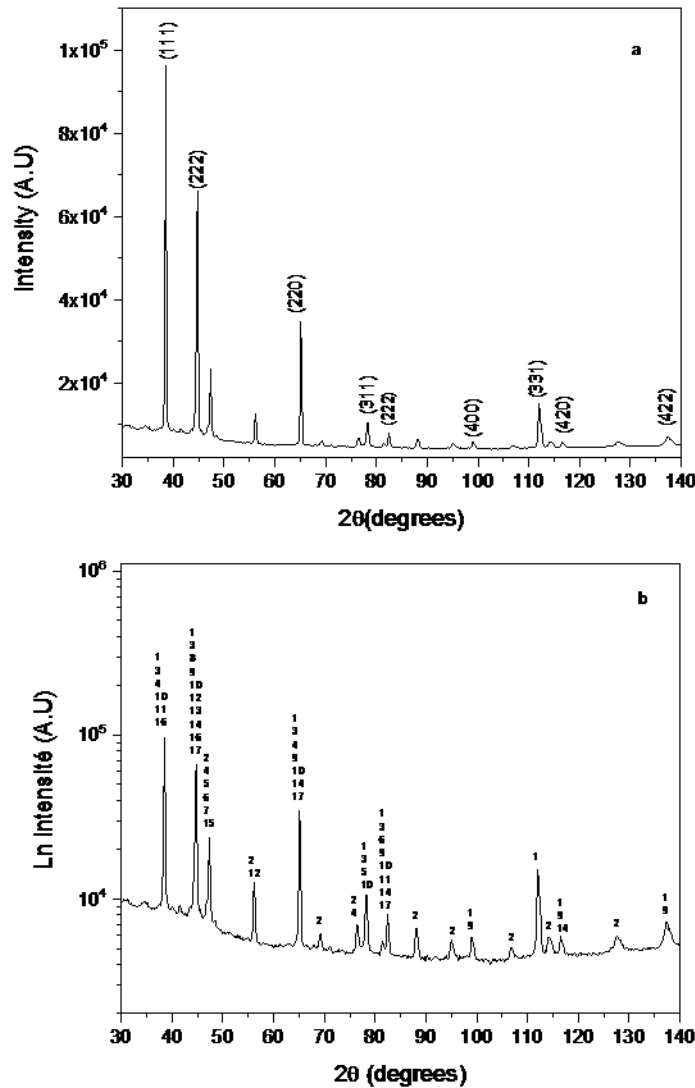


Figure IV-6 : Spectre des rayons X de l'alliage AlSi10Cu(Fe) : (a) plans de diffraction de l'aluminium (b) les différentes phases de l'alliage

Cette analyse a révélé la présence de phases telles que l' α -Al, l'eutectique Al-Si, ainsi que plusieurs phases intermétalliques, confirmant la complexité de la microstructure de l'alliage AlSi10Cu(Fe).

Tableau IV-4 : les dix-sept phases présentes dans l'alliage de coulé en sable AlSi10Cu(Fe)

Numéro de Phase	Formule chimique	Angle de Diffraction 2 Θ (degrés)	Plan de Diffraction (hkl)
1	Al	38.47, 44.718, 65.094, 78.226, 82.431, 99.081, 112.046, 116.574, 137.463	(1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (4 0 0), (4 0 2)
2	Si	47.313, 56.135, 69.144, 76.395, 88.054, 94.976, 106.937, 114.124, 127.587, 136.946	(2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (5 3 1), (6 2 0), (5 3 3)
3	Al ₉ Si	38.498, 44.751, 65.144, 78.289, 82.701	(1 1 1), (0 0 2), (0 2 2), (1 1 3), (2 2 2)
4	Al ₈ FeMg ₃ Si ₃	38.695, 65.003, 76.322	(2 0 2), (4 0 0), (3 2 2)
5	Al ₉ Fe ₂ Si ₃	45.603, 78.780	(8 2 0), (3 5 0)
6	Al ₂ Cu	47.569, 82.352	(3 1 0), (3 2 3)
7	Ni ₇ Cu ₃ Zn ₁₀	47.359	(2 0 0)
8	Al ₉ Fe _{0.84} Mn _{2.16} Si	44,682	(2 0 3)
9	Fe ₇ Ni ₃	44.762, 65.161, 82.524, 99.198, 116.732, 137.713	(1 1 0), (2 0 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 0), (2 2 2)
10	Al _{3.8} Zn _{0.2}	38.568, 44.833, 65.271, 78.451, 82.675	(1 1 1), (0 0 2), (0 2 2), (1 1 3), (2 2 2)
11	Al ₆ CuMg ₄	38.269, 82.352	(1 1 0), (0 2 2)
12	Cu _{3.17} Si	44.600	(1 0 0)
13	Al ₉ Mn ₃ Si	44.780	(0 2 3)
14	Mn ₃ Si	44.762, 65.161, 82.524, 116.732	(2 2 0), (4 0 0), (4 2 2), (6 2 0)
15	ZnNi	47.488	(0 2 2)
16	AlCu	38.853, 44.763	(3 0 0), (3 1 0)
17	Cu ₃ Si	44.537, 65.238, 82.267	(0 1 2), (0 0 3), (2 5 0)

Parmi ces phases, trois d'entre elles (numérotées 7, 10 et 15) contiennent du zinc, notamment, la phase 7 présente une similitude avec l'analyse faite par EDS, comme illustré dans le Tableau IV 2 (particule 3) et la Figure IV 4. Cette correspondance confirme l'identification de cette phase comme étant la phase Cu 61.22%, Zn25.39% Ni11.85 Al11.54.

IV.2 Morphologie de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe)

La morphologie de corrosion des échantillons de l'alliage AlSi10Cu(Fe), immergés dans la solution 0,3 % NaCl en poids pendant deux semaines, a été observée et analysée par le microscope électronique à balayage. Les images obtenues, présentées sur les Figure IV-7 à Figure IV-11, révèlent une morphologie de corrosion complexe. Les images montrent une

surface altérée par une corrosion localisée, présentant des piqûres hémisphériques dispersées sur toute la surface de l'échantillon. Ces piqûres suggèrent une corrosion galvanique, probablement initiée par des hétérogénéités microstructurales de l'alliage.

Indépendamment des zones de contact entre les phases secondaires et la matrice, il semble que la corrosion généralisée s'étende sur cette dernière, comme le montrent les Figure IV-7(d, e), Figure IV-9(a, b), Figure IV-10(c, d) et Figure IV-11(a-c).

La présence de phases intermétalliques insolubles à la surface de l'alliage favorise la formation de cellules micro galvaniques entre la matrice et ces phases, ce qui entraîne la corrosion de la matrice entourant les secondes phases (Figure IV 7(d, e), Figure IV 9(a, b), Figure IV 10(a- b) et Figure IV 11(b, c, e)), ou la dissolution des secondes phases (Figure IV 7(a-c), Figure IV 10(c-d) et Figure IV 11(b-c)). La corrosion qui se produit sur la matrice entourant les secondes phases est due au fait que le potentiel de corrosion des phases existantes, comme $Al_2Cu(\theta)$, $AlFeMnSi$, $AlCuFeMn$, $AlCuFeSi$, et $(Al,Cu)_x(Fe,Mn)_ySi$ est plus élevé que celui de la matrice d'aluminium.

Selon Birbilis et Buchheit [116], la nature cathodique de ces phases intermétalliques par rapport à la matrice provoque la réaction de réduction de l'oxygène sur la surface des particules intermétalliques, conduisant ainsi à la formation d'ions hydroxyde. En même temps, une augmentation locale du pH a lieu, ce qui entraîne la rupture du film d'oxyde fragile et la dissolution de la zone entourant les particules intermétalliques. La présence du fer, du cuivre et du nickel dans les phases intermétalliques a un effet déterminant sur la résistance à la corrosion de l'alliage dans la solution de chlorure [102,117,118,119].

La dissolution des particules intermétalliques et/ou des éléments moins nobles ségrégués est caractérisée par une perforation entourée de cercles blancs, comme observé sur la Figure IV-11f. Dans ce cas, les particules intermétalliques dissoutes sont moins nobles que les phases entourées et les phases de la matrice. Le même phénomène se produit entre les phases plus nobles (phases de la matrice et phases entourées) et la phase dissoute. Selon Birbilis et Buchheit [116], cela peut être dû au fait que les phases dissoutes contiennent un ou plusieurs éléments constituant l'alliage, notamment le zinc, le magnésium et le manganèse.

La dissolution de la phase α -Al en contact avec les particules de silicium est illustrée dans les Figure IV-7(a-c), Figure IV-10(b-d) et Figure IV-11(a-c). Cette dissolution est attribuable à la différence de potentiel entre la phase α -Al et les particules de silicium, le potentiel de ces dernières étant supérieur à celui de la phase α -aluminium dans une solution chlorurée, comme indiqué dans la littérature [116].

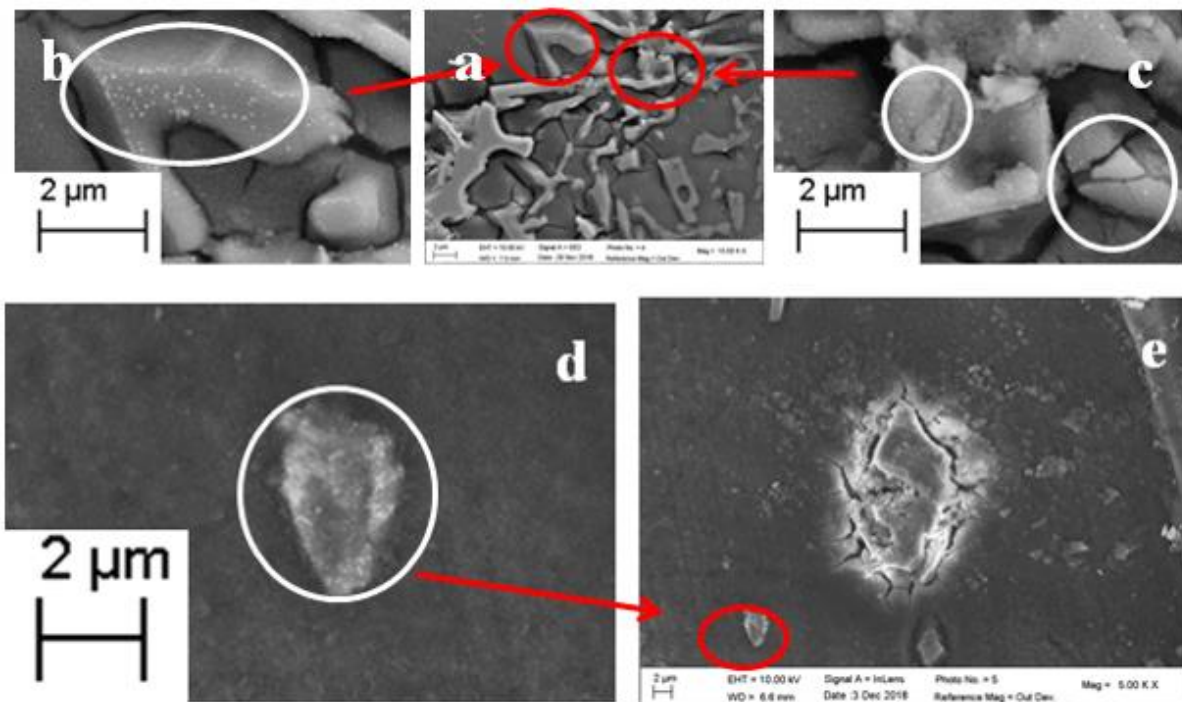


Figure IV-7 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans 0,3% NaCl. (a, e) dissolution de la phase Al- α entourant les secondes phases, (b, c) effet loupe de l'image (a). (d) effet loupe de l'image (e). (b, c, d) petites particules intermétalliques blanches.

