

Remerciements

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

Les mots ne suffisent pas pour exprimer ma profonde reconnaissance envers les deux meilleures mères qui ont beaucoup souffert pour moi, qui m'ont tout donné pour devenir l'homme que je suis aujourd'hui et qui m'ont toujours témoigné d'un grand amour. Merci mère, merci tante Fatema.

Je tiens à remercier madame le professeur Nassima Benbrahim de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (LPCM).

Je tiens à remercier monsieur le professeur Abdelaziz Kadri. C'est grâce à lui, que j'ai pu découvrir le monde d'électrochimie. Il a encadré ce travail avec une grande rigueur scientifique, il a su me laisser une totale liberté dans mes orientations tout en étant présent et patient à chaque fois que j'en ai eu besoin d'aide. *Merci monsieur j'ai beaucoup appris de vous.*

Je remercie également mon co-encadreur, monsieur Ahmed Hakem, de m'avoir fourni tout les échantillons nécessaires à l'élaboration de ce travail et aussi pour ses conseils scientifiques et sa disponibilité.

J'exprime mon entière reconnaissance à madame Baya Mellil, pour sa sympathie toujours présente et je la remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à madame Dalila Mohellebi, pour son aide scientifique précieuse, sa gentillesse son écoute et d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je suis très reconnaissant envers madame Naima Idiri d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'équipe de recherche du laboratoire, je salue tout particulièrement monsieur Mourad Mechouet, monsieur Salem Boudinar et monsieur Tahar Merzouk pour leurs aides précieuses au quotidien qui sont fortement impliqués dans ce travail.

Un grand merci pour les chers amis Youcef, Zaki, Thilleli, Zina et Lila pour toute l'aide qu'ils m'ont apportés.

Dédicaces

A la mémoire de mon père et de mon oncle

A ma grand-mère

A mon oncle Akli

A mes sœurs Nadia, Samia et Saloua

A mes cousins Kamel, Nassim, Lyes

A Mina

A tous mes amis

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I **l'aluminium et ses alliages**

I. 1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages.....	1
I. 1.1 Principales caractéristiques de l'aluminium pur.....	1
I. 1.1.1 Propriétés physiques	1
I. 1.1.2 Propriétés mécaniques	2
I. 1.1.3 Résistance à la corrosion.....	2
I. 1.1.4 Le recyclage	2
I. 1.2 Les différents alliages d'aluminium.....	2
I. 1.2.1 Eléments d'addition.....	3
I. 1.2.2 Traitements thermiques	4
I. 1.2.3 Influence des impuretés	5
I. 1.2.4 Les alliages corroyés et moulés.....	5
I. 1.2.5 Les alliages Al-Si	6
I. 2 Comportement vis-à-vis de la corrosion.....	7
I. 2.1 Corrosion de l'aluminium	7
I. 2.1 Diagramme potentiel- pH	8
I. 2.2 Formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages.....	9
I. 2.2.1 Corrosion généralisée ou uniforme	10
I. 2.2.2 Corrosion galvanique.....	10
I. 2.2.3 Corrosion localisée	10
I. 2.2.3.1 Corrosion par piqûre	10
I. 2.2.3.2 Corrosion intergranulaire	12
I. 2.3 Influence des éléments d'alliage et d'addition	12
I. 2.3.1 Précipités intermétalliques cathodiques.....	13
I. 2.3.2 Précipités intermétalliques anodiques	14

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Alliage étudié.....	16
II.2 Elaboration des échantillons	16
II.2 .1 Four de fusion	16
II.2 .2 Moulage en Sable.....	17
II.2 .2.3 traitements thermiques.....	17
II.3 Techniques de caractérisation.....	19
II.3.1 Microstructure	19
II.3.1 .1 Microscopie optique	19
II.3 .1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	20
II.3.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques	20
II.3 .2 1 Chronopotentiometrie.....	21
II.3 .2 .2 Courbe de polarisation.....	22
II.3 .2.3 Mesure de la résistance de polarisation (R_p)	22
II.3 .2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	23

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Micrographies optiques.....	27
III. 2 Comportement électrochimique des alliages dans NaCl.....	30
III.2.1 Mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO).....	30
III.2.2 Observations MEB	31
III.2.3 Etude de la caractéristique courant-tension	35
III.2.3.1 Influence du temps d'immersion	33
III.2.3.2 Influence de traitement thermique	39
III.2.4 Etude par impédance électrochimique	41
CONCLUSION GENERALE	44
REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

INTRODUCTION

Les alliages d'Aluminium se prêtent à beaucoup d'application de Technologie en raison de leurs bonnes propriétés telles que légèreté, résistance mécanique, conductivité électrique et thermique élevée.. Comparé à l'aluminium pur, ses alliages sont dotés de meilleures propriétés mécaniques mais de résistance à la corrosion réduite. Afin de trouver un meilleur compromis entre les propriétés mécanique et chimiques, les métallurgistes n'agissent pas seulement sur la composition de l'alliage mais aussi sur les traitements thermiques.

Les alliages à base d'aluminium de la série 40000 ($Al - Si$) sont de plus en plus utilisés à cause de leurs bonnes propriétés dont la légèreté qui représente un atout considérable. Ce sont des alliages à durcissement structural dont les propriétés mécaniques et chimiques sont liées à leurs constituants et surtout aux phases plus ou moins durcissantes qui précipitent lors de traitements thermiques appropriés.

L'objectif de ce travail consiste à étudier par les techniques électrochimiques l'influence de traitement thermique sur la tenue à la corrosion de l'alliage de fonderie $Al - 7Si - 3Zn - 2Cu - Mg$ élaboré au niveau de la division fonderie Aluminium de l'entreprise SNVI de Rouïba Alger.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier est consacré à la synthèse bibliographique, le second chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales ainsi que les dispositifs de mesure utilisé dans ce travail. Le dernier chapitre est consacré aux interprétations des résultats expérimentaux obtenus. L'ensemble de ce travail a été parachevé par une conclusion générale.

Chapitre I

L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique nécessaire à la compréhension de ce travail. Nous avons présenté brièvement l'aluminium et ses alliages, les différents modes d'élaboration et les procédés de traitement thermique. Nous nous sommes intéressés, par ailleurs, aux différentes formes de corrosion auxquelles sont sujets l'aluminium et ses alliages. Nous présentons ensuite, une synthèse des différentes études réalisées sur les effets des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques et l'origine de la corrosion localisée dans différents alliages d'aluminium.

I. 1 Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'utilisation de l'aluminium dans les différents domaines de l'industrie s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières. Les conductivités électrique et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ en fait un matériau léger et présente une bonne résistance à la corrosion. De ce fait, l'aluminium est un matériau idéal et très intéressant pour une utilisation dans des applications classiques et novatrices, notamment dans les secteurs de l'aéronautique et automobile. Néanmoins, l'utilisation de l'aluminium pur reste limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres. Ainsi, il apparaît intéressant et nécessaire de développer des alliages d'aluminium, le choix des éléments d'additions se fait de manière à obtenir une amélioration de certaines caractéristiques par rapport aux propriétés de l'aluminium pur. Ce qui s'accompagne souvent d'une altération d'autres propriétés [1,2]

I. 1.1 Principales caractéristiques de l'aluminium pur

I. 1.1.1 Propriétés physiques

Le Tableau I.1 présente les principales propriétés physiques de l'aluminium pur.

Propriété	Unité	Valeur	Remarque
Numéro atomique		13	
Masse volumique ρ	$\text{Kg} \cdot \text{cm}^{-3}$	2 698	
Point de fusion	$^{\circ}\text{C}$	660,45	sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bar
Point d'ébullition	$^{\circ}\text{C}$	2 056	sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bar
Pression de vapeur	Pa	$3,7 \cdot 10^{-3}$	à $927 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Energie interne massique	$\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1}$	$3,98 \cdot 10^{-3}$	
Capacité thermique massique C_p	$\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	897	à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Conductivité thermique λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	237	à $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Coefficient de dilatation linéique α_1	$10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	23,1	à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Résistivité électrique	$10^{-9} \cdot \Omega \cdot \text{m}$	26,548	à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Tableau I.1 Propriétés physiques de l'aluminium [1]

I. 1.1.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'aluminium pur sont largement rapportées dans la littérature [2]. L'aluminium possède, à l'état pur, des propriétés mécaniques faibles dont certaines sont reportées dans le Tableau I. 2. Toutefois, on peut améliorer considérablement ces propriétés par addition d'éléments d'alliage ou par traitements thermiques.

R_m (Résistance mécanique)	$R_m = 70$ à 80 MPa
R_e (limite d'élasticité)	10 à 20 MPa
A % (allongement à la rupture)	50 à 60 %
E (module d'élasticité)	70 000 MPa

Tableau I.2 Propriétés mécaniques de l'aluminium à 20°C [3]

I. 1.1.3 Résistance à la corrosion

L'aluminium non allié présente une bonne tenue à la corrosion grâce à la couche d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) qui se forme spontanément (quelque nm) en surface qui l'isole du milieu corrosif. On peut rendre cette couche d'oxyde protectrice plus épaisse par anodisation[1].

I. 1.1.4 Le recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusion de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir d'un minerai [1].

I. 1.2 Les alliages d'aluminium

L'aluminium, comme tous les métaux purs, a une faible résistance mécanique, et ne peut pas être utilisé facilement dans des applications où la résistance à la déformation et à la fracture sont essentielles. Par conséquent, d'autres éléments y sont ajoutés, ce qui augmente sa résistance mécanique mais souvent au détriment d'autres propriétés telles que la ductilité. Pour trouver le meilleur compromis entre les propriétés pour un usage donné, les

métallurgistes n'agissent pas seulement sur la composition de l'alliage mais aussi sur les traitements thermiques.

I. 1.2.1 Eléments d'addition

On distingue les additions principales déterminantes pour les propriétés de l'alliage:

- **Le silicium** confère à l'alliage d'excellentes propriétés de fonderie, telle que l'augmentation de la coulabilité qui conduit à une excellente aptitude au remplissage du moule. Autrement dit, limiter les risques de criques et de retassures. On note aussi une augmentation de la résistance à l'usure (le silicium est très dur) mais une diminution de l'allongement à la rupture [4]. Dans les alliages **AlMgSi**, le magnésium et le silicium forment des précipités Mg_2Si responsables d'une diminution de la ductilité [5].
- **Le cuivre** augmente les propriétés mécaniques, principalement, la dureté et la tenue à chaud sans perte au niveau de la coulabilité mais diminue la résistance à la corrosion et augmente l'aptitude à la crique [4]. La présence d'une quantité importante de Cu en solution solide des alliages **AlMgSi**, ce traduit par une amélioration de la tension de traction pour ces alliages, et influe d'une manière positive sur la ductilité [5].
- **Le magnésium** augmente la résistance à la corrosion, aux dommages, l'allongement à la rupture et engendre un nouveau système durcissant après traitement thermique (**Mg_2Si**). Lors de l'étude de l'effet de Mg sur les caractéristiques de fractures des alliages Al7SiMg moulés, Thiruganam et al. [6] ont trouvé que les valeurs de dureté et de traction augmentent avec la teneur en **Mg**. En revanche, la ductilité diminue avec l'augmentation de Mg.
- **Le manganèse** présente un effet positif sur la ductilité des alliages **AlMgSi** selon Remoe et al. [5]. De plus, ils ont constaté que Mn a un effet négatif sur la contrainte de traction.
- **Le zinc** est très peu utilisé à cause de ses médiocres capacités en fonderie et ses faibles propriétés mécaniques. Il se trouve sous forme de ternaire **AlZnMg**, ce qui

donne un alliage à durcissement structural avec des précipités $MgZn_2$. Il améliore faiblement la coulabilité [4].

I. 1.2.2 Traitements thermiques

Le principal traitement thermique des alliages d'aluminium de fonderie est le durcissement structural, par affinement de la taille des grains. Il s'obtient par une succession de traitements thermiques contrôlés dont le but est d'obtenir une structure fine avec une répartition optimale et homogène des éléments ajoutés et des précipités dans la matrice. Plus les grains et les précipités sont petits et nombreux, plus les mouvements de dislocations seront bloqués, ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques [7,8]. Les procédés de traitements thermiques ou de durcissement structural comprennent les étapes suivantes:

- mise en solution et homogénéisation, à haute température, vers 400-500°C pendant un temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. Les effets de l'homogénéisation peuvent être plus ou moins complexes suivant l'alliage auquel ils s'appliquent ou suivant les conditions de coulée de cet alliage. Pour les alliages d'aluminium, plusieurs évolutions sont observables: la dissolution de phases intermétalliques en excès, le nivellement des concentrations au sein de la solution solide, la coalescence de phases intermétalliques déjà présentes ou la précipitation de nouvelles phases intermétalliques.
- la trempe ; il s'agit d'un refroidissement rapide par immersion dans un fluide pour geler la solution solide. Ceci ce fait, généralement, à température ambiante, tout dépend de l'alliage.
- maturation (vieillessement naturel); elle ce fait généralement entre 20 et 40°C pendant 0 à 24 heures (en fonction de l'alliage). Elle permet un léger durcissement de l'alliage causé par une précipitation cohérente avec la matrice élevant sensiblement les propriétés mécaniques de l'alliage.
- le revenu : l'alliage trempé et vieilli est souvent plus dur que nécessaire et, généralement, trop fragile pour son application. La trempe est alors suivie d'un traitement de revenu à des températures comprises généralement entre 100 et 200 C°

pendant des durées variant classiquement entre 4 et 24 heures. Le revenu permet non seulement la formation de précipités cohérents mais aussi son accélération [4,8].