De petites particules intermétalliques blanches de 50 à 200 nm peuvent être observées sur le silicium eutectique de type plaques (Figure IV-7.b, c)) et de type corail (Figure IV-7.d). Ces particules n'ont pas été dissoutes après deux semaines d'immersion dans une solution de chlorure, ce qui suggère que leur potentiel de corrosion est plus élevé que celui de la matrice.

L'image de la Figure IV-8 montre une structure remarquable à l'échelle nanométrique. Des nanopores apparaissent comme des structures creuses dans la matrice de l'alliage, suggérant une corrosion localisée à l'interface entre l'alliage et la solution. Leur distribution uniforme et leur taille relativement homogène suggèrent une régularité dans le processus de corrosion et offrent des indices précieux pour comprendre les mécanismes sous-jacents de la dégradation de l'alliage en milieu chloruré. En outre, la mise en évidence de la présence de nanopores à la

surface des échantillons souligne leur possible rôle dans les processus de corrosion par piqure, en l'absence de particules intermétalliques.

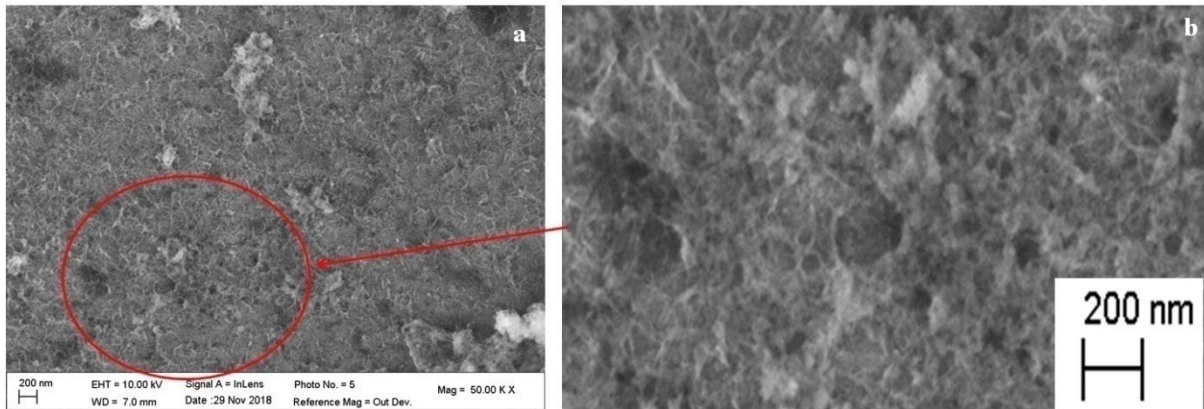


Figure IV-8 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu (Fe) après 15 jours d'immersion dans une solution 0,3 % NaCl en poids : (a) présence de corrosion dans les nanopores, (b) effet loupe de l'image (a).

Sur l'image MEB de la Figure IV-9, des piqures hémisphériques distinctives sont clairement visibles à la surface de l'échantillon. Ces piqures se manifestent sous la forme de petites cavités arrondies, souvent entourées de produit de corrosion, tels que des oxydes. Les piqures hémisphériques peuvent varier en taille et en profondeur, reflétant l'intensité et la durée du processus de corrosion.

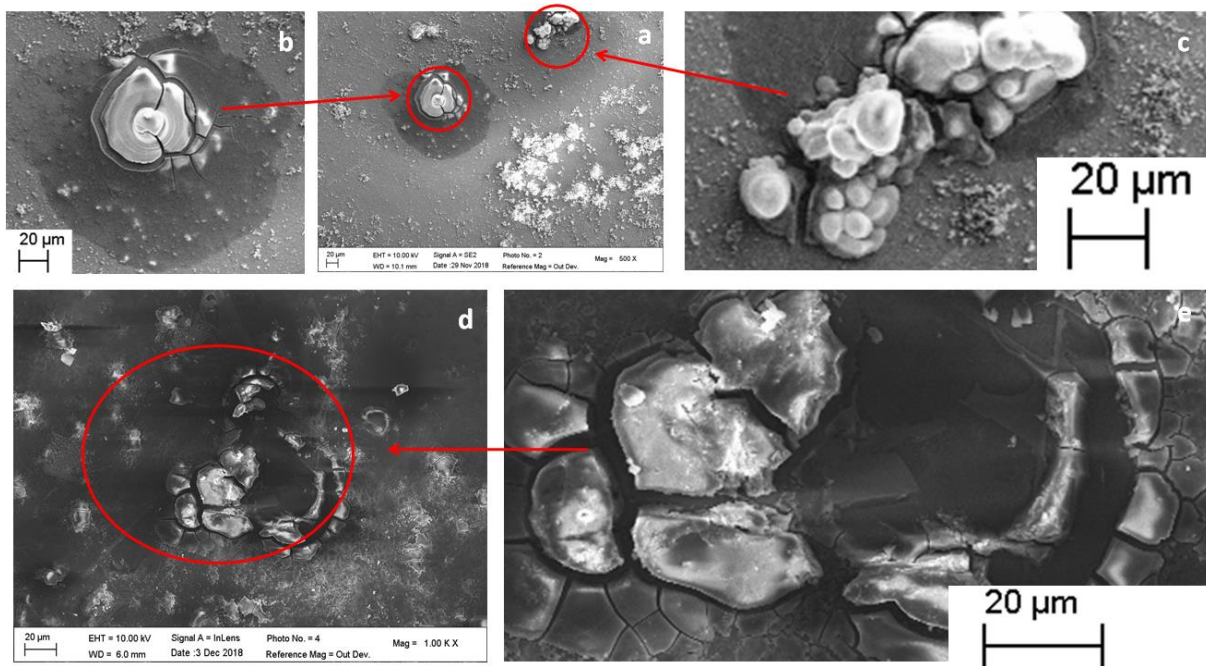


Figure IV-9 : Image MEB de l’alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d’immersion dans une solution 3%NaCl en poids : (a) et (d) piqûres hémisphériques. (b) et (c) effet loupe de l’image (a). (e) effet loupe de l’image (d).

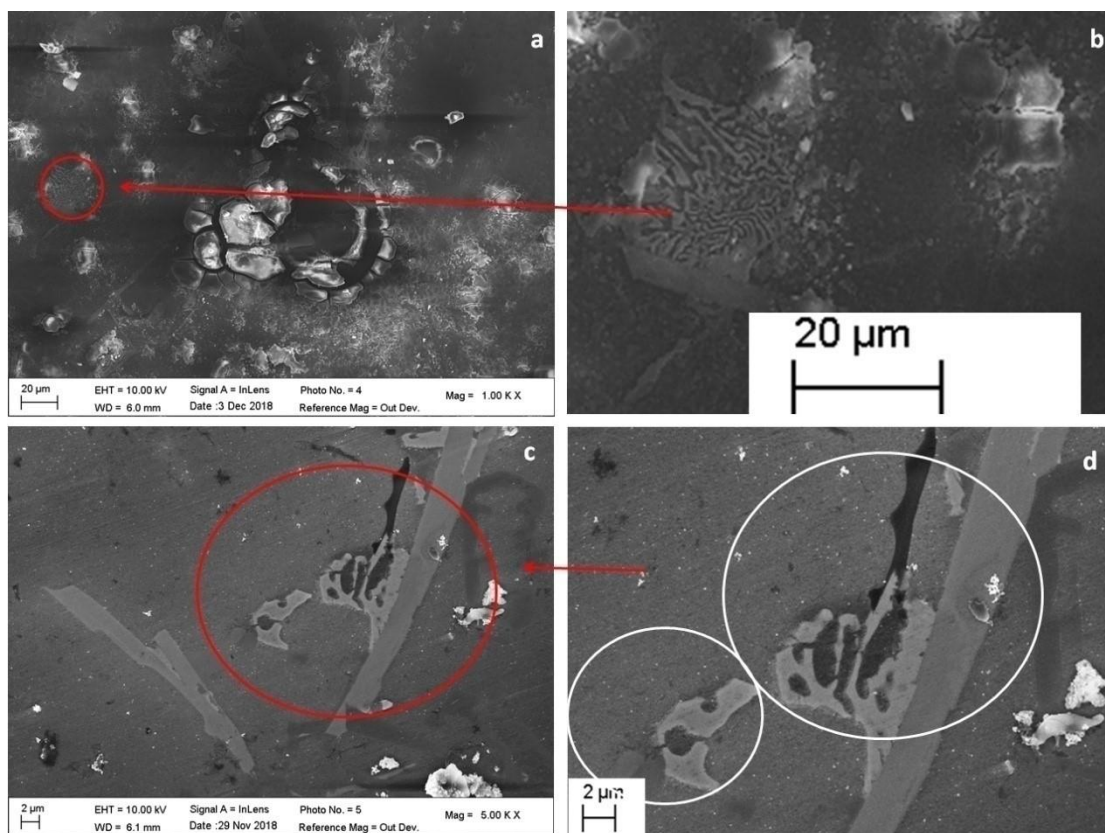


Figure IV-10 : Image MEB d’un alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d’immersion dans une solution 0,3%NaCl en poids : (a) et (c) dissolution de la phase Al-α entourant la phase eutectique, (b) et (d) effet loupe de l’image (a) et (c) respectivement.

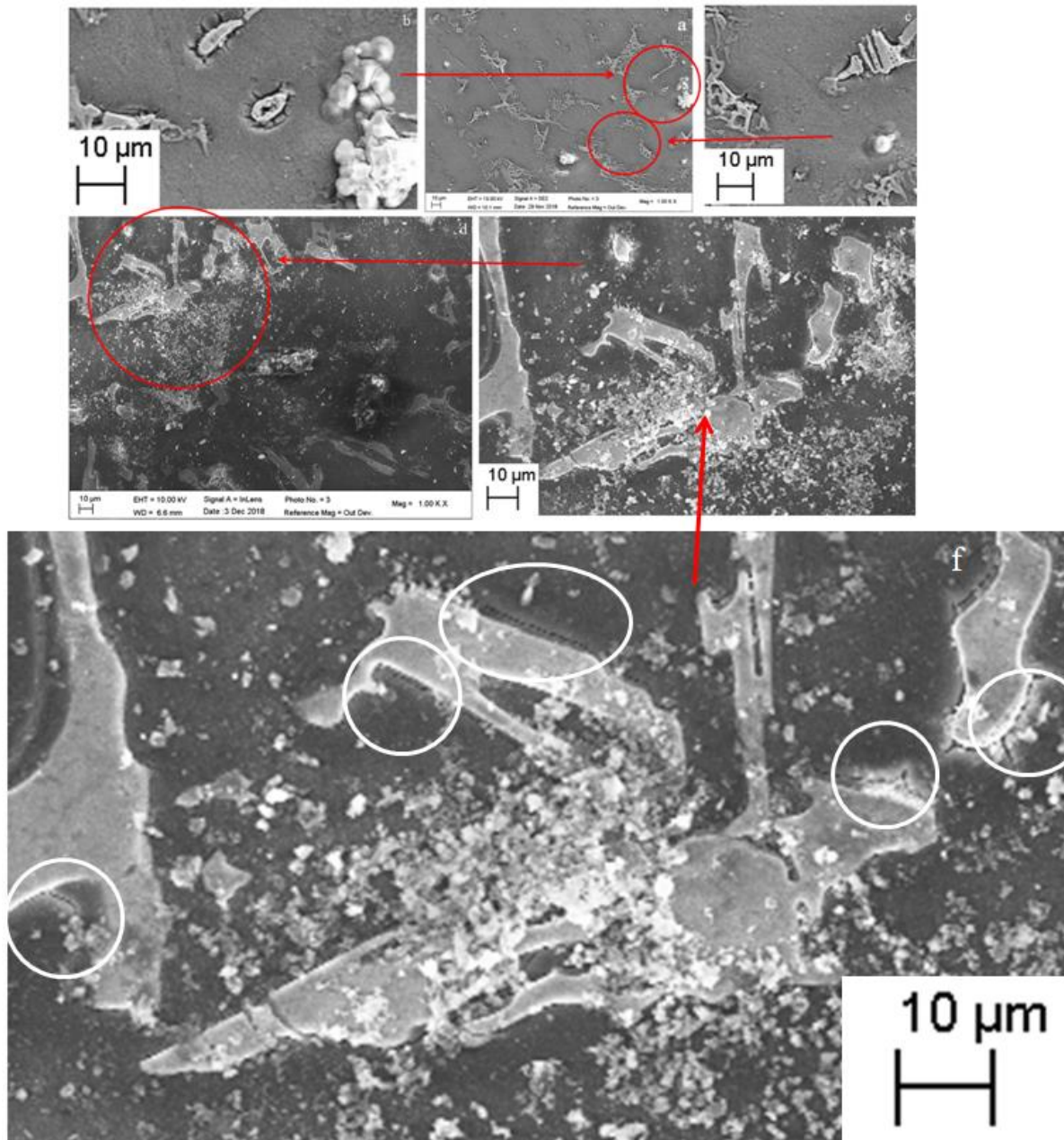


Figure IV-11 : Image MEB de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution de 0,3 % NaCl en poids : (a, c, d) corrosion généralisée étendue. (b, c, e) corrosion sur la matrice entourant les secondes phases, (b, c, f) dissolution des secondes phases.

La Figure IV-12 présente l'image obtenue par le microscope électronique à balayage de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après une période de deux semaines d'immersion dans une solution 0,3% NaCl. Cette image met en lumière les piqûres de corrosion. Les spectres EDS des zones (a) et (b), situées à proximité des piqûres, sont présentés pour une analyse chimique détaillée.

Les résultats de cette analyse sont répertoriés dans le Tableau IV-5. L'analyse de ces spectres révèle la présence d'oxygène et de chlore dans ces zones, indiquant ainsi la formation d'oxydes et de chlorures.

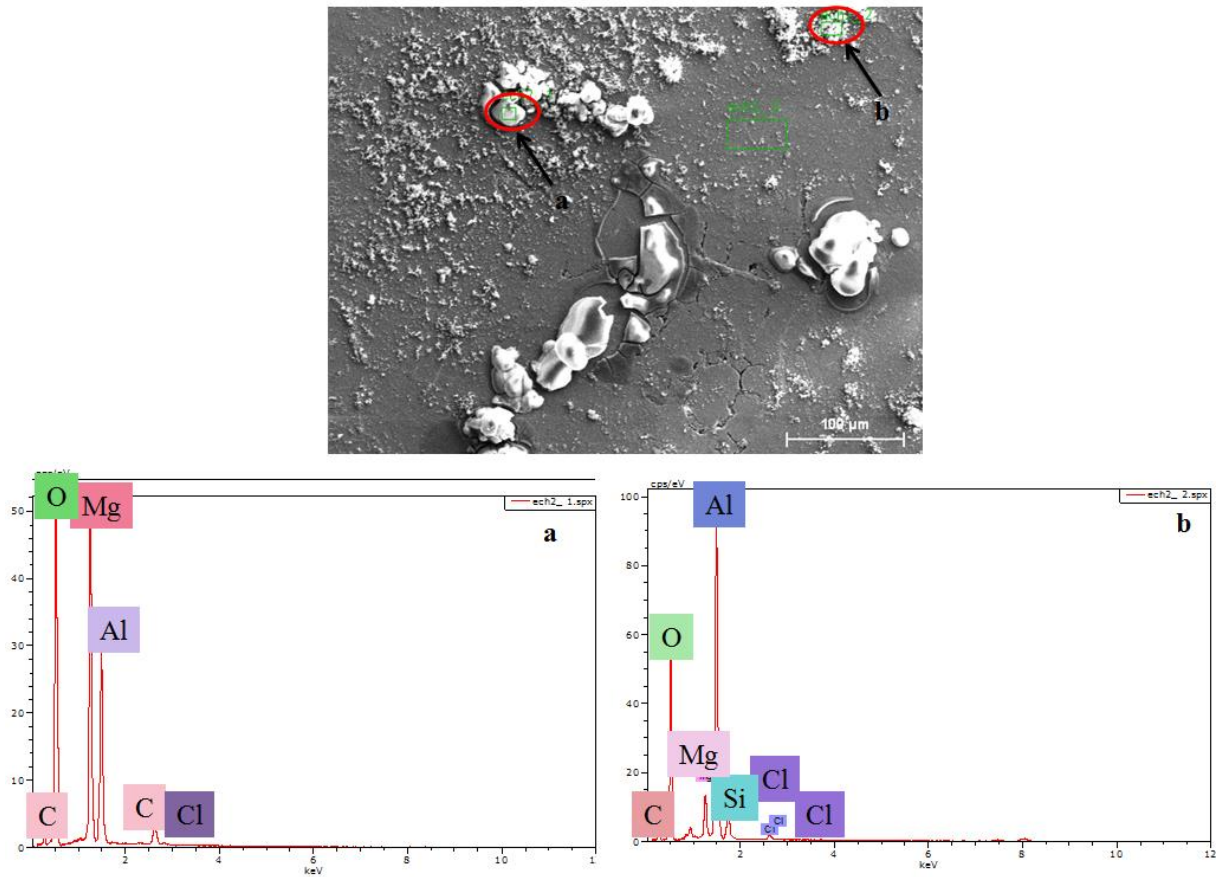


Figure IV-12 : Image MEB et spectres EDS des zones (a, b) de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après deux semaines d'immersion dans une solution de 0,3% NaCl en poids.

Tableau IV-5 : Résultats de l'analyse par Spectroscopie de Dispersion d'Énergie (EDS) effectuée sur les zones (a) et (b) de la Figure IV-12

Element	Zone a		Element	Zone b	
	wt%	at%		wt%	at%
O _k	60.71	71.39	O _k	47,00	59,88
Mg _k	21.31	16.49	Mg _k	5.04	4,23
Al _k	15.46	10.78	Al _k	40.61	30.68
Cl _k	2.52	1.34	Cl _k	0.85	0.49
			Si _k	6.50	4.72
Total			Total	100	100

Dans la zone (a), nous observons la présence d'oxygène, de magnésium, d'aluminium, de chlore et de carbone, tandis dans la zone (b), on trouve de l'oxygène, de l'aluminium, du silicium, du magnésium et du chlore. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude de Yoo et al. [120]. De plus, nous avons identifié la formation d'une couche homogène d'oxyde d'aluminium hydraté entourant la piqûre, confirmant ainsi un mécanisme de corrosion par piqûre. En effet, des oxydes d'aluminium hydratés et déshydratés peuvent se former lorsque l'aluminium est exposé à une solution contenant des ions agressifs, comme dans notre cas (solution de chlorures de sodium) [56]. Les analyses EDS ont également révélé la présence des traces de carbone.

IV.3 Etude électrochimique

IV.3.1 Potentiel de circuit ouvert (OCP)

Le changement du potentiel de circuit ouvert, OCP, est la conséquence des altérations qui se produisent en raison de la réaction chimique à l'interface électrode/solution. La valeur OCP établie dépend des conditions de la mesure effectuée, de la composition et de l'état de la surface de l'échantillon métallique examiné, des caractéristiques de la solution électrolytique et du temps d'exposition de l'échantillon métallique à l'électrolyte.

La Figure IV-13 offre un aperçu fascinant de l'évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours des dix premières heures d'immersion de l'alliage AlSi10Cu (Fe) dans deux solutions distinctes, chacune avec une concentration différente de NaCl (respectivement 0.3% et 3% en poids). Dans les deux cas, nous observons une tendance similaire : une diminution initiale du potentiel de corrosion au cours de la première demi-heure, suivie d'une augmentation progressif qui tend vers un potentiel de passivation.

Cette variation du potentiel suggère un processus d'anoblissement de l'alliage au fil du temps, indiquant la formation d'un film d'oxyde protecteur. Ce film joue un rôle crucial dans la protection contre la corrosion, en agissant comme une barrière entre le matériau et son environnement corrosif.

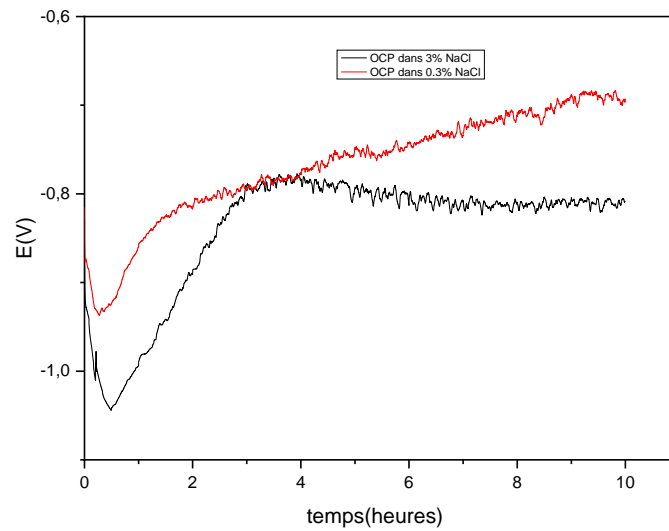


Figure IV-13 : Evolution de l'OCP de l'alliage AlSi10Cu (Fe) dans la solution 0,3% et 3% NaCl

Il est intéressant de noter que l'alliage montre une noblesse plus prononcée dans la solution à faible concentration (0,3%). Cette observation peut être attribuée à la faible présence d'ions chlorure, qui sont connus pour fragiliser la couche d'oxyde protecteur. Ainsi, la réduction de la concentration de ces ions dans la solution favorise la formation et le maintien du film d'oxyde.

IV.3.2 Courbes de polarisations

Les courbes de polarisation électrochimiques de l'alliage AlSi10Cu(Fe) ont été obtenues en le plongeant dans des solutions de NaCl à deux concentrations différentes : de 0,3% et 3% en poids, pour différentes durées d'immersion. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les Figure IV-14 à Figure IV-19, ainsi que dans les Tableau IV-6 et Tableau IV-7.