I. 1.2.3 Influence des impuretés

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

- **Fe** : c'est une impureté naturelle du silicium et de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composés intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure. Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans les alliages de première fusion dits de haute pureté [4]. Bien que, traditionnellement, le fer soit considéré comme nuisible aux propriétés mécaniques, une étude récente a montré qu'il améliore légèrement la ductilité des alliages **AlMgSi** [5].
- **Ni** : il améliore légèrement les propriétés à chaud mais onéreux. La présence de 0.05% de Ni dans les alliages d'aluminium engendre une légère augmentation de la résistance à la traction, réduit fortement la ductilité et n'influe pas sur le comportement à la corrosion [9].
- **Pb** : au delà de 0.05% il diminue les propriétés mécaniques de l'alliage. T. Desaki et al. [10] ont montré que la résistance à l'usure d'un alliage **Al Sn Si** développée est quatre fois meilleure que dans l'alliage conventionnel contenant 1.8 % de plomb.
- **Sn**: abaisse les caractéristiques mécaniques, augmente la porosité et améliore très faiblement la coulabilité [4].

1.2.4 Les alliages corroyés et moulés

Les alliages d'aluminium se divisent en deux grandes familles : corroyés et moulés.

Les alliages corroyés sont obtenus par des procédés de déformations plastiques à chaud, coulés en plaques ou billettes puis transformés à chaud par laminage, forgeage, matriçage...

Les principales propriétés requises de ces alliages sont : résistance mécanique, ductilité, résistance à la propagation des fissures, résistance à la fatigue, résistance aux multiples formes de corrosion, conductibilité électrique [7].

les alliages de moulage sont obtenus par coulées dans des moules en sable, ou en coquille, ou sous pression. Leurs caractéristiques mécaniques dépendent de leur composition chimique, les modes d'élaboration et de coulée ainsi que des traitements thermiques ou mécaniques. Selon les applications, ils présentent de bonnes qualités telles que coulabilité, retrait faible à la solidification et aucune formation de criques. Une grande part des alliages de moulage provient de métal recyclé refondu [7].

I. 1.2.5 Alliages Al-Si

Ces alliages sont les plus importants parmi les alliages de fonderie. Leur teneur en Si varie de 5 à 20%. La plus grande majorité de ces alliages présente une composition eutectique ou hypo-eutectique. Cette dernière leur confère une excellente coulabilité. Le diagramme des phases de **AlSi** (Figure I. 1) montre l'existence de deux solutions solides α et β .

La solution solide α est riche en aluminium, pauvre en silicium (contient jusqu'à 1,65 % de Si à la température à TE = 577°C). En revanche, la solution solide β , est de composition inverse : riche en silicium et pauvre en aluminium (contient jusqu'à 3 % d'aluminium à TE = 577°C).

Le solidus: constitué de trois droites CA, AF et FD. La droite horizontale AF représente le palier eutectique avec un point eutectique E défini pour une température de 577°C.

Le liquidus: constitué de deux courbes CE et ED

Selon le pourcentage en silicium on distingue trois types d'alliages :

- $1,65\% \leq \text{Si} \leq 10,5\%$ alliages de composition hypoeutectique,
- $11\% \leq \text{Si} \leq 13,5\%$ alliages de composition eutectique,
- $14\% \leq \text{Si} < 97\%$ alliages de composition hypereutectique

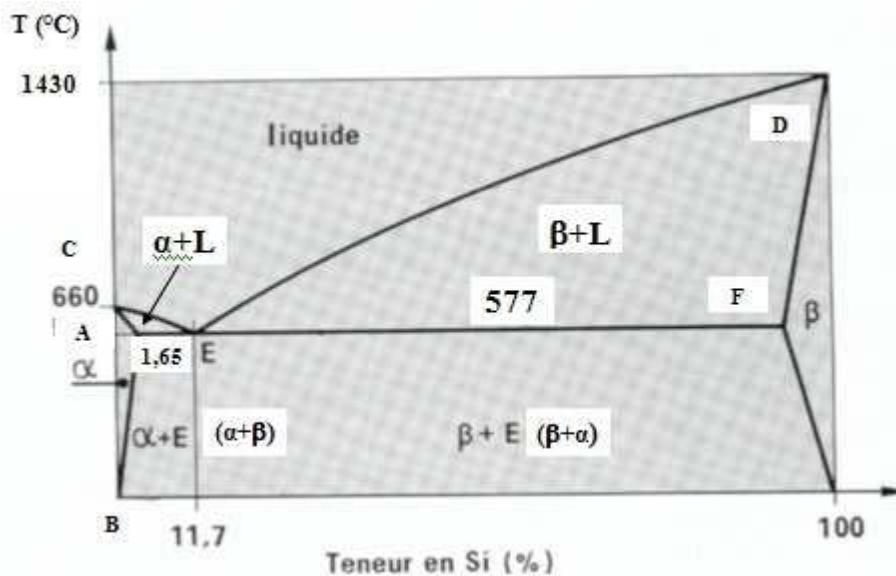


Figure I.1 Diagramme d'équilibre des phases du système *AlSi* [11]

I. 2 Comportement vis-à-vis de la corrosion

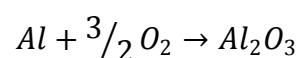
La corrosion est une interaction destructive des matériaux lorsqu'ils sont en contact avec un environnement agressif. Le phénomène se traduit par une réaction chimique ou électrochimique. Autrement dit, la corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

La corrosion est dite sèche lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution (gaz), humide dans le cas où les agents oxydants sont en solution. Dans les deux cas, la présence d'un agent oxydant susceptible de capter les électrons libérés par le métal est primordiale.

I. 2.1 Corrosion de l'aluminium

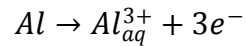
L'aluminium à l'état pur, présente une très bonne résistance à la corrosion. Ceci est dû à la formation d'une couche continue et uniforme d'oxyde ou d'hydroxyde naturel à la surface en contact avec l'environnement agressif.

En contact de l'air, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 se forme selon la réaction :



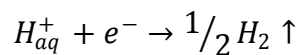
En milieu aqueux, il se forme l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ selon les différentes étapes suivantes :

- l'oxydation de Al sur les sites anodiques



- sur les sites cathodiques deux réactions sont possibles:

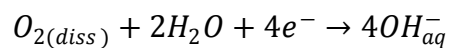
1) la réaction de décharge des protons



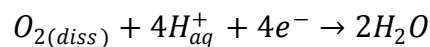
(les ions H^{+} proviennent de la dissociation de l'eau)

2) la réaction de réduction du dioxygène dissous selon :

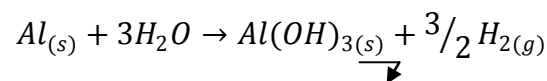
- En milieu alcalin ou neutre :



- En milieu acide :



Globalement, la corrosion de l'aluminium en milieu aqueux est la somme des deux demi-réactions anodique et cathodique. Elle conduit toujours à la formation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$, qui est insoluble dans l'eau ; il précipite sous forme d'un gel blanc, selon la réaction suivante:



I. 2.1.1 Diagramme potentiel- pH

Les diagrammes potentiel-pH donnent les zones de prédominance et de stabilité des différentes espèces qu'un métal forme dans l'eau à différentes valeurs de pH et de potentiel. Ils sont constitués de trois domaines:

- Solubilité : $C > 10^{-6}$ (c'est la concentration à partir de laquelle on peut considérer qu'il y'a corrosion du métal.

- Passivation : le métal se recouvre d'un film d'oxyde ou hydroxyde insoluble (cas de métaux passivables).
- Immunité: si la concentration des ions métallique est inférieure à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ [1]

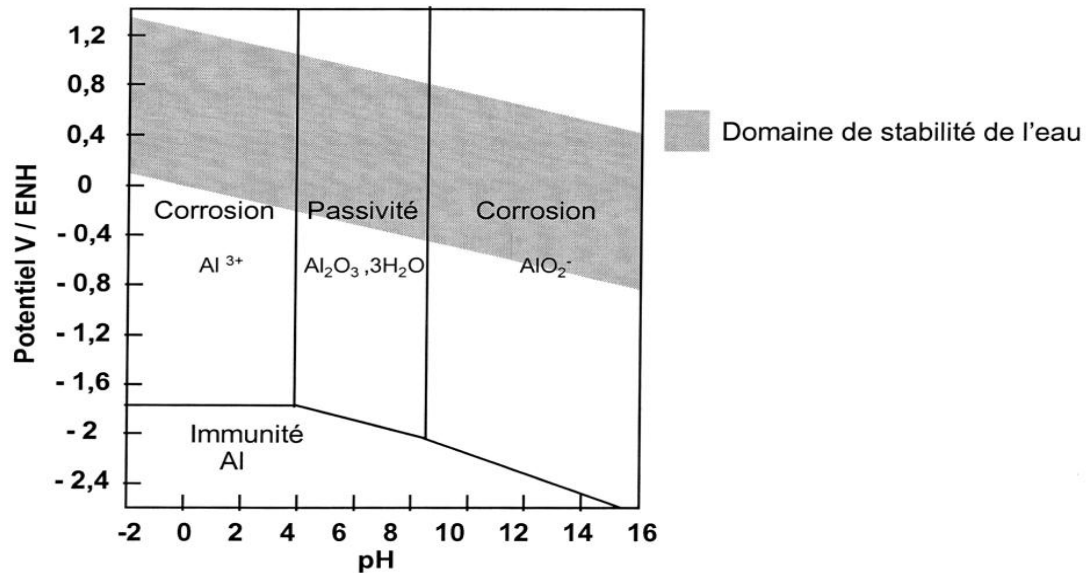


Figure I.2 Diagramme E-pH du système $Al - H_2O$ à 25°C

Le diagramme de Pourbaix de **Al** (Figure I. 2) dans l'eau montre que la couche d'oxyde est stable dans le domaine ($4 < pH < 9$) et se dissout pour $pH < 4$ pour donner les ions Al^{3+} . En milieu franchement basique ($pH > 9$), il y a formation de AlO_2^- .

En général, on peut dire que l'aluminium est un métal passif, sa résistance à la corrosion est directement liée au pouvoir protecteur de sa couche d'oxyde. L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est amphotère, il n'est stable que dans le domaine ($4 < pH < 9$); ce qui rend l'utilisation de **Al** en milieu neutre possible.

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réactions sans fournir aucune indication sur leur cinétique.

I. 2.2 Formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages

La corrosion de l'aluminium et de ses alliages peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu. La prédominance d'une forme de corrosion dépend d'un certain nombre de facteurs liés au milieu et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium et de ses alliages.

I. 2.2.1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion généralisée se traduit par une diminution uniforme d'épaisseur sur toute la surface du métal ; la couche d'oxyde étant dissoute d'une façon régulière par l'agent corrosif. D'une manière générale, la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium et ses alliages dépend du pH du milieu corrosif. Elle ne se produit que dans les milieux acides $pH < 4$ et dans les milieux basiques ($pH > 9$).

I. 2.2.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est due à la formation d'une pile dite « pile de corrosion » lors du contact entre deux métaux différents, baignant dans un milieu corrosif et conducteur. Le métal le plus noble constitue la cathode (pôle positif), siège de la réaction de réduction du dioxygène dissous ou les ions H^+ , tandis que le métal le moins noble se corrode, il constitue l'anode (pôle négatif). Contrairement aux différentes formes de corrosion, la corrosion galvanique est indépendante de la texture du métal, de son état métallurgique. Elle concerne tous les métaux dès que deux d'entre eux sont en contact dans un milieu conducteur.

I. 2.2.3 Corrosion localisée

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique mais sous diverses formes (la corrosion feuilletante, la corrosion sous contrainte, la corrosion filiforme, la corrosion par aération différentielle), suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu. Cependant les formes de corrosion localisée qui sont les plus couramment rencontrés pour les alliages d'aluminium sont :

I. 2.2.3.1 Corrosion par piqûre

Comme tous les métaux passifs dont la corrosion dépend du pouvoir protecteur du film passif formé en surface, l'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion localisée (piqûres) dans les milieux agressifs. La corrosion par piqûres se produit essentiellement dans les milieux contenant, notamment, des ions chlorure. Le phénomène se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur. Les piqûres s'initient sur les points faibles de la couche d'oxyde, là où il y a présence de défauts mécaniques ou présence de composés intermétalliques cathodiques (Al_3Fe , Al_2Cu en particulier).

Reboul, et *al.* [12] ont proposé un mécanisme en dix étapes successives (Figure I. 3), dont les étapes limitantes sont rapportées dans les paragraphes suivants.

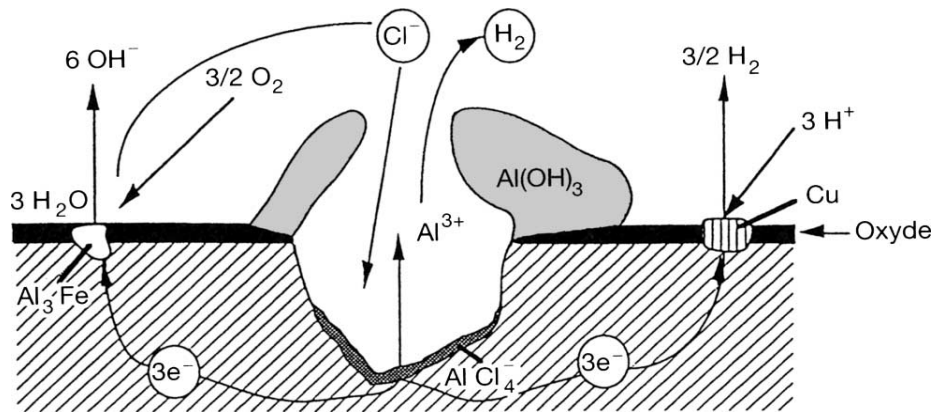
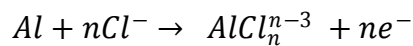


Figure I. 3 Mécanismes de corrosion par piqûre [1]

- Adsorption des ions Cl^- à la surface du film passif, préférentiellement au niveau des micro-défauts de la couche d'oxyde. Cette surface étant hétérogène et présente plusieurs sites d'adsorption. Ce qui en fait un phénomène localisé.
- Rupture du film d'oxyde à des points faibles correspondant aux micro-défauts engendrant une oxydation rapide de l'aluminium aux points de rupture et formation de complexes de chlorure et d'oxychlorure solubles :



- Hydrolyse de complexes de chlorure et d'oxychlorure entraînant une acidification (jusqu'à $pH = 3$) de la solution à l'intérieur de la piqûre. Ce qui provoque la diffusion de ions Al^{3+} de l'intérieur vers l'extérieur où ils se précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium. Il en résulte une accumulation de produits de corrosion au-dessus de la piqûre en forme de dômes de volcan ce qui limite les échanges ioniques en particulier celles des ions Cl^- . Cela peut entraîner le ralentissement, voir l'arrêt total de la propagation de la piqûre.

Parmi les nombreuses piqûres initiées, seule une minorité va se propager et donner des piqûres stables. Les piqûres métastables sont de très petite taille et se repassent instantanément dans les secondes qui suivent leur formation. Pour qu'une piqûre se propage, il faut que les conditions nécessaires à sa propagation (acidité et concentration en ions Cl^-) soient requises.

I. 2.2.3.2 corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion a une influence microstructurales, elle se développe à l'intérieur du métal à l'échelle du grain. Ce phénomène de corrosion est dû à la formation de micropiles de corrosion (microgalvanisme) entre les zones intergranulaires (Figure I. 4) et les grains et/ou entre les précipités et la matrice environnante.

Dans le cas des alliages aluminium-cuivre, la précipitation de la phase Al_2Cu aux joints de grains entraîne la formation d'une zone adjacente appauvrie en cuivre, moins noble, qui se comporte alors comme une anode locale. La zone appauvrie en cuivre sera alors dissoute progressivement favorisant la propagation de la corrosion intergranulaire. Par contre dans les alliages aluminium-magnésium, cette corrosion se manifeste par la dissolution de la phase Mg_2Al_3 d'un caractère moins noble que la matrice. Le même phénomène est observé dans le cas des alliages $AlZnMg$, où la phase $MgZn_2$ sera fortement dissoute [13].

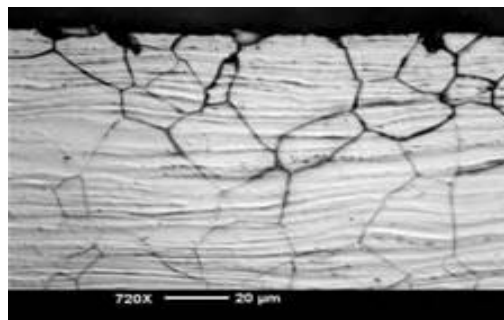


Figure I. 4 Corrosion intergranulaire [1]

I. 2.3 Influence des éléments d'alliage et d'addition

Il y a une influence considérable des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium liée à l'état métallurgique du matériau. Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium :

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

Dans le cas de l'aluminium allié, la résistance à la corrosion est liée à la stabilité électrochimique de la couche passive et/ou à la rupture de celle-ci. De plus, cette couche peut devenir plus ou moins protectrice tout dépend des alliages, des éléments d'additions et de leur procédés de la mise en forme. De ce fait, la vitesse d'oxydation d'un métal peut être

réduite par un élément d'addition qui réagira préférentiellement avec l'électrolyte pour former une couche d'hydroxyde au travers de laquelle la vitesse de diffusion sera lente. Certains éléments renforcent les propriétés protectrices du film. C'est le cas, notamment, des alliages contenant du **Cu**, **Fe** ou **Ti**. En revanche, d'autres éléments affaiblissent ses propriétés comme c'est le cas des alliages contenant **Mg**, **Zn** ou **Sr** [14].

Les particules intermétalliques sont responsables, soit d'une dégradation accélérée de l'aluminium, soit le contraire. Elles ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium. La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés car ils sont une source de microgalvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium. Buchheit [15] a rassemblé dans un tableau les potentiels de corrosion des principales particules intermétalliques retrouvées dans les alliages commerciaux. Quelques exemples sont reportés dans le Tableau I.4.

Phase	Stœchiométrie	E_{corr} (V/ECS)	Environnement
θ	Al_2Cu	-0,76	1 mol/L NaCl, désaéré, 20 à 26°C
θ	Al_2Cu	-0,70	0,5 mol/L NaCl, aire libre, 20 à 26°C
θ	Al_2Cu	-0,62	3 % NaCl, 17 à 18°C
B	Al_3Fe	- 0.39 à - 0.58	3 % NaCl, 17 à 18°C
–	Al_6Mn	-0.76	53 g/L NaCl + 3 g /L H_2O_2 , air libre
	Al	-0.84	
S	Al_2CuMg	-0.910	53 g/L NaCl + 3 g/liter H_2O_2 , air libre, 20 à 26°C
S	Al_2CuMg	-0.89	1 mol/L NaCl, air libre, 20 à 26°C
–	$MgZn_2$	-0.96	53 g/L NaCl + 3 g/liter H_2O_2 , air libre

Tableau I.4 Potentiels de corrosion des principales particules intermétalliques [15]

I. 2.3.1 Précipités intermétalliques cathodiques

Ces particules intermétalliques ont un potentiel supérieur à celui de la matrice. Elles sont plus nobles que la matrice, et adoptent un comportement cathodique favorisant la réduction de l'oxygène dissous. La matrice voisine de ces phases se comporte alors comme une anode

conduisant à la dissolution de l'aluminium généralement autour de ces particules selon un processus de piqûration plus ou moins sévère (figure I.5).

Le comportement électrochimique de la phase Al_2Cu a été étudié par de nombreux chercheurs [14-16 -17], essentiellement dans des électrolytes contenant des ions chlorure. Ils ont montré que les particules Al_2Cu précipitent aux joints de grains. Ces particules intermétalliques ont un potentiel de corrosion supérieur à celui de la matrice, elles ont par conséquent un comportement cathodique. Autrement dit, elles favorisent la réaction de réduction du dioxygène dissous.

Ogle et al. [18] ont montré que l'évolution du courant cathodique confirme la capacité de la phase Al_2Cu à réduire l'oxygène dissous. Robert et al. [19] ont étudié, par la microscopie électronique à transmission (TEM), les particules induisant la corrosion des alliages $AlCuMg$ et $AlMgCu$ dans un milieu aéré à 0.5 mol.L^{-1} de $NaCl$. Ils ont remarqué une dissolution de la matrice à base d'aluminium au tour des particules intermétalliques contenant du fer comme par exemple $Al_{23}CuFe_4$. Le même résultat a été observé au tour des particules Al_2Cu . Le comportement électrochimique de la phase Al_7Cu_2Fe est similaire à celui de la phase Al_2Cu . La matrice voisine de la particule Al_7Cu_2Fe sera dissoute préférentiellement comme dans le cas de la phase Al_2Cu [14].

Le comportement cathodique de la phase Al_7Cu_2Fe a été confirmé par N. Birbilis et al. [20] en étudiant le comportement électrochimique de la phase Al_7Cu_2Fe et son rôle dans la corrosion localisée des alliages $AlZn$, dans un milieu $NaCl$ à différentes concentrations et différents pH . Ils ont constaté que cette phase contribue au développement de piqûres à l'interface particule–matrice.

Aballe et al. [21] ont constaté que le comportement électrochimique des alliages $AlMg$ en contact d'une solution de $NaCl$ à 3,5% en poids est principalement contrôlé par la densité des précipités cathodiques. Ces particules ne sont pas réparties d'une façon homogène sur la surface, ce qui influe sur la reproductibilité des résultats.

I. 2.3.2 Précipités intermétalliques anodiques

Les particules intermétalliques anodiques ont un potentiel inférieur à celui de la matrice. L'anode est donc constituée par la phase intermétallique et la matrice d'aluminium constituera la cathode de la pile galvanique. Le couplage galvanique entraîne alors la dissolution sélective des composés intermétalliques (figure I.5). Les piqûres formées dans ce cas sont souvent plus profondes [19]. Si on considère, par exemple, les alliages à base de

magnésium et/ou de silicium dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités de Al_3Mg_2 et de Mg_2Si sont plus corrodables que la matrice [14]. Par ailleurs, N. Birbilis et *al.* [14] ont également étudié le comportement électrochimique de la phase $MgZn_2$, en milieu NaCl à 3,5% en poids. Les particules $MgZn_2$ semblent avoir un comportement actif en milieu chloruré avec un potentiel compris entre -1 et $-1,05 V/ECS$. Dans une autre étude [22], ces même auteurs ont confirmé le comportement de la phase $MgZn_2$ dans une solution de NaCl à $0.1 mol.L^{-1}$ pour différents pH . De plus, ils constatent que le potentiel de corrosion de cette phase varie peu dans le domaine de pH compris entre 2,5 et 12,5.

Lors de leurs travaux, J.F. Li et *al.* [16] ont pu constater que, le couplage galvanique entre les particules de composition Al_2CuMg et la matrice, au sein de l'alliage, favorisera la dissolution de Al_2CuMg . Ce qui engendre la corrosion par piqûre dans les alliages d'aluminium à base de cuivre. Le comportement anodique de cette phase a été confirmé par d'autres travaux [14,19,23,24].

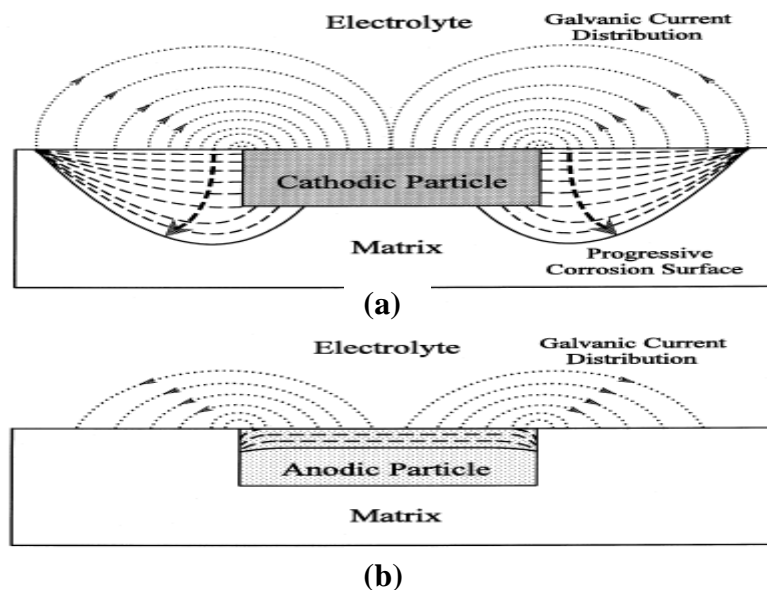


Figure (I.5) Modèles conceptuels des interactions particules-matrices (corrosion localisé) pour (a) une particule cathodique et (b) particule anodique [19]

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre seront d'abord présentés les alliages que nous avons étudiés et ses compositions chimiques, ensuite nous citons les différents traitements thermiques.

Nous avons également décrit les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons telles que le MEB, le microscope optique et les méthodes électrochimiques.

II. 1 Alliage étudié

L'étude expérimentale consiste à étudier l'influence du traitement thermique sur le comportement électrochimique des alliages d'aluminium dans un milieu aqueux à 3 % en poids de NaCl. L'alliage choisi est de la famille aluminium-silicium en raison de ses nombreuses applications dans plusieurs secteurs (l'industrie navale, automobile, aéronautique, alimentaire ...), de son pourcentage en silicium et de ses bonnes propriétés mécaniques. L'élaboration de l'alliage de fonderie AlSi7Zn3Cu2Mg a été réalisée au niveau de la division fonderie aluminium de l'entreprise SNVI de Rouiba Alger. La composition chimique de l'alliage de fonderie AlSi7Zn3Cu2Mg est obtenue par fusion à partir de cinq alliages mère AlSi7Mg, AlSi22, AlZn10, AlCu10 et AlMg10 livrés par Pechiney (France) sous forme de lingots neufs (Figure II.1). Cet alliage AlSi7Zn3Cu2Mg, qui concerne notre étude, est coulé dans du sable par gravitation par la combinaison de 40% de lingots neufs et de 60% de retour de fonderie (Figure II.2). La composition chimique de l'alliage est donnée dans le Tableau II.1



Figure II .1 Lingots d'aluminium neufs



Figure II .2 Retours de fonderie

<i>Elément</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>
<i>(%) massique</i>	87,7	6,83	3	1,85	0,62

Tableau II.1 Composition chimique de l'alliage

II. 2 Elaboration des échantillons

II. 2.1 Four de fusion

Le métal subit une fusion dans un four à creuset basculant chauffé à gaz (Figure II .3). Le liquide subira un traitement de dégazage dans le four. En suite, on verse le liquide dans des poches de coulée (Figure II .4) qui sont préchauffées à des températures bien proches à

celle de la fusion de l'aluminium, à qui on ajoute 0.5% de sel de sodium sous forme de poudre pour avoir de l'affinage dans le métal. Les éprouvettes sont coulées dans des moules en sable. On obtient alors le brut de coulée.



Figure II.3 Four de fusion



Figure II.4 Poche de coulée

II. 2.2 Moulage en Sable

Le moule est composé de deux mottes de sable tassé. Ce sable est un mélange de silice, d'argile $\approx 10\%$ et d'eau $\approx 4\%$. Pour faire un moule, on utilise généralement un modèle en bois et deux châssis de façon que celui-ci laisse son empreinte dans le sable. Le moule est ensuite fermé par l'assemblage des deux châssis, que l'on remplit après avec du métal en fusion pour obtenir l'éprouvette.



Figure II.5 Poste pour le moulage en sable



Figure II.6 Châssis supérieur – Châssis Inférieur du moule

II. 2.3 Traitements thermiques

Après l'usinage des échantillons, on passe aux traitements thermiques, sauf une éprouvette dite brut de coulée (*BC* ou *F*) qui ne subira pas de traitement. Les autres éprouvettes subiront un traitement d'homogénéisation (maintien à 500°C pendant huit heures) suivi d'une trempe. Les éprouvettes ainsi traitées subissent un traitement de maturation (vieillessement naturel) à

l'air libre pendant seize heures. La dernière étape les échantillons subissent un traitement de revenu pendant vingt heures. Ce dernier est réalisé pour diminuer la fragilité due à la trempe en adoucissant et en éliminant les contraintes internes. Six échantillons ont subi un traitement de revenu à des températures respectives (150,160, 170, 190, 200, 240°C) suivi d'un refroidissement au four libre. Les différentes étapes de cycle thermique sont illustrées dans la Figure II.7, et le Tableau II.2 résume les différents états des échantillons étudiés.