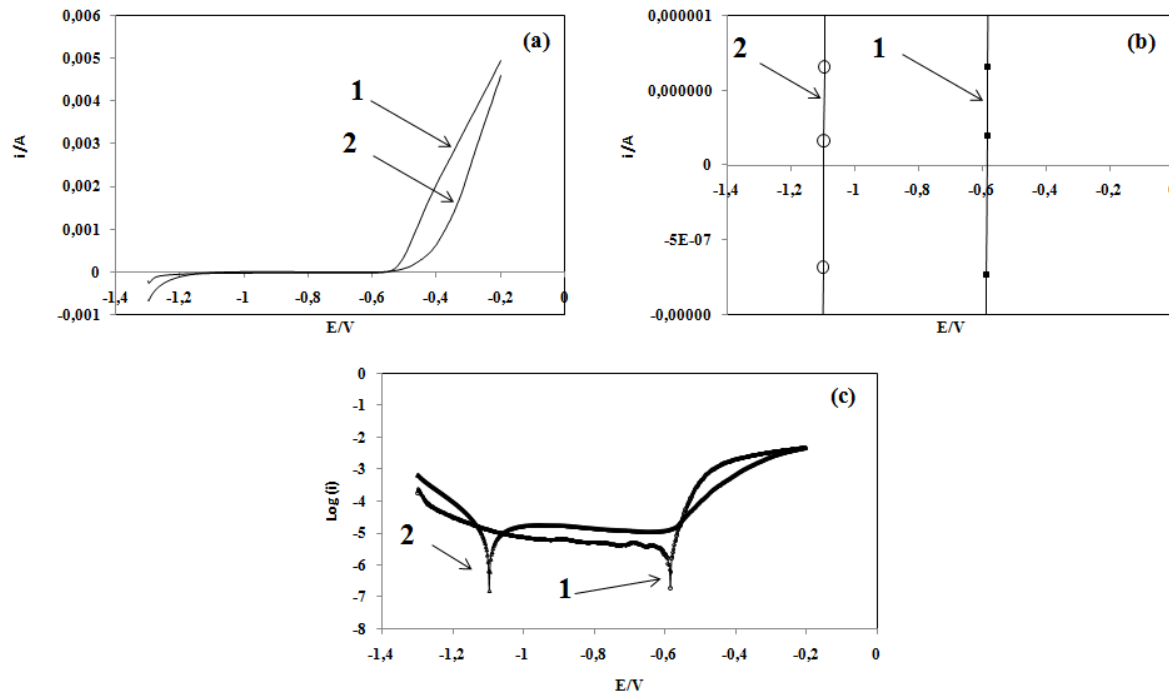


Figure IV-14 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe), après une heure (courbe 1) et 14 jours d'immersion (courbe 2) dans la solution 0,3 % NaCl en poids : (a) courbes $i(E)$, (b) effet de loupe des courbes de polarisation $i(E)$, et (c) courbes $\log i(E)$.

La Figure IV-14 présente les courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après une immersion d'une heure et deux semaines dans une solution de 0,3 % NaCl en poids, montrant ainsi la cinétique de la corrosion de l'alliage après ces deux durées d'immersion. Après une heure d'immersion, le potentiel de corrosion de l'échantillon était d'environ -0,583 V. Ensuite, après deux semaines d'immersion, il a fortement diminué pour atteindre -1,09 V. En outre, le potentiel de corrosion de l'alliage est plus noble après une heure d'immersion qu'après deux semaines. Cependant, une augmentation de la résistance de polarisation a été observée après deux semaines d'immersion, passant de 2,5 k Ω à 2,8 k Ω (Tableau IV-).

Les Figure IV-15 et Figure IV-16 présentent les courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe) après différentes durées d'immersion (1 heure, 24 heures, 3 jours, 7 jours et 14 jours). Nous observons une importante diminution du potentiel de corrosion, passant de -0,583 V à -1,140 V, entre 1 heure et 7 jours d'immersion, suivie d'une augmentation du potentiel jusqu'à -1,097 V après deux semaines d'immersion. Une forte augmentation de la résistance de polarisation a été observée entre 1 heure et 24 heures d'immersion, passant de 2,5 k Ω à 16,5 k Ω , puis une diminution pour la durée d'immersion de 7 jours, passant de 16,5 k Ω à 2,1 k Ω , et enfin une augmentation à 2,8 k Ω après 14 jours (Tableau IV-). Ces variations du potentiel de

corrosion et de la résistance de polarisation, reflètent le changement de comportement électrochimique et la nature de la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon en alliage en présence de chlorures.

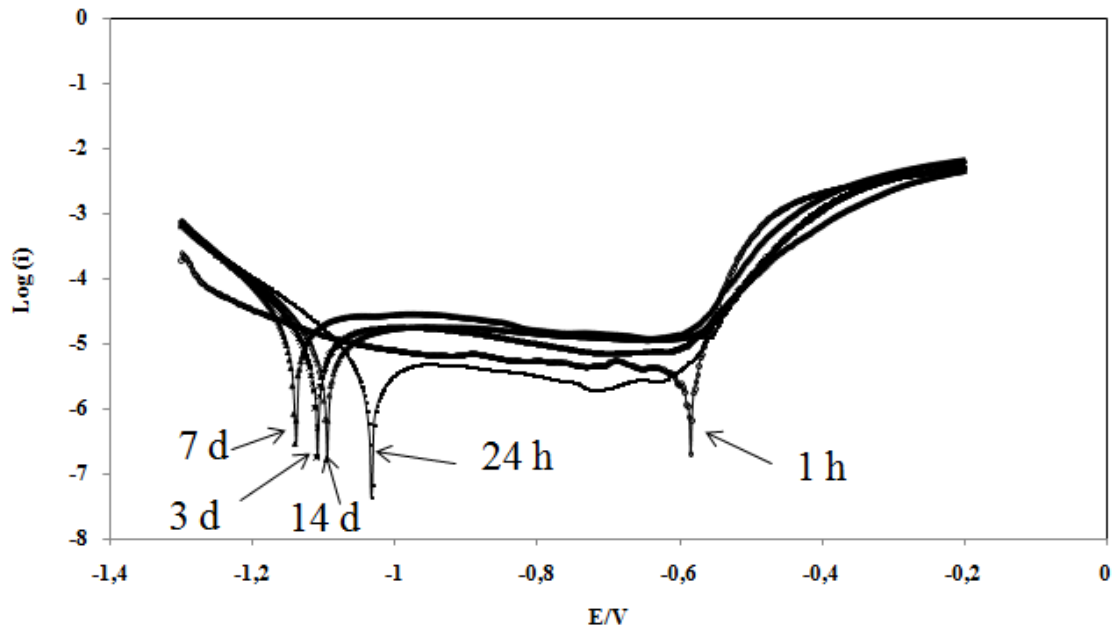


Figure IV-15 : Courbes de polarisation de l'alliage AlSi10Cu(Fe), après différentes durées d'immersion dans la solution 0,3 % NaCl en poids (1h, 24 h, 3, 7 et 14 jours)

En utilisant la relation (1), utilisée par Rossi et al. [121], la vitesse de corrosion de l'alliage a été calculée pour chaque durée d'immersion dans la solution 0,3% de NaCl (Tableau IV-).

$$V = \frac{A i_{corr}}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (IV.1)$$

Où A : représente la masse molaire du matériau (g/mol) ;

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

n : nombre d'électrons échangés ;

F : Constante de Faraday = 96500C, ρ Densité du métal (g/cm^3).

La Figure (IV-16) et le Tableau IV-6 montrent que la vitesse de corrosion évolue de 0,043 mm/an après 1 heure d'immersion à 0,274 mm/an après 7 jours d'immersion, et diminue à 0,172 mm/an après 2 semaines. Les valeurs du courant de corrosion et de la résistance de polarisation confirment ce résultat. Les valeurs de potentiel de corrosion après une heure, 24

heures, 3jours et 7jours et 14 jours sont -0.583V, -1.033V, -1.11V -1.14V et -1.10V respectivement, montrent que l'alliage devient moins noble avec l'augmentation de la durée d'immersion.

Tableau IV-6 : Les valeurs de potentiel de corrosion, résistance à la polarisation, courant de corrosion et la vitesse de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) immergé dans une solution de 0,3 % NaCl en poids.

Immersion time	E _{corr} (V/SCE)	R _p (kΩ)	i _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/year)
1h	-0.583	2.5	3.8	0.044
24h	-1.033	16.5	4.0	0.046
3days	-1.11	2.7	14.1	0.162
7days	-1.14	2.1	23.9	0.274
14days	-1.10	2.8	15.0	0.172

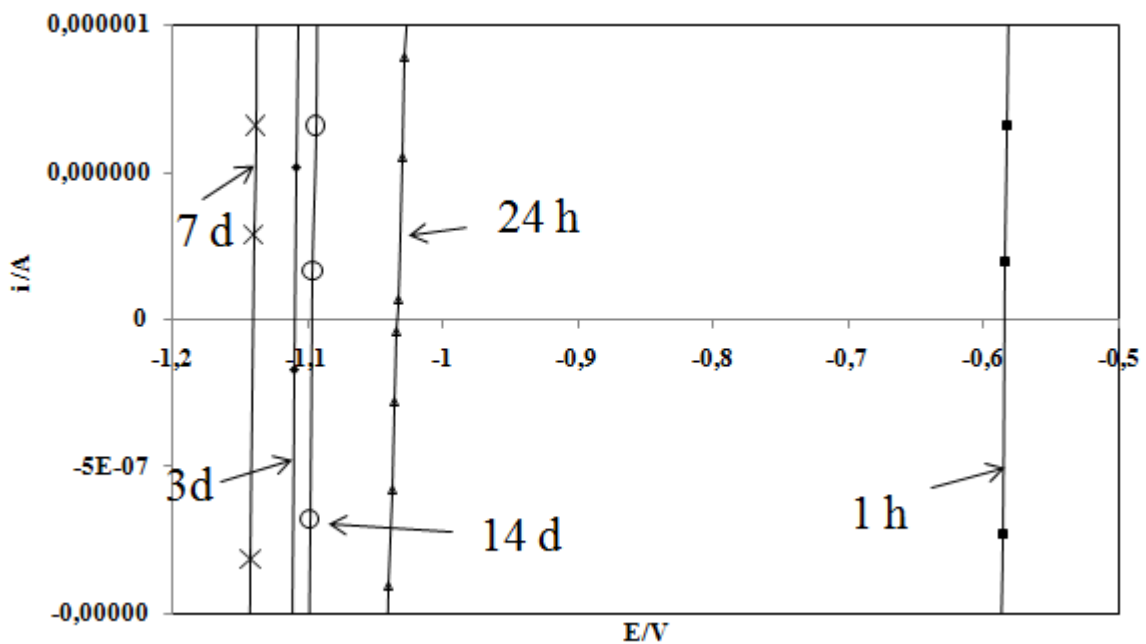


Figure IV-16 : effet loupe sur les courbes i(E) de l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe) après immersion dans une solution de 0,3 % NaCl en poids pendant les durées de : 1 h, 24 h, 3 jours, 7 jours et 14 jours.

La cinétique de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) a également été étudiée dans une solution de 3%NaCl, une concentration proche de celle de l'eau de mer. Les Figure IV-17, Figure IV-18 et Figure IV-19 révèlent une différence dans la cinétique de corrosion entre la première heure et les deux semaines d'immersion.