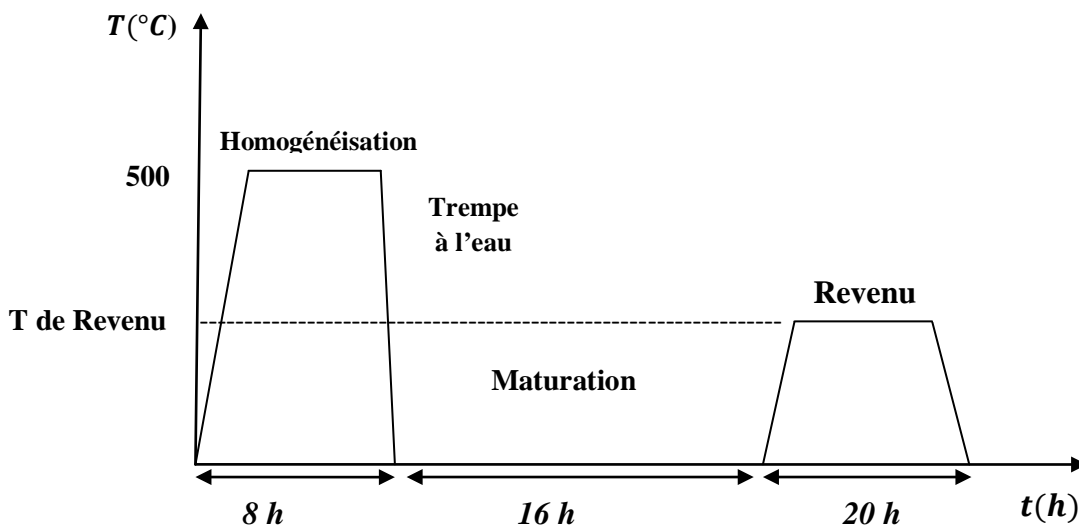


Figure II.7 Cycle thermique

<i>F</i>	Brut de coulée
<i>T</i>	Trempé
<i>RV 150</i>	Revenu à 150 °C
<i>RV 160</i>	Revenu à 160 °C
<i>RV 170</i>	Revenu à 170 °C
<i>RV 190</i>	Revenu à 190 °C
<i>RV 200</i>	Revenu à 200 °C
<i>RV 240</i>	Revenu à 240 °C

Tableau II.2 Différents états des échantillons étudiés

II. 3 Techniques de caractérisation

II. 3.1 Microstructure

Les microstructures des échantillons ont été révélées après une préparation minutieuse des surfaces. En effet, les échantillons subissent tout d'abord un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante (800,1000,1200) suivi d'une finition avec une patte diamantée de granulométrie décroissante ($9\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$). Après un lavage à l'eau courante, les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée sous ultrasons. On effectue un dernier rinçage à l'eau distillée et un séchage à l'air pulsé. Les surfaces ainsi préparées subissent enfin une attaque chimique dans une solution aqueuse de NaOH à 12 % pour une durée de 10 à 15 secondes.

II. 3.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes.

L'analyse micrographique est réalisée à l'aide d'un microscope optique OPTIKA T3.15A, doté du logiciel Optika vision lite 2.1 du LPCM, (Figure II.8) qui permet de déterminer l'évolution de la microstructure avec des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 1000 fois.

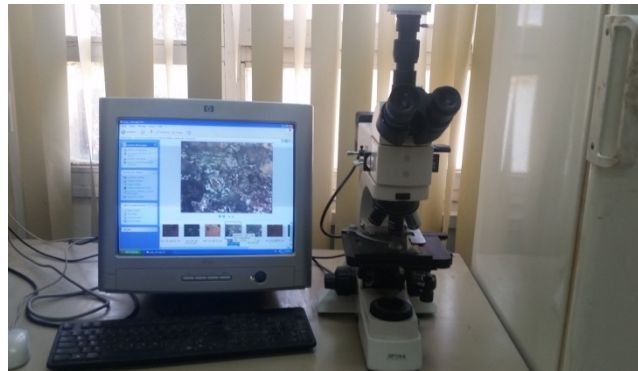


Figure II.8 Microscope optique OPTIKA T3.15A

II. 3 .1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'acquisition des images a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type ESEM XL30 Philips à filament de tungstène (Figure II.9) du LPCM. L'appareil possède deux types de détecteurs pour l'imagerie. Un détecteur pour les électrons secondaires, il permet d'observer la topographie de la surface. Le second est un détecteur à électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir une image en contraste chimique. Les micrographies des surfaces des alliages ont permis d'apporter des informations supplémentaires concernant la microstructure du matériau.



Figure II.9 Microscope électronique à balayage ESEM XL30 Philips du LPCM (UMMTO).

II. 3.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques

L'étude du comportement électrochimique des matériaux élaborés est réalisée par des méthodes électrochimiques stationnaires (mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO), courbes intensité-potential et voltammétrie cyclique) et non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique EIS). Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat /Galvanostat de type Autolab 30 piloté par un microordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés grâce à deux logiciels de mesures, le GPES destiné aux mesures voltampérométriques; le second est le FRA utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique.

Toutes les expériences d'électrochimie ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes (Figure II. 10). Une contre-électrode constituée d'une plaque de platine, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une électrode de travail dont l'aire de surface est de 1cm^2 . Avant le test électrochimique, les échantillons ont été préalablement polis aux papiers

abrasifs de granulométrie décroissante 800,1000 et 1200 suivi d'une finition sur un feutre imbibé avec la patte diamantée ($9\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$). L'électrode de travail est ensuite lavée à l'eau courante avant un rinçage à l'eau distillée sous ultrasons et un séchage à l'air.

Pour le tracé des courbes de polarisation on a opté pour une vitesse de balayage de $0,5\ \text{mv}\cdot\text{sec}^{-1}$.



Figure II.10 Photographie de la chaîne de mesures électrochimiques

II. 3.21 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à immerger une électrode dans un électrolyte et de suivre l'évolution de son potentiel en fonction de temps avec ou sans imposition de courant électrique. En circuit ouvert ($i=0$), l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé : potentiel à circuit ouvert (E_{PCO}), potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. La solution corrosive utilisée est une solution de NaCl à 3% en poids, naturellement aérée.

Le potentiel de corrosion renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder. Sa mesure est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion. Elle permet uniquement de classer les métaux dans une série galvanique. Pour définir la tenue à la corrosion il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion.

II. 3 .2 .2 Courbe de polarisation

Les courbes intensité-potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à un balayage de potentiel. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

Ces courbes traduisent quantitativement le comportement électrochimique du matériau. Leur connaissance permet de prévoir un certain nombre de réactions électrochimiques, en particulier l'attaque des métaux (corrosion), et leur passivation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne aussi sur la cinétique et la vitesse de la réaction électrochimique puisque cette dernière est proportionnelle au nombre d'électrons échangé à l'interface métal /solution. La vitesse de corrosion du matériau peut donc être évaluée à partir de la mesure de la densité de courant selon la relation (II.1)

$$V_{cor} = \frac{i_{cor}M}{nF\rho} \quad (\mu\text{m/ans}) \quad (\text{II.1})$$

Où : i_{cor} : représente la densité de courant de corrosion ($A. cm^{-2}$) ; M : masse molaire ($g. mol^{-1}$) ; n : nombre d'électron échangé ; F : constant de Faraday (96500 C) ; ρ : masse volumique ($g. cm^{-3}$) .

II. 3 .2.3 Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage en potentiel de quelques millivolts ($\Delta V = \pm 10mV$) autour du potentiel de corrosion ($E_{i=0}$). La résistance de polarisation se définit comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) \quad (\text{II.2})$$

Elle est également connue sous le nom de la polarisation linéaire (formule de Stern et Geary)

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{cor} (b_a + b_c)} \quad (\text{II. 3})$$

où b_a et b_c sont les pentes anodique et cathodique de Tafel.

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle du transfert de charge, b_a est infini et la formule de Stern et Geary est réduite à :

$$Rp = \frac{b_c}{2.303i_{cor}} \quad (\text{II.4})$$

La résistance de polarisation nous donne une information sur la réactivité de la surface. Plus la Rp est élevée, moins la surface est réactive vis-à-vis de l'électrolyte.

II. 3.2.4 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et l'une des méthodes transitoires non destructives qui permet de séparer et avoir des informations sur les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, à l'aide du tracé des diagrammes d'impédances qui mettent en évidence les phénomènes élémentaires susceptibles de se produire sur la surface étudiée.

Son principe consiste à effectuer une perturbation sinusoïdale de faible amplitude en potentiel et de suivre la réponse en courant en fonction des différentes fréquences du signal imposé. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires

La perturbation imposée est de la forme

$$E_t = E^0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

où ω représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude. La réponse de système est un courant sinusoïdal de la forme

$$I_t = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.6})$$

où φ représente le déphasage

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ selon :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} \quad (\text{II.7})$$

Qui peut être écrit sous deux formes équivalentes

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Où } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Avec $j = \sqrt{-1}$,

$|Z|$ est le module de l'impédance, Z_r la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = (Z_r)^2 + (Z_j)^2 \text{ et } \varphi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_r} \text{ où } Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_{im} = |Z| \sin \varphi$$

Deux représentations graphiques sont couramment utilisées pour représenter l'impédance de l'électrode.

La figure II.11 donne une illustration de la représentation du diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist. Le diagramme d'impédance présente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle.

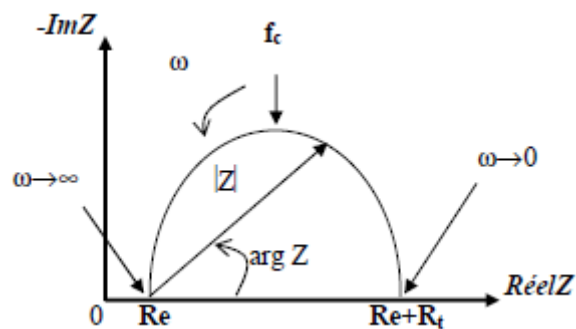


Figure II.11 Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist avec un vecteur d'impédance

Dans le plan de Nyquist, on peut dans les conditions optimums, déduire directement plusieurs paramètres tels que :

- la résistance de la solution R_e : $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_r$
- La résistance de transfert de charge R_t : $\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_r$
- La capacité de double couche C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle selon :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (II.10)$$

où f_{max} représente la fréquence correspondant au point où la partie imaginaire est maximale.

Dans le plan de Bode, on présente le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation permet de mieux visualiser les points d'inflexions du module de l'impédance, ainsi que les variations de phases et les différentes constantes de temps.

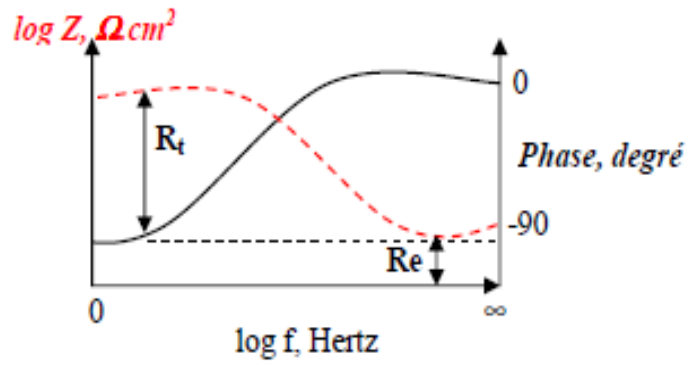


Figure II.12 Diagramme d'impédance dans le plan de Bode

Chapitre III

RESULTATS & DISCUSSION

III.1 Micrographies optiques

Les microstructures des échantillons, soigneusement polis, ont été révélées après une attaque chimique avec une solution de $NaOH$ à 12% en poids. Les Figures (III.1 à 7) présentent les micrographies optiques des alliages enregistrées avant et après l'attaque chimique de la surface. On observe des grains sous forme lamellaire de contraste gris clair et gris sombre, probablement des précipités de secondes phases. Et de très petits précipités intermétalliques éparpillés dans la matrice d'aluminium. Les zones sombres correspondent à des porosités résultantes de la solidification des alliages, très difficiles à éviter. La présence de la porosité à la surface du matériau peut être le point d'amorçage d'une attaque localisée réduisant ainsi la résistance à la corrosion de ce matériau.

La microstructure d'un échantillon homogénéisé et trempé est formée de grains de tailles différentes, plus petits que ceux observés pour le brut de coulée. Pour l'échantillon ayant subi un traitement de revenu, la microstructure présente des grains de tailles et formes variables et presque similaire, leur taille augmente avec la température de traitement de revenu, jusqu'à la température 170 °C, après cette température, les grains deviennent de plus en plus petits.

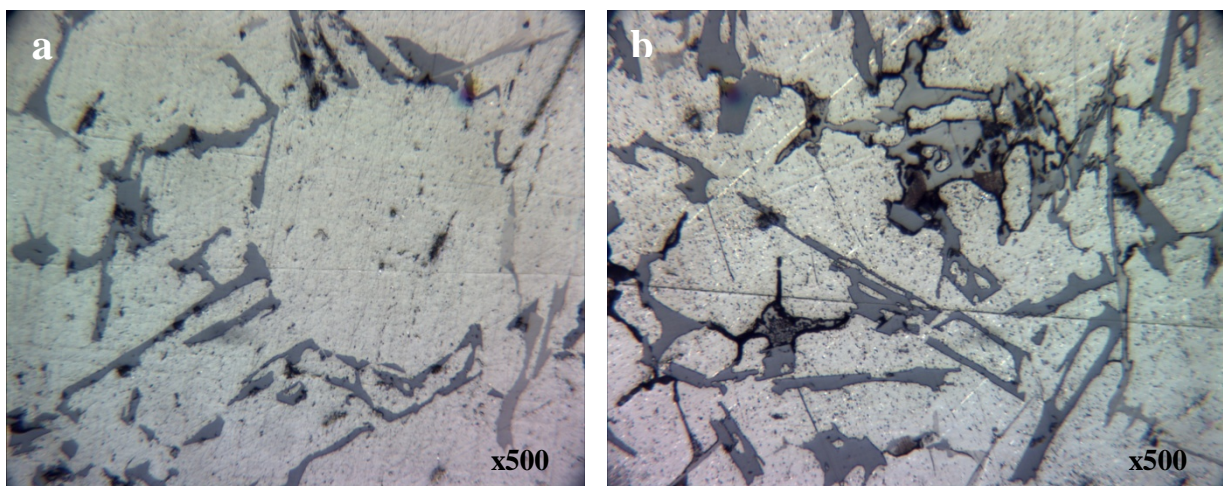


Figure III.1 image optique de l'alliage F (a : avant attaque – b : après attaque)

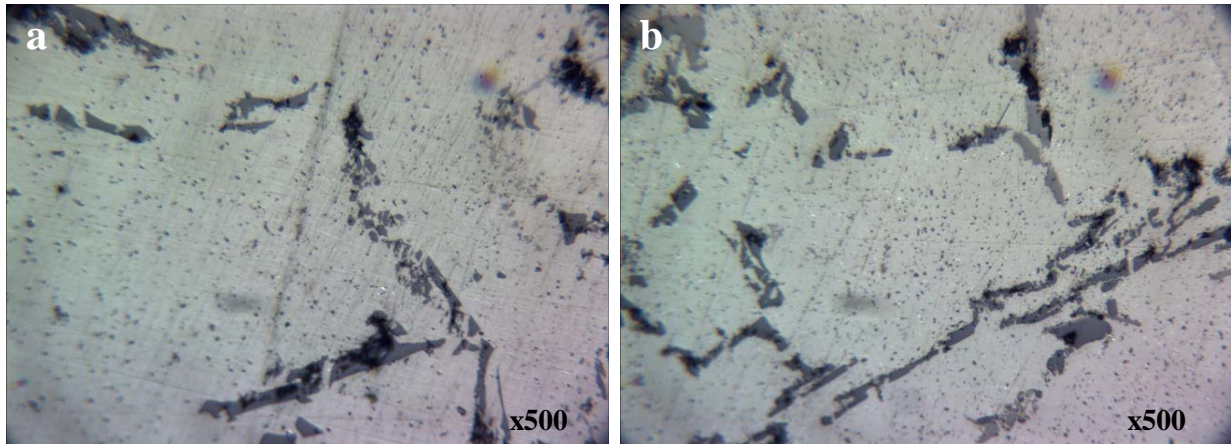


Figure III.2 image optique de l'alliage T (a : avant attaque – b : après attaque)

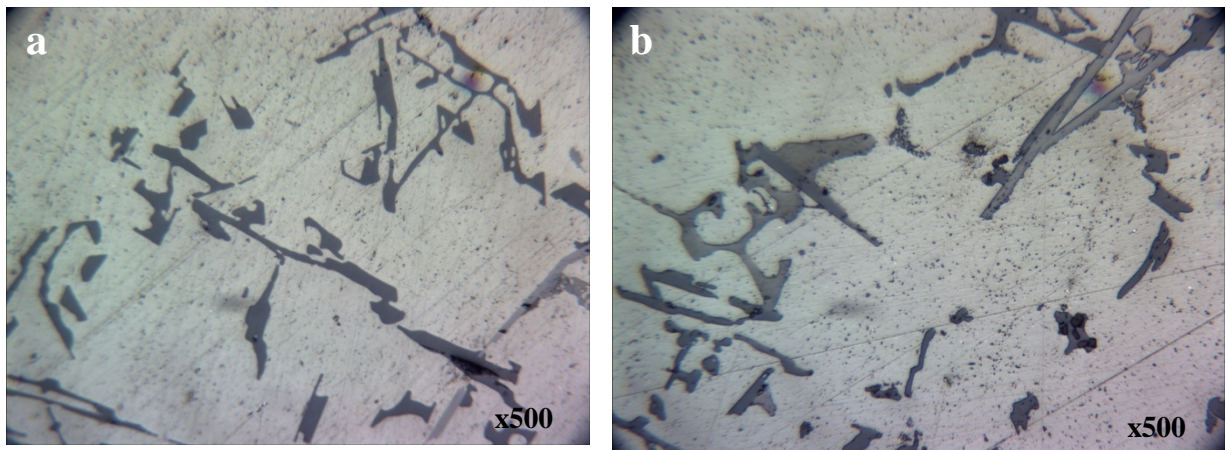


Figure III.3 image optique de l'alliage RV 160 (a : avant attaque – b : après attaque)

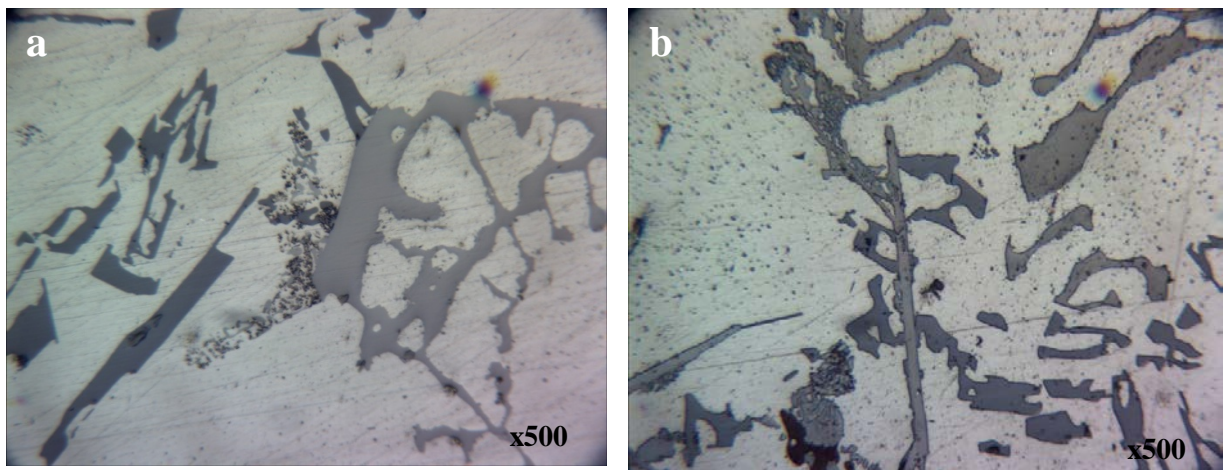


Figure III.4 image optique de l'alliage RV 170 (a : avant attaque – b : après attaque)

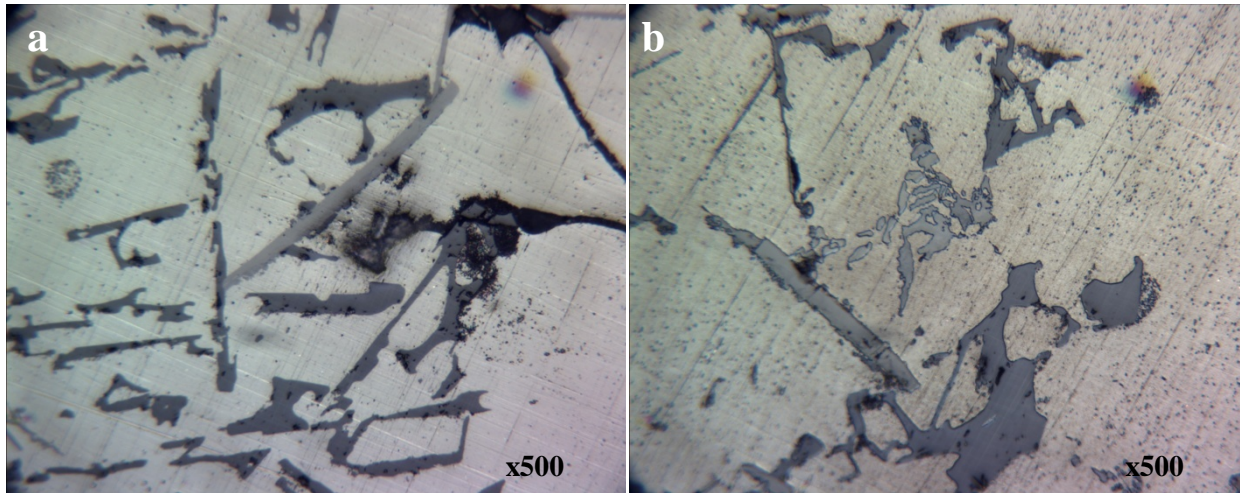


Figure III.5 image optique de l'alliage RV 190 (a : avant attaque – b : après attaque)

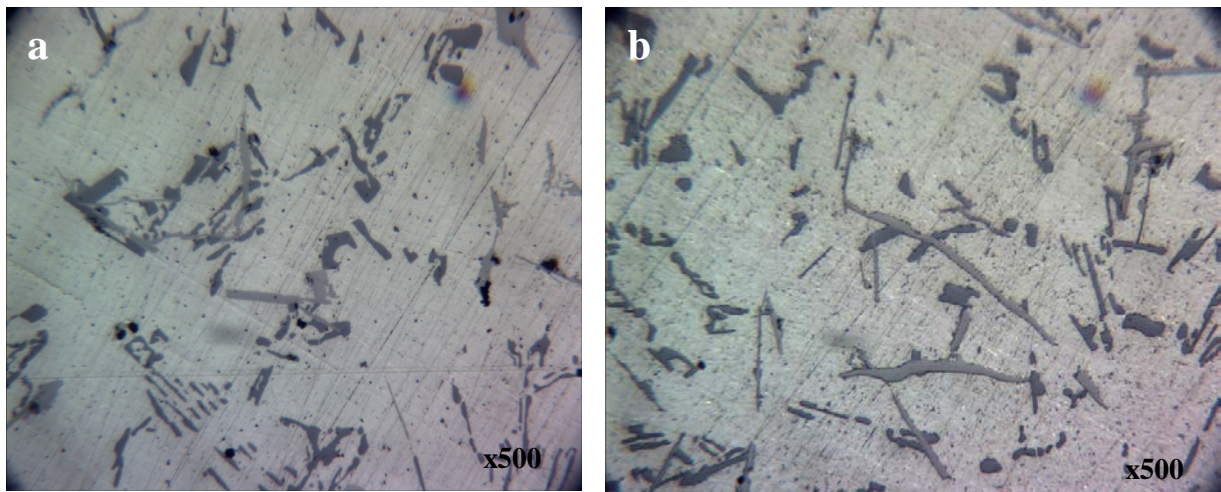


Figure III.6 image optique de l'alliage RV 200(a : avant attaque – b : après attaque)

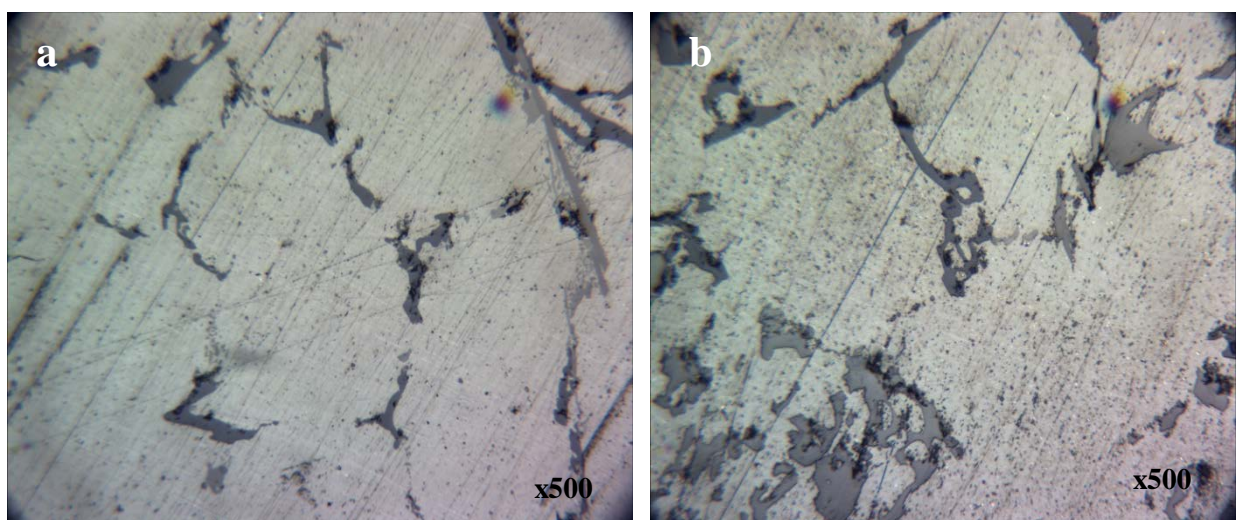


Figure III.7 image optique de l'alliage RV 240 (a : avant attaque – b : après attaque)

III. 2 Comportement électrochimique des alliages dans NaCl

III.2.1 Mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO)

L'évolution temporelle du potentiel à circuit ouvert d'une électrode en contact d'une solution corrosive peut donner des indications plus ou moins intéressantes quant au comportement électrochimique du matériau. Autrement dit, c'est un test de corrosion qui peut constituer un indice pour estimer l'évolution de la dégradation de la surface pendant l'immersion. Selon le sens de variation du potentiel, on peut conclure quant à la formation d'une couche d'oxyde, la destruction de celle préexistant ou de l'établissement d'un équilibre. Cela étant, aucune information d'ordre cinétique n'est accessible à partir de ce paramètre.

L'évolution temporelle du PCO des alliages dans une solution de *NaCl* à 3% pendant 24 heures, montre que les alliages adoptent, à priori, un comportement similaire. On remarque (Figure III.8) en effet, un déplacement du PCO vers des valeurs plus nobles durant les premiers instants qui suivent l'immersion de l'électrode. Autrement dit, un processus de passivation spontanée de la surface s'établit ; un état stationnaire est atteint au bout de 100 minutes d'immersion. Cependant, les fluctuations de potentiel observées sur les potentiogrammes peuvent correspondre au processus de corrosion localisée (bruit de piqûration).