Nous avons observé une forte diminution du potentiel de corrosion, passant de - 0,935V après une heure à - 1,105 V après une semaine, puis une légère augmentation à - 1,092 V après deux semaines. La résistance de polarisation diminue de 21 k Ω après 1 heure d'immersion à 0,5 k Ω après 3 jours de corrosion, puis augmente pour atteindre 1,4 k Ω après deux semaines (Tableau IV-7 :). La vitesse de corrosion augmente de 0,017 mm/an après 1 heure d'immersion à 0,466 mm/an après une semaine.

L'augmentation de la concentration en NaCl dans la solution entraîne des modifications significatives des valeurs du potentiel de corrosion et des résistances à la polarisation au cours des premières heures d'immersion. Dans les deux solutions, la résistance à la polarisation est maximale à la première heure, et le potentiel de corrosion converge vers des valeurs similaires après deux semaines d'immersion. Cette modification de la cinétique de corrosion est probablement due au plusieurs phénomènes tels que la corrosion par piqûre (Figure IV-9 et Figure IV-10), les microporosités et les nanoporosités, la présence d'éléments moins nobles en ségrégation, la passivation, et la repassivation, ainsi que la dissolution des particules en fonction de la durée d'immersion.

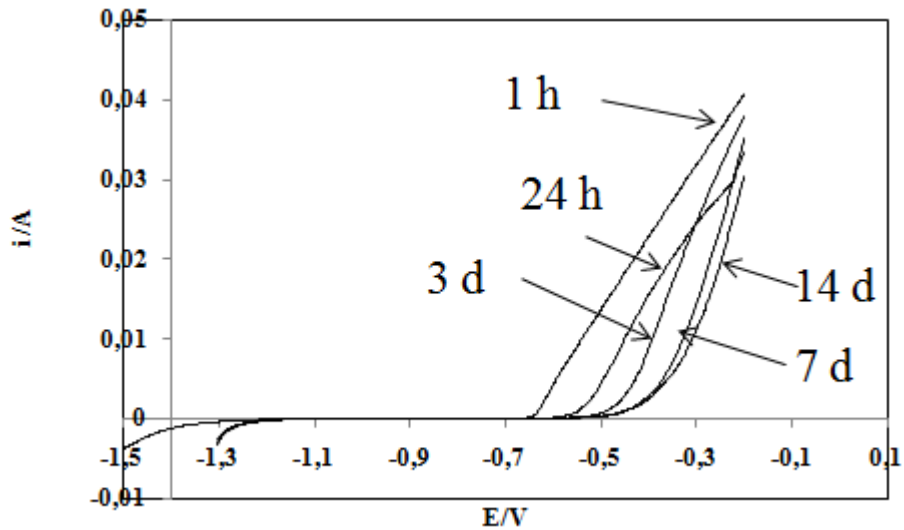


Figure IV-17 : Courbes $i(E)$ de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans une solution de 3%NaCl en poids après différents temps d'immersion.

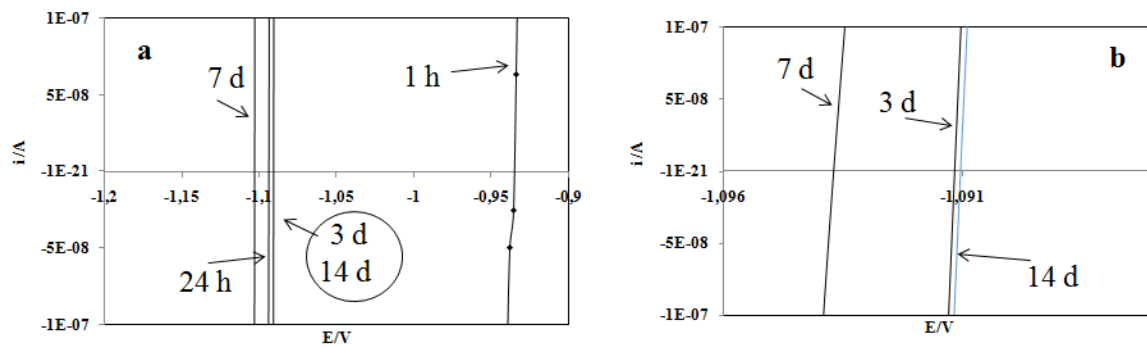


Figure IV-18 : (a) Courbe de polarisation dans la zone du courant nul, (b) Effet loupe de la Figure (a), de l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe) après immersion dans une solution de 3% NaCl en poids après différentes durées.

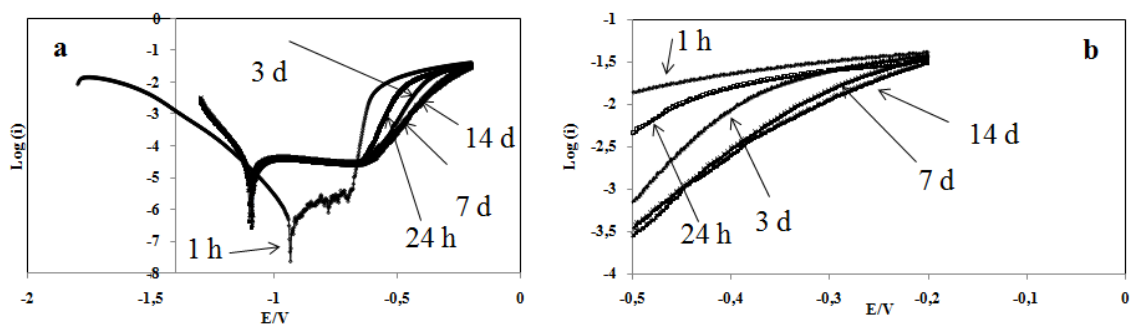


Figure IV-19 : (a) Courbes $\log i(E)$, (b) effet loupe de (a), de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans une solution de 3%NaCl en poids après différentes durées d'immersion.

Tableau IV-7 : Les valeurs de potentiel de corrosion, résistance à la polarisation, courant de corrosion, et vitesse de la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) immergé dans une solution de 3% NaCl en poids.

Immersion time	E _{corr} (V/SCE)	R _p (kΩ)	<i>i</i> _{corr} (μA/cm ²)	V _{corr} (mm/year)
1h	-0.9350	21	1.5	0.017
24h	-1.0933	2.1	33	0.375
3days	-1.0917	0.5	34	0.385
7days	-1.1046	1.1	41	0.466
14days	-1.0921	1.4	34	0.385

IV.3.3 Spectroscopie d'impédances électrochimique

Les résultats des impédances électrochimiques pour l'alliage d'aluminium AlSi10Cu(Fe) dans des solutions de NaCl à différentes concentrations (0,3 % et 3 %) offrent une compréhension approfondie des variations des caractéristiques, soulignant l'importance de ces données pour appréhender le comportement électrochimique de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans des milieux de chlorures.

Les diagrammes d'impédance électrochimique, représentés dans le plan de Nyquist, ont été obtenus à différents potentiels typiques : potentiel de corrosion (E_{cor}) ainsi que E_{cor}±50mV, pour les solutions 0.3% et 3%NaCl de la fréquence 10⁵Hz à la fréquence 0,1 Hz. Ces résultats sont illustrés sur la Figure IV-20.

Il est à souligner que la résistance de l'électrolyte, identifiable par l'intersection du diagramme avec l'axe des réels aux fréquences les plus élevées, diminue de façon proportionnelle à l'augmentation de la concentration en chlorures de sodium. Ce phénomène met en évidence une corrélation inverse entre la résistance de l'électrolyte et la concentration de NaCl, soulignant ainsi l'impact significatif de cette dernière sur les caractéristiques électrochimiques de l'alliage d'aluminium.

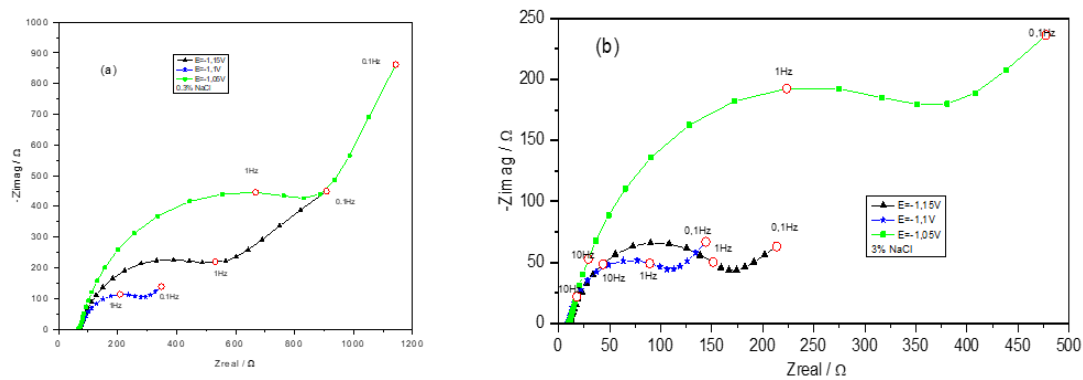


Figure IV-20 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique au potentiel $E=E_{\text{corr}}$ et $E=E_{\text{corr}}\pm 50\text{mV}$, a) solution 0,3% NaCl, b) solution 3% NaCl (de la fréquence 10^5Hz à la fréquence $0,1\text{Hz}$).

Les diagrammes d'impédance enregistrés au potentiel de corrosion $E_{\text{cor}} = -1,1\text{V}$ se montrent comparables dans les deux solutions. Ils présentent un comportement capacitif, comportant deux boucles capacitives, la boucle de transfert de charge est toujours présente à haute fréquence, suivi par un comportement diffusif de type Warburg (une droite de 45°) aux basses fréquences. Toutefois, il est à noter que le diamètre de la boucle capacitive apparaît plus important dans la solution 0,3 % NaCl, indiquant potentiellement des différences significatives dans les processus électrochimiques se déroulant dans la solution de NaCl à différentes concentrations.

L'ajustement du spectre d'impédance par des circuits équivalents a été établi, le plus adapté des circuits est celui de Randles, représenté sur la Figure III-12. Ce circuit est composé de la résistance de l'électrolyte R_e , de la résistance de transfert de charge R_t , de l'impédance de diffusion ainsi que de la capacité de la double couche C_{dc} .

Les résultats des tests d'impédance électrochimique de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans les deux solutions de 0,3 % et 3 % de NaCl, en fonction de la durée d'immersion, présentés sur les Figure IV-21 et Figure IV-22 ainsi que dans les Tableau IV-8 et Tableau IV-9, offrent un aperçu de la réactivité et de la résistance à la corrosion de cet alliage dans des environnements contenant différentes concentrations de chlorure de sodium. Ces données fournissent des informations capitales sur les propriétés électrochimiques de l'alliage en fonction de la concentration de la solution, offrant ainsi des indications sur sa durabilité et sa performance vis-

à-vis la corrosion. L'analyse approfondie de ces résultats permettra de mieux comprendre la réponse électrochimique de l'alliage d'aluminium de fonderie AlSi10Cu(Fe) face à des environnements contenant des concentrations variables de NaCl.