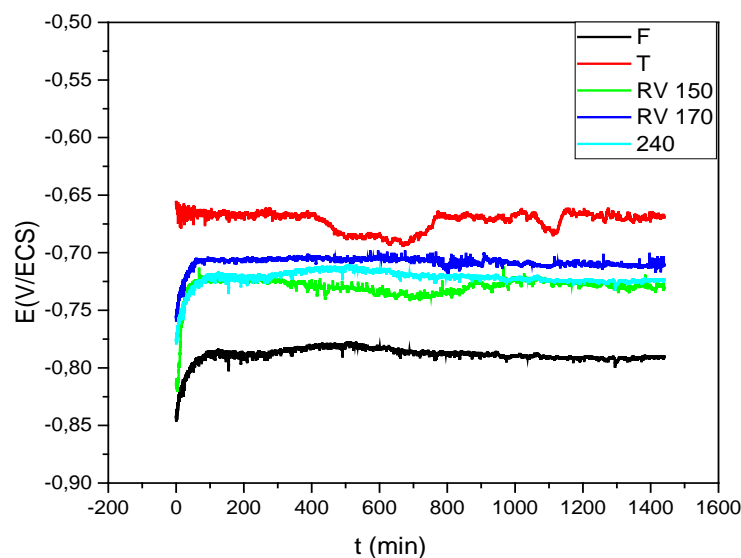


Figure III.8 Chronopotentiogrammes des alliages d'aluminium enregistrés après 24 heures d'immersion dans une solution de *NaCl* à 3% en poids

Si on considère l'évolution du PCO en relation avec le traitement thermique subi par le matériau, on note que la trempe se traduit par un déplacement du PCO vers des valeurs plus positives par rapport au potentiel observé sur le brut de coulée. En revanche, le traitement de revenu se traduit par un déplacement du PCO vers des valeurs plus négatives par rapport à celui enregistré pour l'alliage trempé. Cependant, le PCO observé pour les échantillons ayant subi un revenu reste toujours supérieur à celui enregistré pour le brut de coulée (l'alliage F. Le Tableau III.1 regroupe les valeurs du PCO des différents alliages.

Echantillon	E_{cor} (V/ECS)
<i>F</i>	-0,79
<i>T</i>	-0,66
<i>RV</i> 150	-0,73
<i>RV</i> 160	-0,70
<i>RV</i> 170	-0,71
<i>RV</i> 190	-0,71
<i>RV</i> 200	-0,72
<i>RV</i> 240	-0,72

Tableau III.1 Valeurs potentielles de corrosion des alliages obtenus après 24h d'immersion

III.2.2 Observations MEB

Les Figures III.9-11 présentent les images MEB des échantillons *F*, *T* et *RV* 170 enregistrées avant et après 24 heures d'immersion dans une solution de *NaCl* à 3% en poids. Les images obtenues avant l'immersion montrent l'existence de particules sombres et grises, de forme et de répartition aléatoire. Les images obtenues après une immersion de 24 heures, révèlent la présence de piqûres très localisées réparties sur toute la surface. Sur le brut de coulée, les piqûres observées sont plus grosses.

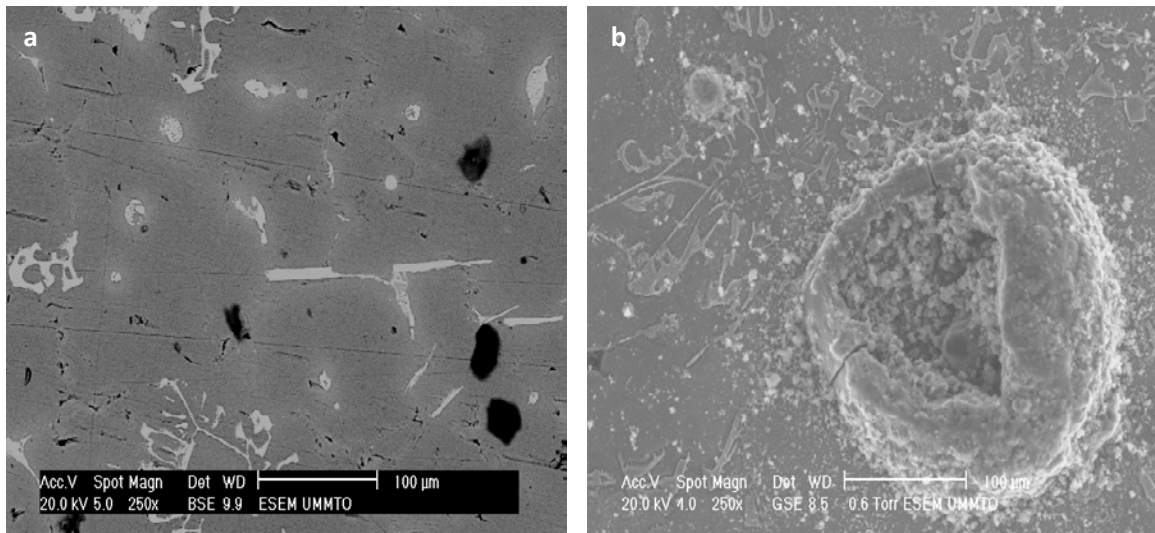


Figure III. 9 images MEB de l'alliage F (a : avant corrosion b : après corrosion)

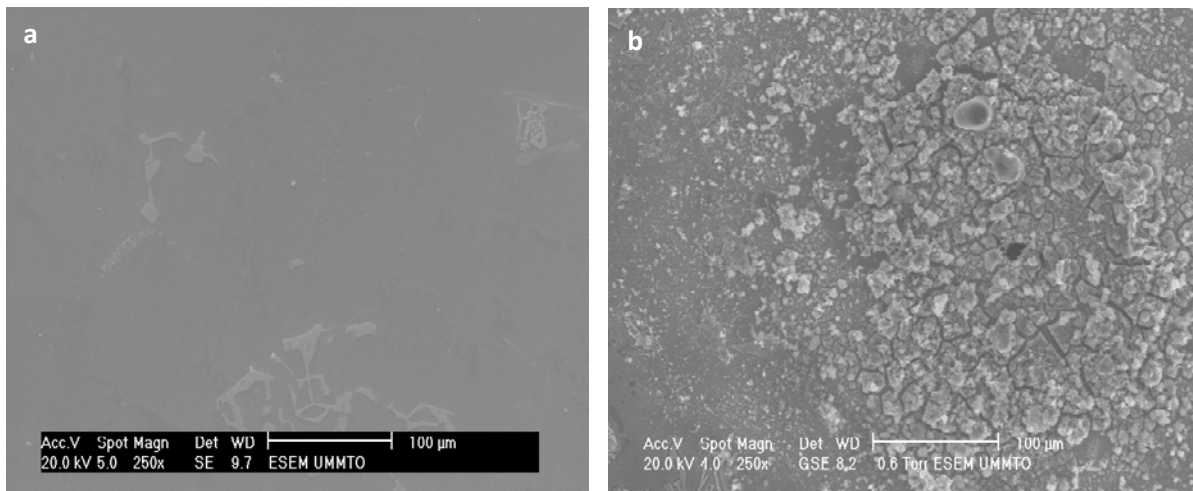


Figure III. 10 images MEB de l'alliage T (a : avant corrosion b : après corrosion)

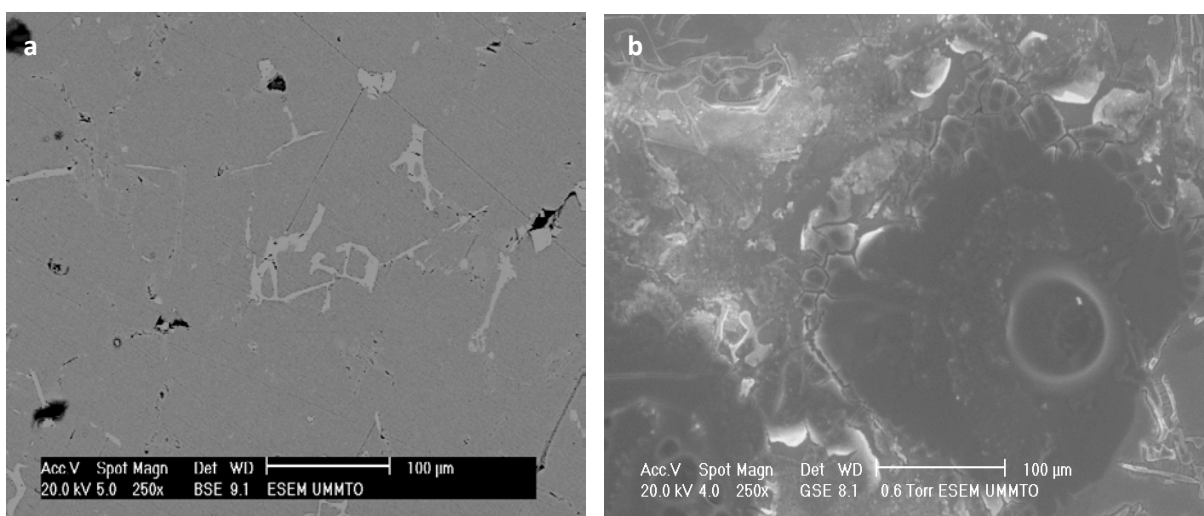


Figure III. 11 images MEB de l'alliage RV 170 (a : avant corrosion b : après corrosion)

La Figure III.12 présente les états de surface des alliages F, T et RV170. On observe un phénomène de corrosion localisée de type galvanique qui a pour origine des couplages entre la matrice et les particules présentes en surface

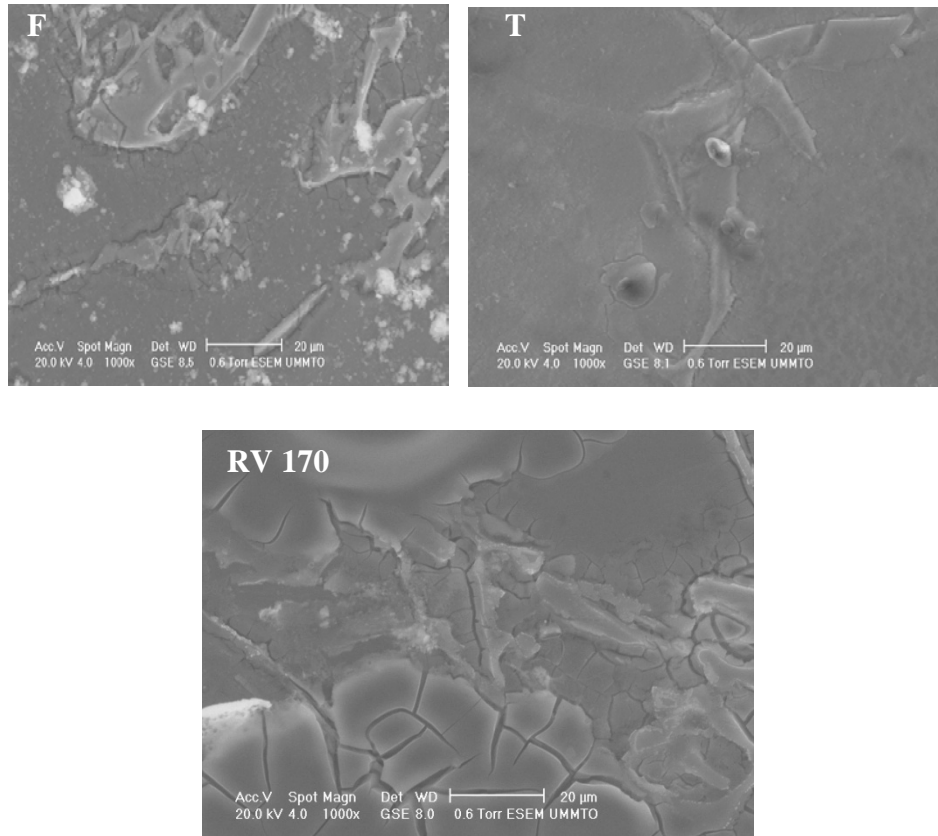


Figure III. 12 Images MEB avec une corrosion de type galvanique dans les alliages F, T et RV170

Une observation au microscope optique dans les mêmes conditions expérimentales, révèle une forte dissolution des précipités de secondes phases par rapport à la matrice. On remarque que le processus de corrosion démarre à l'interface matrice particules avant que ce dernier ne se généralise sur toute la surface après 24 heures d'immersion.

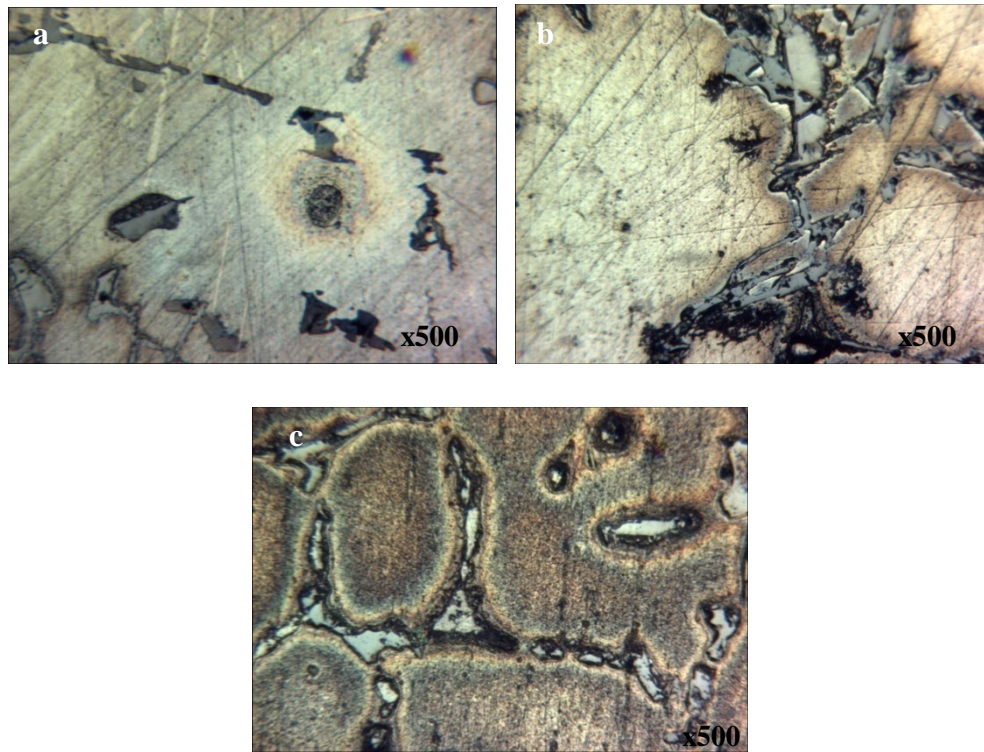


Figure III. 13 Images optiques de l'alliage F après différents temps d'immersion
a): 30 min ; b) : 1h ; c) :24 h)

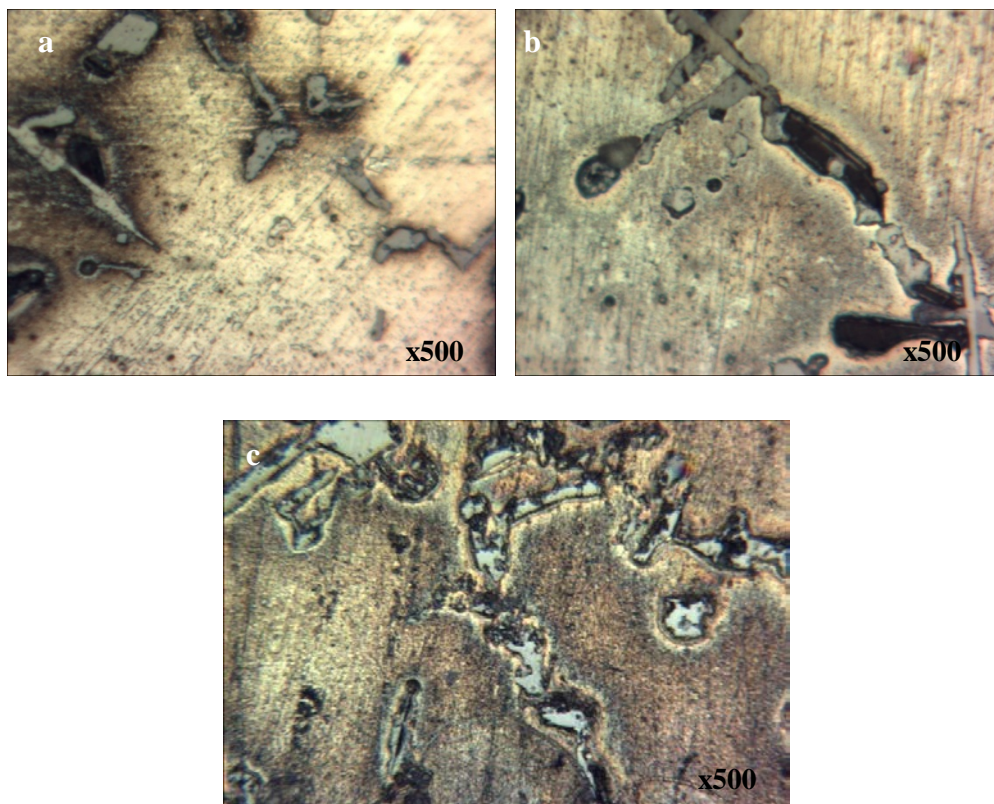


Figure III. 14 Images optiques de l'alliage T pour différents temps d'immersion
(a : 30 min ; b : 1h ; c :24 h

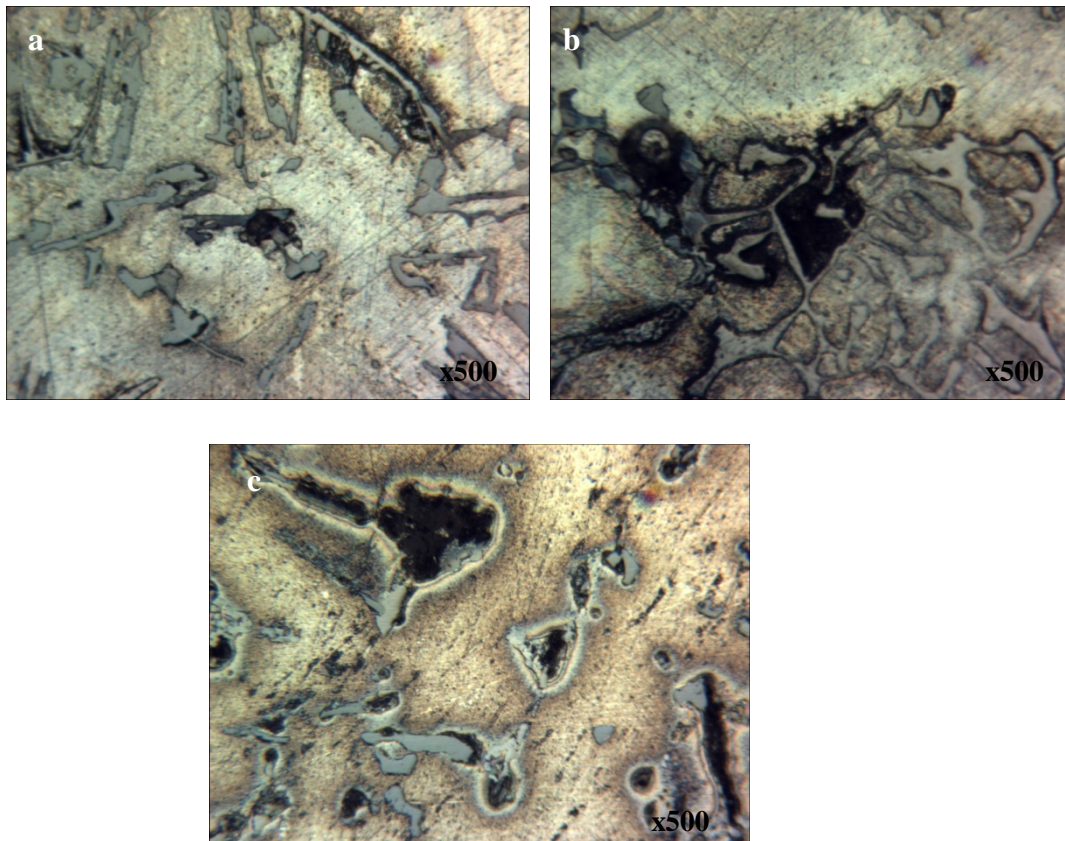


Figure III. 15 Images optiques de l'alliage RV 170 pour différents temps d'immersion
a) : 30 min ; b): 1h ; c) :24 h

III.2.3 Etude de la caractéristique courant-tension

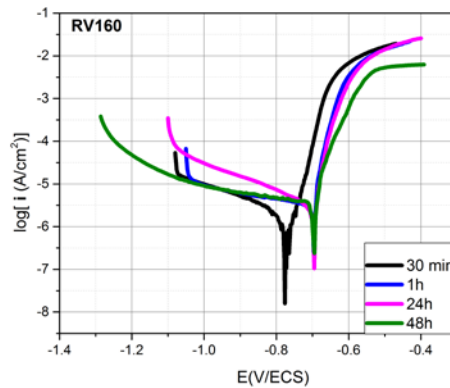
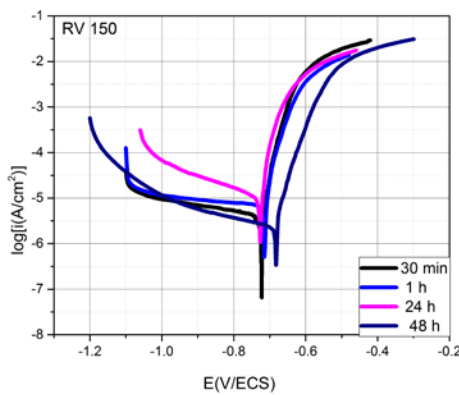
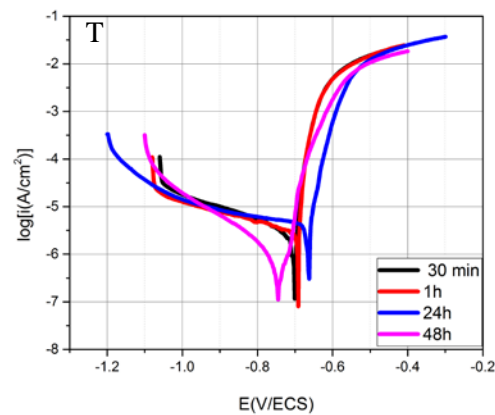
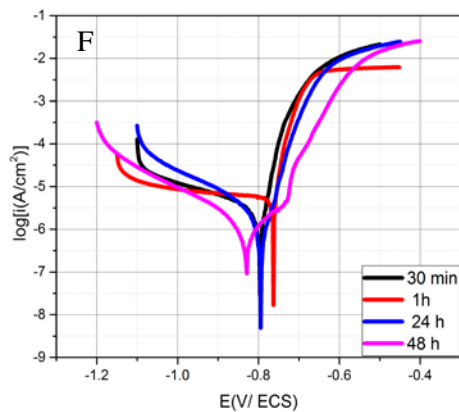
III.2.3.1 Influence du temps d'immersion

La Figure III.16 montre l'évolution de la caractéristique courant-tension (tracé de Tafel) des alliages élaborés lorsqu'ils sont en contact d'une solution de NaCl à 3% en poids. Les courbes de polarisation ont été enregistrées après différents temps d'immersion. Les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans le Tableau III.2.

Les portions cathodiques présentent un palier de courant cathodique, qui caractérise vraisemblablement une limitation de la réaction cathodique par la diffusion du dioxygène dissout. Ce palier n'est plus observé sur la courbe enregistrée après 24 heures ou 48 heures d'immersion dans certains cas. Pour les branches anodiques de ces courbes, on observe une augmentation brutale du courant anodique, pour les courbes enregistrées après 48 heures d'immersion. Elles se distinguent par la présence d'un palier de passivation. L'augmentation

rapide du courant observée après le palier indique la rupture de l'état passif. Autrement dit elle caractérise le potentiel de piqûration du matériau. On note par ailleurs que l'évolution du potentiel de corrosion déduite à partir de ces courbes va dans le même sens que celle du PCO déduite de l'étude en circuit ouvert présentée dans les paragraphes précédents.

Le courant de corrosion déduit à partir de ces courbes de polarisation (tracé de Tafel) indique une augmentation de ce dernier après une heure d'immersion avant de diminuer après 24 heures. Dans la majorité des cas, il atteint une valeur minimale après 48 heures d'immersion. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation d'une couche de produits de corrosion plus ou moins épaisse, peu conductrice en plus du processus de repassivation des piqûres initiées après la rupture de l'état passif évoqué ci-dessus. Ces hypothèses justifient l'augmentation de la résistance de polarisation (R_p).



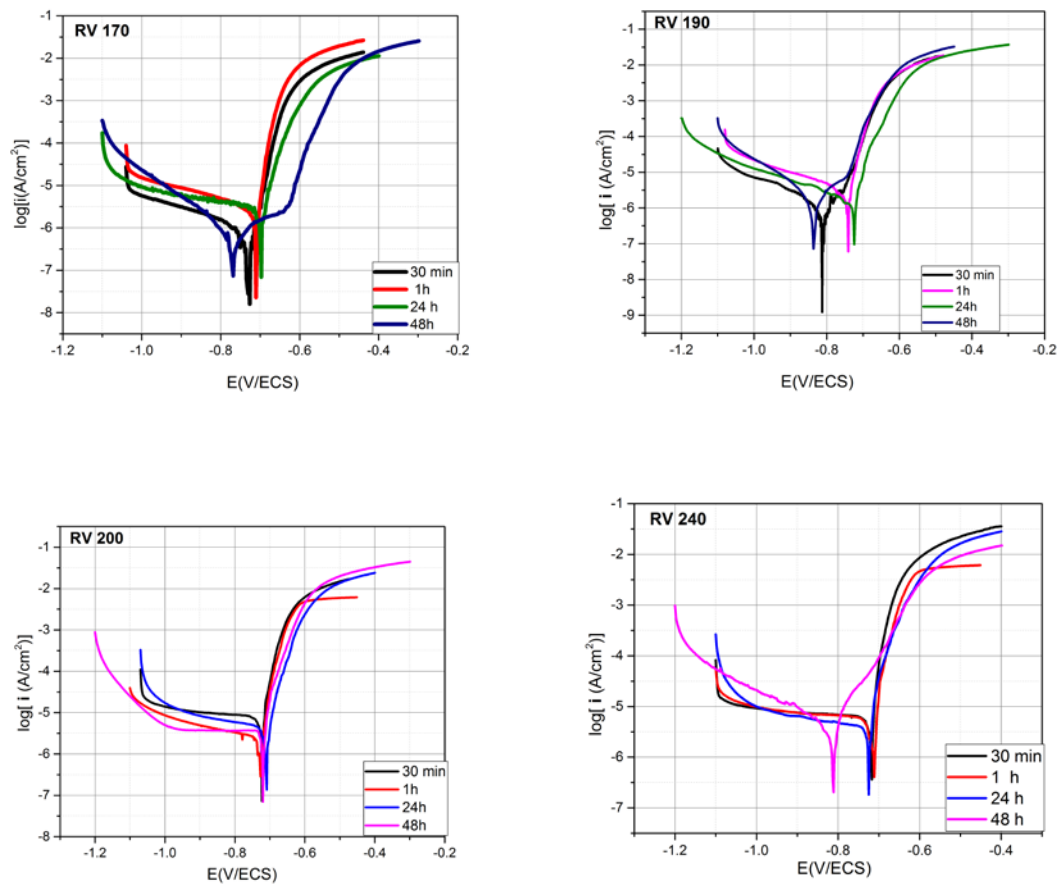


Figure III. 16 Courbes de polarisation des alliages d'aluminium pour différents temps d'immersion