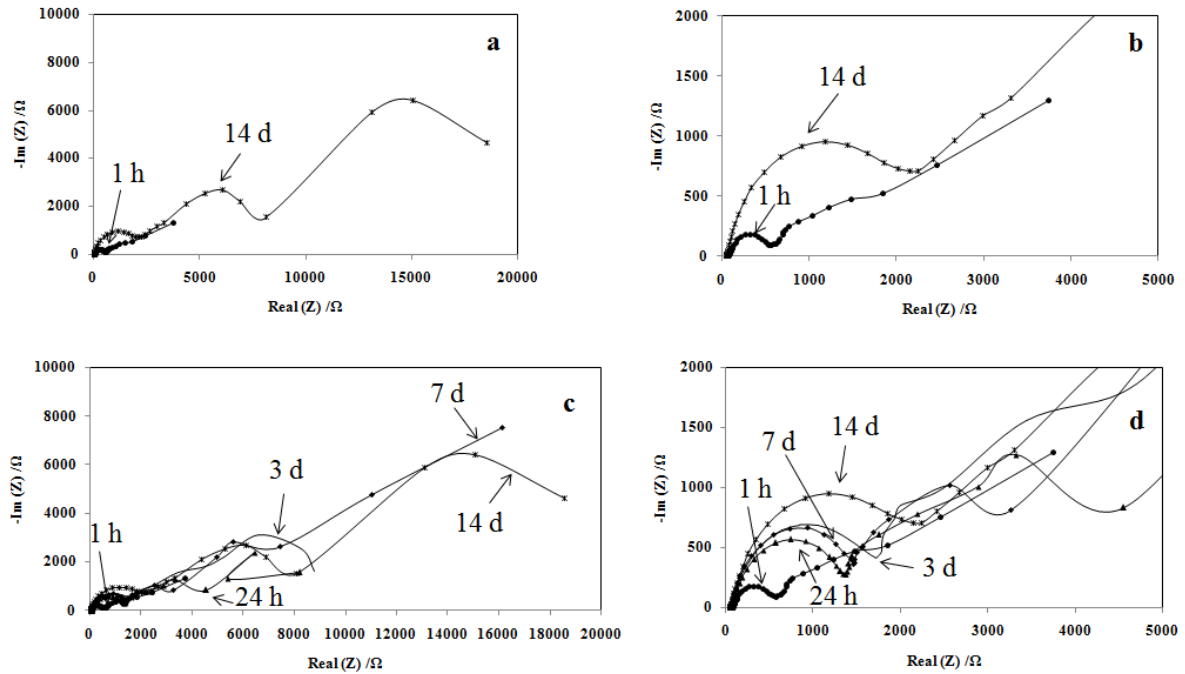


Figure IV-21 : Spectres d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans la solution 0,3%NaCl, a) après 1h et 14 jours de corrosion, b) effet loupe sur les spectres de (a), c) après différentes durées d'immersion, d) effet loupe sur les spectres de (c).

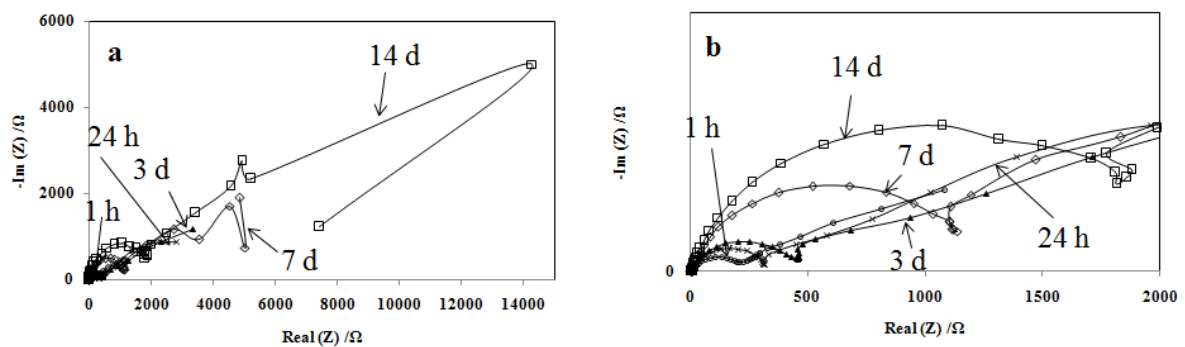


Figure IV-22 : Spectres d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans la solution 3%NaCl après différentes durées d'immersion b) effet loupe sur les spectres d'impédances.

Tableau IV-8 : les valeurs de la résistance de solution, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche électrochimique dans la solution 0,3% NaCl après différent temps d'immersion.

Temps d'immersion	Rs(Ω)	Rt (Ω/cm^2)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1h	70	154	201
24h	67	1616	136
3 jours	59	2192	139
7 jours	53	1898	230
14 jours	53	2768	153

Tableau IV-9 : valeurs de la résistance de solution, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche électrochimique dans la solution 3%NaCl après différent temps d'immersion.

Temps d'immersion	Rs(Ω)	Rt (Ω/cm^2)	Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1h	11	271	587
24h	12	260	613
3 jours	9	542	407
7 jours	7	1406	420
14 jours	7	2536	323

Les Figure IV-21 et Figure IV-22 présentent les spectres d'impédance dans le plan de Nyquist de l'alliage AlSi10Cu(Fe) dans les deux solutions, à savoir 0,3 % et 3% NaCl en poids, respectivement. Dans tous les schémas, on observe dans certains cas 3 boucles capacitives, la boucle de transfert de charge est toujours présente à haute fréquence, les autres à moyenne fréquences, suivie d'un phénomène de diffusion à basse fréquence, ce qui est en accord les travaux de Fernandes et al., Frers et al. et Jafarzadeh et al.et.[73,85,121,123]. La boucle de transfert de charge est directement associée aux réactions de transfert électrochimique, généralement liées à la dissolution métallique se produisant à la surface de l'alliage, suivant des réactions comme les suivantes :



La droite de diffusion (Warburg) représente le phénomène de transport des ions vers la couche superficielle poreuse de l'alliage. L'analyse de la boucle haute fréquence nous a permis de déterminer les valeurs de la capacité de la double couche et de la résistance de transfert de

charge (R_t). Les valeurs de capacité de la double couche (C_d) ne sont pas constantes en fonction des temps d'immersion (Tableau IV-8 et Tableau IV-9) ; cela est probablement dû à l'évolution de l'épaisseur du film passif à la surface de l'alliage, au processus de corrosion localisé et à la présence de porosités. L'augmentation de la valeur de la résistance de transfert peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde et du phénomène de la passivation [11].

Les valeurs de R_t augmentent avec le temps d'immersion, passant de 154 Ω après une heure à 2.768 k Ω après deux semaines d'immersion dans la solution 0,3% NaCl (Tableau IV-8), et de 271 Ω à 2.536k Ω dans la solution 3%NaCl (Tableau IV-9). Cependant, les valeurs de la capacité de la double couche diminuent de 587 μ F après une heure à 323 μ F après deux semaines d'immersion.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre a fourni une analyse détaillée de la microstructure, de la corrosion et du comportement électrochimique de l'alliage AlSi10Cu(Fe). Les techniques d'observation, telles que la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage, ont permis d'identifier la structure dendritique de l'alliage, les différentes phases et les porosités à l'échelle micro et nanométrique. L'analyse EDS et la diffraction des rayons X ont confirmé la présence de composés intermétalliques et ont aidé à identifier les phases principales et secondaires de l'alliage.

La morphologie de corrosion a été examinée après immersion dans une solution de chlorure, révélant une corrosion complexe influencée par la présence de phases intermétalliques insolubles et la formation de cellules micro galvaniques. Les observations ont également montré la formation de piqûres et la dissolution des particules intermétalliques, indiquant une réactivité variable des différentes phases de l'alliage face à la corrosion.

L'étude électrochimique a mis en évidence l'évolution du potentiel à circuit ouvert et des courbes de polarisation de l'alliage en fonction du temps d'immersion dans des solutions de chlorure à différentes concentrations. Ces résultats ont montré une diminution du potentiel de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion,

indiquant une amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage. Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré des comportements capacitifs avec une boucle de transfert de charge présente à haute fréquence, suivie d'un comportement diffusif de type Warburg aux basses fréquences.

V. Conclusion générale et Perspectives

Cette étude a été entreprise dans le but d'offrir une meilleure compréhension de l'influence des intermétalliques, ainsi que des nano et microporosités, sur le comportement à la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe) contenant du zinc. Nous avons opté pour une approche méthodique visant à examiner la corrélation entre la microstructure complexe et les phénomènes de corrosion observés dans cet alliage, de coulé en sable, immergé dans une solution de chlorures.

Nos investigations ont dévoilé une diversité significative au sein des phases secondaires présentes dans l'alliage. En effet, outre les phases classiques, l'apparition d'une nouvelle phase, $\text{Cu}_{61.22} \text{Zn}_{25.39} \text{Ni}_{11.85} \text{Al}_{1.54}$, ainsi que la détection de nanoparticules blanches sur les deux types d'eutectique (plaques et corail).

La dissolution de la matrice d'aluminium entourant les phases eutectique, combinée à la dissolution de particules fine et/ou à une ségrégation environnant les phases des plaques β -Fe, a été considérée avec attention. De plus, l'identification de nanopores à la surface des échantillons a mis en lumière leur possible responsabilité dans les phénomènes de corrosion par piqure, renforçant ainsi leur importance dans ce contexte.

Nos analyses des zones de piqures ont révélé la présence de plusieurs éléments, dont l'oxygène, l'aluminium, le silicium, le magnésium et le chlore, soulignant la complicité des mécanismes en jeu lors des processus de corrosion.

Les mesures d'impédance électrochimique ont révélé des schémas dans le plan de Nyquist intéressant, démontrant une résistance de transfert de charge à haute fréquence suivie, au maximum de deux boucles capacitives aux moyennes fréquences dans certains cas ; et suivie d'une diffusion (droite de Warburg) à basse fréquence, suggérant une évolution en fonction du temps d'immersion.

Notre étude a mis en exergue un lien significatif entre la présence de porosité en surface, la variation des résistances de transfert de charge et des capacités de la double couche, et l'évolution temporelle des phénomènes de corrosion. En effet, les changements observés semblent être étroitement corrélés à l'apparition et à la disparition des porosités, de la couche de passivation, ainsi qu'à la dissolution des éléments moins nobles.

Enfin, après 14 jours d'immersion dans des solutions de NaCl à 0,3 % et 3 % en poids, des tendances importantes ont émergé avec un potentiel de corrosion se rapprochant de -1.10 V. Par ailleurs, la résistance à la polarisation a varié, reflétant des valeurs d'environ 2,8 k Ω dans la solution de NaCl à 0,3 % en poids et de 1,4 k Ω dans celle à 3 % en poids. Ces résultats, en particulier le taux de corrosion élevé observé dans la solution à 3 % en poids, ont des implications notables, suggérant une déconseillée utilisation de cet alliage dans les solutions de chlorures.

Perspectives

En somme, les altérations complexes observées dans le comportement à la corrosion de l'alliage AlSi10Cu(Fe), mettent en évidence la nécessité impérieuse d'acquérir une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion. Cette compréhension est essentielle pour envisager des solutions visant à améliorer l'application de ces alliages dans des environnements corrosifs exigeants. A cette fin:

1. L'utilisation de nouvelles techniques d'étude du comportement à la corrosion, telles que la technique de bruit électrochimique, pourrait offrir une perspective prometteuse.
2. Poursuivre avec des techniques électrochimiques avancées comme la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL), ou encore les mesures in-situ avec des techniques de microscopie électrochimique, pourrait fournir une analyse plus fine des processus de corrosion. Cela permettrait de mieux comprendre les mécanismes d'initiation et de propagation de la corrosion au niveau microscopique.
3. Explorer des modifications de la composition chimique pour réduire les impuretés (comme le fer et le zinc) et minimiser la formation de phases intermétalliques susceptibles d'amplifier la corrosion localisée.

Références

- [1] M. Zamani, S. Seifeddine, and A. E. W. Jarfors, “High temperature tensile deformation behavior and failure mechanisms of an Al-Si-Cu-Mg cast alloy - The microstructural scale effect,” *Mater. Des.*, vol. 86, pp. 361–370, 2015.
- [2] N. Zazi, “Effect of heat treatments on the microstructure, hardness and corrosion behavior of nondendritic AlSi9Cu3(Fe) cast alloy,” *Medziagotyra*, vol. 19, no. 3, pp. 258–263, 2013.
- [3] P. Ma *et al.*, “Effect of Si content on the microstructure and properties of Al-Si alloys fabricated using hot extrusion,” *J. Mater. Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 2210–2217, 2017.
- [4] M. Warmuzek, *Aluminum-silicon Casting Alloys: Atlas of Microfractographs*. ASM International, 2004.
- [5] S. S. Ahn *et al.*, “Enhancement of the mechanical properties in Al-Si-Cu-Fe-Mg alloys with various processing parameters,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, 2018.
- [6] H. Ye, “An Overview of the Development of Al-Si-Alloy Based Material for Engine Applications,” vol. 12, no. June, pp. 288–297, 2003.
- [7] D. Culliton, A. J. Betts, and D. Kennedy, “Impact of intermetallic precipitates on the tribological and/or corrosion performance of cast aluminium alloys: A short review,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 26, no. 2, pp. 65–71, 2013.
- [8] E. Sjölander and S. Seifeddine, “The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 10, pp. 1249–1259, 2010.
- [9] S. Cecchel, G. Cornacchia, and M. Gelfi, “Corrosion behavior of primary and secondary AlSi high pressure die casting alloys,” *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 9, pp. 961–969, 2017.
- [10] A. Dobkowska and J. Mizera, “aluminium-silicon-magnesium alloys, microstructure, corrosion 1.,” vol. 61, no. 1, pp. 209–212, 2016.
- [11] N. Zazi, A. Bouabdallah, and O. Aaboubi, “Pretreatment effects on the electrochemical responses for aluminium – magnesium alloy AA5083 corrosion behaviour,” pp. 1705–1711, 2010.
- [12] Z. Li, A. M. Samuel, F. H. Samuel, C. Ravindran, and S. Valtierra, “Effect of alloying elements on the segregation and dissolution of CuAl₂ phase in Al-Si-Cu 319 alloys,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1203–1218, 2003.
- [13] C. M. Dinnis, J. A. Taylor, and A. K. Dahle, “Interactions between iron, manganese, and the Al-Si eutectic in hypoeutectic Al-Si alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 3283–3291, 2006.
- [14] G. Kaufman and E. L. Rooy, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications*. ASM International, 2004.
- [15] L. Pastierovičová, L. Kuchariková, E. Tillová, M. Chalupová, T. Liptáková, and I. Švecová, “Effect of different chloride environments on corrosion behavior of secondary AlSi7Mg0.6 cast alloy with higher Fe content,” *Mater. Today Proc.*, vol. 62, no. March, pp. 2450–2456, 2022.
- [16] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*. Elsevier Ltd, 2004.
- [17] D. B. Goel, “Influence of thermomechanical ageing on tensile properties of 2014 aluminium alloy,” vol. 25, no. 1990, pp. 3894–3900, 1990.
- [18] R. N. Lumley, *Introduction to aluminium metallurgy*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [19] Lyman, *Metals Handbook: Properties and Selection of Metals*. American Society for Metals, 8th Edition, Vol. 1, 1961.
- [20] A. T. Tabereaux, “Hungarian red mud disaster: Addressing environmental liabilities of

- alumina residue storage & disposal,” *Light Met. Age*, vol. 68, no. 5, pp. 22–24, 2010.
- [21] A. T. Tabereaux and R. D. Peterson, *Aluminum Production*, vol. 3, no. V. Elsevier Ltd., 2014.
- [22] R. B. C. Cayless, A. Rolled, and P. Company, “Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys,” vol. 2, pp. 15–28.
- [23] I. J. Polmear, *Light alloys*, 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [24] S. Otarawanna and A. K. Dahle, *Casting of aluminium alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2010.
- [25] J. Svobodova, M. Lunak, and M. Lattner, “Analysis of the Increased Iron Content on the Corrosion Resistance of the AlSi7Mg0.3 Alloy Casting,” *Manuf. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 1041–1046, 2019.
- [26] J.R. Davis, *Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Specialty Handbook, 1993.
- [27] M. M. Makhlof and H. V. Guthy, “The aluminum – silicon eutectic reaction : mechanisms and crystallography,” vol. 1, no. 2001, pp. 199–218, 2002.
- [28] F. Yan, S. Ji, and Z. Fan, “Effect of Excess Mg on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Mg 2 Si High Pressure Die Casting Alloys,” vol. 765, pp. 64–68, 2013.
- [29] A. K. Dahle, Y. C. Lee, M. D. Nave, P. L. Schaffer, and D. H. StJohn, “Development of the as-cast microstructure in magnesium-aluminium alloys,” *J. Light Met.*, vol. 1, no. 1, pp. 61–72, 2001.
- [30] S. S. S. Kumari, R. M. Pillai, and B. C. Pai, “Role of calcium in aluminium based alloys and composites,” vol. 50, no. 4, 2005.
- [31] M. Mansoor and M. Kamran, “Effect of Structural Modification on Corrosion Behavior of Hypo Eutectic Al-Si Alloy,” vol. 778, pp. 16–21, 2018.
- [32] S. Lu and A. Hellawell, “The Mechanism of Silicon Modification in Aluminum-Silicon Alloys : Impurity Induced Twinning,” vol. 18, no. October, pp. 1721–1733, 1987.
- [33] R. Elliott, “Growth structures in aluminium—silicon alloys II. The influence of strontium,” vol. 118, pp. 377–384, 1992.
- [34] X. Fang, G. Shao, Y. Q. Liu, and Z. Fan, “Effects of intensive forced melt convection on the mechanical properties of Fe containing Al – Si based alloys,” vol. 446, pp. 65–72, 2007.
- [35] Y. H. Cho, H. C. Lee, K. H. Oh, and A. K. Dahle, “Effect of strontium and phosphorus on eutectic Al-Si nucleation and formation of β -Al₅FeSi in hypoeutectic Al-Si foundry alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 10, pp. 2435–2448, 2008.
- [36] F. C. Robles-hernandez, *Al-Si Alloys*, Springer I. 2017.
- [37] P. R. Goulart, W. R. Osório, J. E. Spinelli, and A. Garcia, “Dendritic microstructure affecting mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9 wt% Si alloy,” *Mater. Manuf. Process.*, vol. 22, no. 3, pp. 328–332, 2007.
- [38] J. L. Murray and A. J. McAlister, “The Al-Si (Aluminum-Silicon) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 1, pp. 74–84, 1984.
- [39] L. F. Mondolfo, *Aluminum-Manganese Alloys*. Butterworths and Co., Ltd., London, 1976.
- [40] L. Bäckerud; G. Chai; J. Tamminen, *Aluminum alloys -- Metallography. Solidification*. American Foundrymans Society/Skanaluminium, 1990.
- [41] N. Roy, A. M. Samuel, and F. H. Samuel, “Porosity Formation in Al-9 Wt Pct Si-3 Wt Pct Cu Alloy Systems : Metallographic Observations,” vol. 27, no. February, 1996.
- [42] F. Lasagni, A. Lasagni, C. Holzapfel, F. Mücklich, and H. P. Degischer, “Three dimensional characterization of unmodified and Sr-modified Al-Si eutectics by FIB

- and FIB EDX tomography,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 719–723, 2006.
- [43] T. O. Mbuya, B. O. Odera, S. P. Ng, T. Mbuyaa, B. Odera, and S. P. Ng, “Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys : literature review Influence of iron on castability and properties of aluminium silicon alloys : literature review,” vol. 0461, no. December, 2016.
- [44] L. Lu and A. K. Dahle, “Iron-Rich Intermetallic Phases and Their Role in Casting Defect Formation in Hypoeutectic Al-Si Alloys,” vol. 36, no. March, 2005.
- [45] J. Barrirero, *Eutectic Modification of Al-Si casting alloys*. 2019.
- [46] W. Khalifa, F. H. Samuel, and J. E. Gruzleski, “Iron Intermetallic Phases in the Al Corner of the Al-Si-Fe System,” vol. 34, no. March, pp. 807–825, 2003.
- [47] M. Timpel, N. Wanderka, B. S. Murty, and J. Banhart, “Three-dimensional visualization of the microstructure development of Sr-modified Al – 15Si casting alloy using FIB-EsB tomography,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 20, pp. 6600–6608, 2010.
- [48] D. Emadi, J. E. Gruzleski, and J. M. Toguri, “The effect of na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation,” *Metall. Trans. B*, vol. 24, no. 6, pp. 1055–1063, 1993.
- [49] E. Tillová, M. Chalupová, and L. Hurtalová, “Evolution of Phases in a Recycled Al-Si Cast Alloy During Solution Treatment,” 2010.
- [50] L. Dobrzański, “Influence of the crystallization condition on Al-Si-Cu casting alloys structure,” *J. Achiev. ...*, vol. 18, no. February, pp. 0–3, 2006.
- [51] H. Elzanaty, “Effect of composition on the microstructure, tensile and hardness properties of Al-xSi alloys,” *J. Mater. Sci. Surf. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 126–129, 2015.
- [52] Z. Li, A. M. Samuel, F. H. Samuel, C. Ravindran, S. Valtierra, and H. W. Doty, “Parameters controlling the performance of AA319-type alloys Part I. Tensile properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 367, no. 1–2, pp. 96–110, 2004.
- [53] P. D. Leet and J. D. Hunt, “Hydrogen porosity in directional solidified aluminium-copper alloys: in situ observation,” vol. 45, no. 10, pp. 4155–4169, 1997.
- [54] D. L. Zalensas, *Aluminum Casting Technology*, American F. 1993.
- [55] S. Park, J. Kim, M. Han, and S. Kim, “Corrosion and optimum corrosion protection potential of friction stir welded 5083-O Al alloy for leisure ship,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, no. 4, pp. 898–903, 2009.
- [56] M. Pourbaix, H. Zhang, and A. Pourbaix, “Presentation of an Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 251–254, pp. 143–148, 1997.
- [57] P. Pedeferra (Deceased), “Kinetics of Aqueous Corrosion,” *Eng. Mater.*, pp. 73–102, 2018.
- [58] N. Kensington, “Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum (/’ I,” pp. 482–485, 1956.
- [59] R. W. Ghali, Edward; Revie, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys WILEY SERIES IN CORROSION*. 2010.
- [60] J. Evertsson *et al.*, “Applied Surface Science The thickness of native oxides on aluminum alloys and single crystals,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 349, pp. 826–832, 2015.
- [61] I. Popova, V. Zhukov, and J. T. Yates, “Role of surface Al₂O₃ clusters on the kinetics of Al(111) oxidation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 8143–8147, 2000.
- [62] V. Zhukov, I. Popova, and J. T. Yates, “Initial stages of Al(111) oxidation by oxygen: Temperature and surface morphology effects,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 4, pp. 1727–1732, 1999.
- [63] D. R. Jennison, C. Verdozzi, P. A. Schultz, and M. P. Sears, “Ab initio structural predictions for ultrathin aluminum oxide films on metallic substrates,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 24, pp. R15605–R15608, 1999.

- [64] G. Šekularac and I. Milošev, "Corrosion of aluminium alloy AlSi7Mg0.3 in artificial sea water with added sodium sulphide," *Corros. Sci.*, vol. 144, pp. 54–73, 2018.
- [65] W. R. Osório, C. M. Freire, and A. Garcia, "The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 179–191, 2005.
- [66] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 6, pp. 2186–2198, 1998.
- [67] Z. S. Smialowska, "Pitting corrosion of aluminum," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. September 1998, pp. 1743–1767, 1999.
- [68] R. K. Gupta, N. L. Sukiman, M. K. Cavanaugh, B. R. W. Hinton, C. R. Hutchinson, and N. Birbilis, "Electrochimica Acta Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using current transients during potentiostatic polarisation," *Electrochim. Acta*, vol. 66, pp. 245–254, 2012.
- [69] M. Verhoff and R. Alkire, "Experimental and Modeling Studies of Single Corrosion Pits on Pure Aluminum in pH 11 NaCl Solutions II. Pit Stability," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 4, p. 1359, 2000.
- [70] W. R. Osório, J. E. Spinelli, N. Cheung, and A. Garcia, "Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10 wt% Sn and Al-20 wt% Zn alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 420, no. 1–2, pp. 179–186, 2006.
- [71] G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 249–273, 1998.
- [72] S. D. Cramer and B. S. Covino, *ASM Handbook, Volume 13B, Corrosion: Materials*, vol. 13, 2005.
- [73] F. M. Al-Kharafi and W. A. Badawy, "Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II-Effect of chloride ions," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 12, pp. 1811–1817, 1995.
- [74] R. A. Woods, "Liquid film migration during aluminum brazing," *SAE Tech. Pap.*, 1997.
- [75] S. S. Abdel Rehim, H. H. Hassan, and M. A. Amin, "Chronoamperometric studies of pitting corrosion of Al and (Al-Si) alloys by halide ions in neutral sulphate solutions," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 1921–1938, 2004.
- [76] Y. Oya, Y. Kojima, and N. Hara, "Influence of silicon on intergranular corrosion for aluminum alloys," *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 7, pp. 1200–1208, 2013.
- [77] Steven Meijers, "Corrosion of aluminium brazing sheet," echnische universiteit Delft, Nederland, 1997.
- [78] G. S. Frankel, "The growth of 2-D pits in thin film aluminum," *Corros. Sci.*, vol. 30, no. 12, pp. 1203–1218, 1990.
- [79] B. BARLAS, "Bruno BARLAS Etude du comportement et de l' endommagement en fatigue d' alliages d' aluminium de fonderie Remerciements," 2004.
- [80] R. H. Jones, D. R. Baer, M. J. Danielson, and J. S. Vetrano, "Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 7, pp. 1699–1711, 2001.
- [81] M. C. Carroll, P. I. Gouma, M. J. Mills, G. S. Daehn, and B. R. Dunbar, "Effects of Zn additions on the grain boundary precipitation and corrosion of Al-5083," *Scr. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 335–340, 2000.
- [82] İ. Öztürk, G. Hapçı Ağaoğlu, E. Erzi, D. Dispınar, and G. Orhan, "Effects of strontium addition on the microstructure and corrosion behavior of A356 aluminum alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 763, pp. 384–391, 2018.
- [83] S.-S. Wang *et al.*, "Effect of Cu Content and Aging Conditions on Pitting Corrosion Damage of 7xxx Series Aluminum Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp.

- C150–C160, 2015.
- [84] W. R. Osório, J. E. Spinelli, I. L. Ferreira, and A. Garcia, “The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an Al-4.5 wt.% Cu alloy,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3265–3273, 2007.
- [85] L. F. Gomes, C. L. Kugelmeier, A. Garcia, C. A. Della Rovere, and J. E. Spinelli, “Influences of alloying elements and dendritic spacing on the corrosion behavior of Al–Si–Ag alloys,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 5880–5893, 2021.
- [86] U. Donatus, G. E. Thompson, and X. Zhou, “Anodizing Behavior of Friction Stir Welded Dissimilar Aluminum Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 12, pp. C657–C665, 2015.
- [87] A. E. Hughes, R. Parvizi, and M. Forsyth, “Microstructure and corrosion of AA2024,” *Corros. Rev.*, vol. 33, no. 1–2, pp. 1–30, 2015.
- [88] A. P. Boag *et al.*, “Combined nuclear microprobe and TEM study of corrosion pit nucleation by intermetallics in aerospace aluminium alloys,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 231, no. 1–4, pp. 457–462, 2005.
- [89] A. E. Hughes *et al.*, “Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 27–39, 2011.
- [90] M. K. Cavanaugh, J.-C. Li, N. Birbilis, and R. G. Buchheit, “Electrochemical Characterization of Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution Temperature,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, pp. C535–C543, 2014.
- [91] G. Song, A. L. Bowles, and D. H. StJohn, “Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 366, no. 1, pp. 74–86, 2004.
- [92] C. M. Liao and R. P. Wei, “Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 6, pp. 881–888, 1999.
- [93] Joseph R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics*. ASM International, 2000.
- [94] K. L. Moore, J. M. Sykes, S. C. Hogg, and P. S. Grant, “Pitting corrosion of spray formed Al-Li-Mg alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3221–3226, 2008.
- [95] E. V. Koroleva, G. E. Thompson, G. Hollrigl, and M. Bloeck, “Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: Effect of second phase material,” *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 1475–1495, 1999.
- [96] N. Birbilis, M. K. Cavanaugh, and R. G. Buchheit, “Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 12, pp. 4202–4215, 2006.
- [97] N. Birbilis and R. G. Buchheit, “Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 3, p. C117, 2008.
- [98] R. R. Leard and R. G. Buchheit, “Electrochemical characterization of copper-bearing intermetallic compounds and localized corrosion of Al-Cu-Mg-Mn alloy 2024,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 396–402, no. 3, pp. 1491–1496, 2002.
- [99] U. DONATUS, G. E. THOMPSON, J. A. OMOTOYINBO, K. K. ALANEME, S. ARIBO, and O. G. AGBABIKA, “Corrosion pathways in aluminium alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 27, no. 1, pp. 55–62, 2017.
- [100] R. G. Buchheit, L. P. Montes, M. A. Martinez, J. Michael, and P. F. Hlava, “The Electrochemical Characteristics of Bulk-Synthesized Al₂CuMg,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 12, pp. 4424–4428, 1999.
- [101] D. Zhu and W. J. van Ooij, “Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for

- corrosion protection,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 10, pp. 2177–2197, 2003.
- [102] O. Seri and M. Imaizumi, “The dissolution of FeAl₃ intermetallic compound and deposition on aluminum in AlCl₃ solution,” *Corros. Sci.*, vol. 30, no. 11, pp. 1121–1133, 1990.
- [103] J. O. Park, C. H. Paik, Y. H. Huang, and R. C. Alkire, “Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 2, pp. 517–523, 1999.
- [104] M. A. Pech-Canul, R. Giridharagopal, M. I. Pech-Canul, and E. E. Coral-Escobar, “Localized corrosion behavior of Al-Si-Mg alloys used for fabrication of aluminum matrix composites,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 12, pp. 3922–3932, 2013.
- [105] T. Paul, “Corrosion of aluminum and aluminum alloys,” *Choice Rev. Online*, vol. 37, no. 05, pp. 37-2798-37–2798, 2000.
- [106] E. Otero, A. Pardo, M. V Utrilla, and E. Sáenz, “Influence de la microstructure sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables frittés AISI de type 304L et de type 316L exposés à l’eau . Solution de chlorure ferrique,” vol. 151, pp. 145–151, 1995.
- [107] A. Leon, A. Shirizly, and E. Aghion, “Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by additive manufacturing (AM) vs. Its counterpart gravity cast alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 6, no. 7, 2016.
- [108] J. Adam, “Noha HAKMEH Elaboration et caractérisation de luminophores et céramiques optiques IR à base d’(oxy) sulfures,” no. October, 2015.
- [109] John Christopher Scully, *Corrosion, protection: principes fondamentaux*Title. 1995.
- [110] M. E. Orazem, B. Tribollet, U. P. R. Cnrs, and L. Interfaces, “An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy,” vol. 53, pp. 7360–7366, 2008.
- [111] B. T. Mark E. Orazem, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2011.
- [112] H. Cesiulis, N. Tsyntsar, A. Ramanavicius, and G. Ragoisha, *The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2016.
- [113] M. A. Michna, Štefan;Lukac I, Louda P, Ocenasek V, Schneider H, Drapala J, Koreny R, *Aluminium materials and technologies from A to Z*. 2007.
- [114] J. A. Taylor and J. A. Taylor, “Metal-related castability effects in aluminium foundry alloys Metal-related castability effects in aluminium foundry alloys,” vol. 4962, 2016.
- [115] J. A. Taylor, “The Effect of Iron in Al-Si Casting Alloys,” *35th Aust. Foundry Inst. Natl. Conf. Adelaide*, no. October, 2004.
- [116] N. Birbilis and R. G. Buchheit, “Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys An Experimental Survey and Discussion,” pp. 140–151, 2005.
- [117] R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, and A. Afseth, “Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3455–3471, 2006.
- [118] A. Hossain, F. Gulshan, and A. S. W. Kurny, “Electrochemical corrosion behavior of ni-containing hypoeutectic al-si alloy,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 173–179, 2015.
- [119] B. Zhou, B. Liu, S. Zhang, R. Lin, Y. Jiang, and X. Lan, “Microstructure evolution of recycled 7075 aluminum alloy and its mechanical and corrosion properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 879, p. 160407, 2021.
- [120] Y. H. Yoo, I. J. Park, J. G. Kim, D. H. Kwak, and W. S. Ji, “Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel : Part 1 . The corrosion properties of aluminum alloy in high temperature fuels,” vol. 90, pp. 1208–1214, 2011.
- [121] S. Rossi, M. Eyraud, F. Vacandio, and Y. Massiani, “Corrosivity of long-term fire retardant Fire Trol ® 931 and Fire Foam ® 103 on aluminium alloys and steel,” vol. 105, pp. 260–267, 2007.

- [122] K. J. Æ. T. S. Æ. A. A. Oskouei, “Novel approach using EIS to study flow accelerated pitting corrosion of AA5083-H321 aluminum – magnesium alloy in NaCl solution,” pp. 1725–1731, 2009.
- [123] W. J. B. & C. B. Freitas, Brenda Juliet MartinsGuilherme Yuuki Koga, Marcio Andreato Batista Mendes, Claudio Shyinti Kiminami, “Ductile and Corrosion-Resistant Aluminum Alloy From Recycled Secondary Aluminum Scraps Containing Iron Impurities,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 54, pp. 2188–2205, 2023.