Echantillon	Temps d'immersion	E_{cor} (mV/ ECS)	i_{cor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_c (mv/décad)	R_p $\Omega. cm^2$
F	30 min	-795	3.39	---	2486.91
	1 h	-763	5.5	---	1307.08
	24 h	-793	3.08	---	2202.84
	48 h	-832	1.72	-233	$5,88 \times 10^4$
T	30 min	-702	3.09	---	2320.82
	1 h	-691	3.13	---	2263.33
	24 h	-664	4.1	---	1186.15
	48 h	-744	1.23	-212	$7,48 \times 10^4$
RV 150	30 min	-725	4.75	---	1006.25
	1 h	-723	4.20	---	1657.08
	24 h	-727	3.68	---	3053.9
	48 h	-681	2.34	---	---
RV 160	30 min	-774	2.15	---	2612.42
	1 h	-695	3.22	---	2545.93
	24 h	-695	3.99	---	2495
	48 h	-697	3.62	---	---
RV 170	30 min	-726	1.2	---	4709.70
	1 h	-710	2.93	---	3732.88
	24 h	-698	2.84	---	3682.64
	48 h	-770	0.84	-158	8.12×10^4
RV 190	30 min	-810	1.76	---	4884.53
	1 h	-741	3.47	---	2145
	24 h	-723	1.8	---	4143
	48 h	-835	2.38	-162	$2,95 \times 10^4$
RV 200	30 min	-781	3.52	---	2623.68
	1 h	-723	4.08	---	1924.6
	24 h	-712	4.46	---	1178.86
	48 h	-721	3.7	---	---
RV 240	30 min	-732	4.9	---	1432.21
	1 h	-740	6.72	---	1188.9
	24 h	-724	4.00	---	1255.43
	48 h	-813	4.49	-269	$2,6 \times 10^4$

Tableau III.2 Paramètres cinétiques déduits à partir des courbes de polarisation des alliages d'aluminium pour différents temps d'immersion.

Ces observations montrent que le film passif formé après 48 heures d'immersion est plus résistant à la corrosion. Cette dernière est moyenne après 30 minutes et 24 heures d'immersion ; elle est faible après 1 heures d'immersion. Cela peut être dû au fait que la couche d'oxyde formée à l'air libre se dissout progressivement au contact de la solution corrosive. Une heure d'immersion n'est probablement pas suffisant pour la formation d'oxydes ou d'hydroxydes plus résistant tandis qu'après 24 heures, la dissociation

progressive des éléments d'addition et l'accumulation des produits de corrosion engendrent l'augmentation de la résistance du film passif. Par conséquent, on peut dire que la formation d'un film passif nécessite des temps plus importants ainsi le film devient plus résistant à la corrosion avec la prolongation du temps d'immersion.

III.2.3.2 Influence du traitement thermique

Il est clair que le traitement thermique d'un matériau peut influencer de manière non négligeable sur le comportement électrochimique de ce dernier en contact d'un environnement agressif. Pour le mettre en évidence dans le cas des alliages $Al - Si$, nous avons considéré deux temps d'immersion, 24 et 48 heures. Les Figure III.18 et III.19 présentent respectivement les courbes de polarisation (tracés de Tafel) enregistrées après 24 et 48 heures d'immersion ; les paramètres cinétiques déduits sont regroupés dans les Tableaux III.3 et III.4

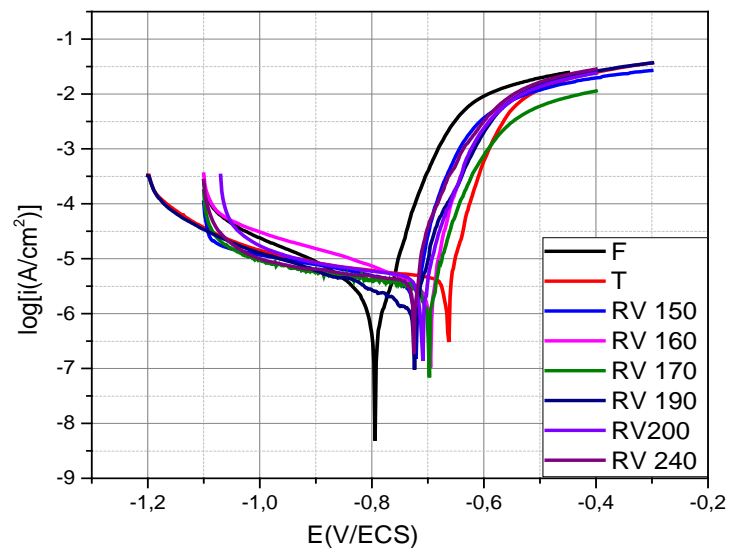


Figure III.18 Courbes de polarisation $E = f(\log i)$ enregistrées après 24 heures d'immersion dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids.

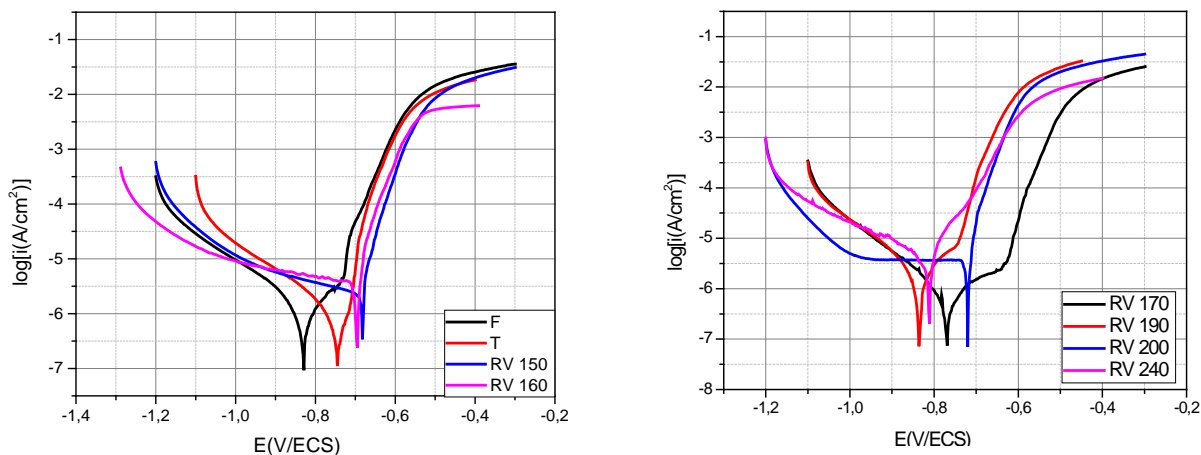


Figure III.19 Courbes de polarisation $E = f(\log i)$ enregistrées après 48 heures d’immersion dans une solution aérée de NaCl à 3% en poids

Echantillon	E_{cor} (mV/ ECS)	i_{cor} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p (Ωcm^2)
F	-793	3.08	2202.84
T	-664	4.1	1186.15
RV 150	-727	3.68	3053.9
RV 160	-695	3.99	2495
RV 170	-698	2.84	3682.64
RV 190	-723	1.8	4143
RV 200	-712	4.46	1178.86
RV 240	-724	4.00	1255.43

Tableau III.3 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation (Figure III.18)

Echantillon	E_{cor} (mV/ ECS)	i_{cor} ($\mu A cm^{-2}$)	b_c (mV/décade)	R_p ($\Omega . cm^2$)
F	-832	1.72	-233	$5,88 \times 10^4$
T	-744	1.23	-212	$7,48 \times 10^4$
RV 150	-681	2.34	----	-----
RV 160	-697	3.62	----	-----
RV 170	-770	0.84	-158	$8,12 \times 10^4$
RV 190	-835	2.38	-162	$2,95 \times 10^4$
RV 200	-721	3.7	----	-----
RV 240	-813	4.49	-269	$2,6 \times 10^4$

Tableau III.4 Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation (Figure III. III.19)

Les résultats expérimentaux révèlent qu'après immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids les échantillons ayant subi une trempe prennent des potentiels de corrosion plus nobles et une augmentation de la densité de courant de corrosion. En effet, après l'homogénéisation et la trempe, la densité des précipités diminue par conséquent la dégradation subie par le matériau est localisée sur des surfaces plus petites. Autrement dit, des densités de courants plus importantes. Les traitements de revenu se traduisent par une diminution du potentiel de corrosion (déplacement vers des valeurs plus négatives) par rapport à l'alliage trempé, accompagné d'une diminution du courant de corrosion à l'exception du revenu à 240 °C où on remarque une augmentation de ce dernier. En revanche, pour le brut de coulée, on note un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles accompagné d'une augmentation de la densité de courant sauf dans le cas des revenus à 190 °C et 170 °C où la densité de courant diminue. Cela est probablement dû à l'augmentation de la densité et la taille des précipités de secondes phases.

Pour un temps d'immersion de 48 heures, les alliages conservent pratiquement le même comportement thermodynamique qu'avant. Le brut de coulée et les revenus à 170 et 190 °C se caractérisent par une zone de passivation, synonyme d'une repassivation des piqûres initialement formées. Ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance de polarisation de ces derniers.

III.2.4 Etude par impédance électrochimique

Les spectres d'impédance après 24 et 48 heures d'immersion (Figure III.20), révèlent l'existence de deux boucles capacitives. Une boucle, hautes fréquences, qui caractérise un processus de transfert de charge, et l'autre, aux basses fréquences attribuée au phénomène de diffusion. Les spectres d'impédance pour les échantillons ayant subi des revenus à 150 et 240 °C et pour un temps d'immersion de 24 heures, présentent une boucle inductive aux basses fréquences qui peut correspondre à un phénomène d'adsorption. Les paramètres cinétiques calculés à partir de ces diagrammes sont regroupés dans le Tableau III.5.

Après 48 h d'immersion l'augmentation du diamètre des boucles est due à l'augmentation de la résistance des films d'oxyde résultants probablement de la repassivation des piqûres.

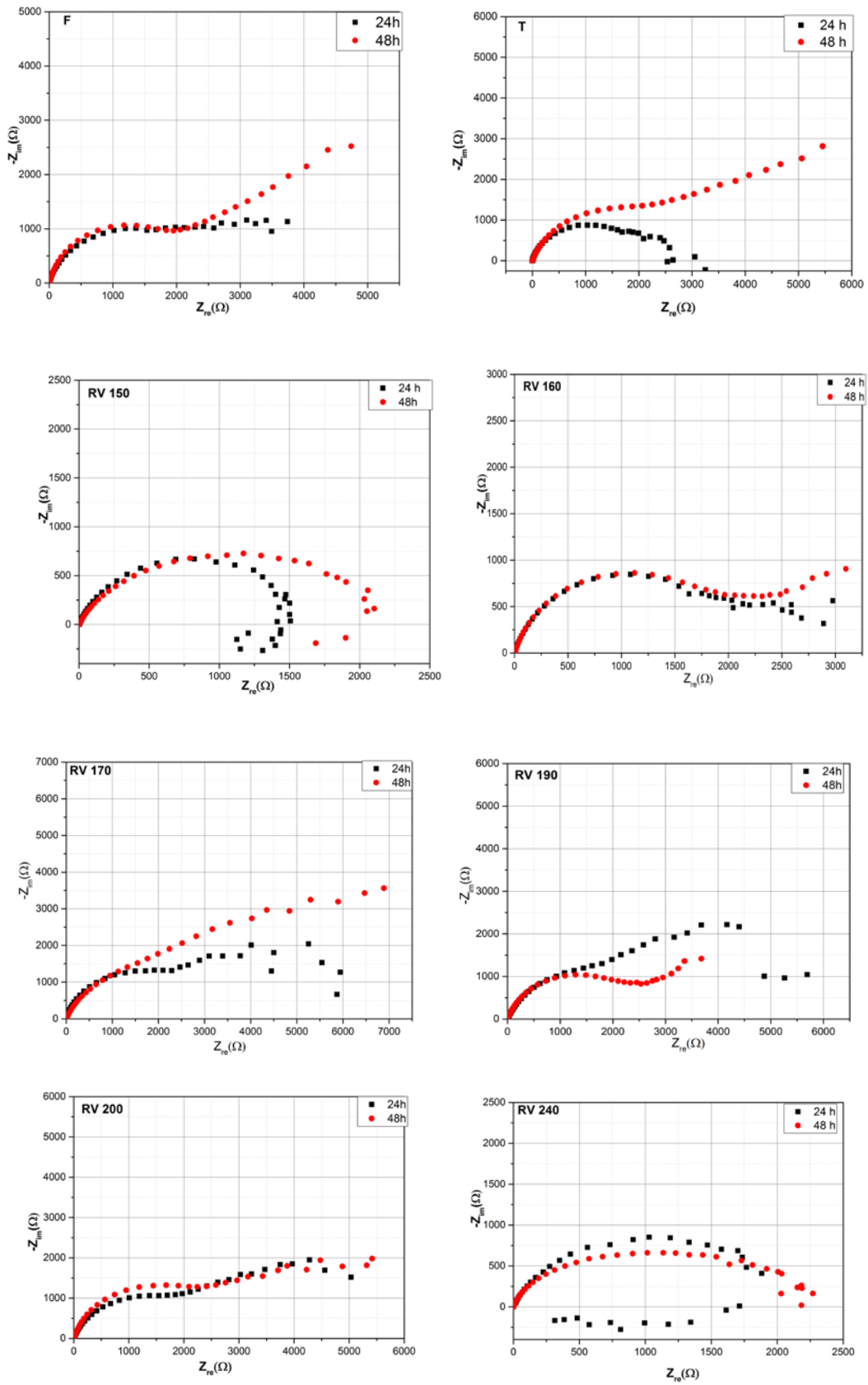


Figure III.20 Diagrammes d'impédance enregistrés pour différent temps d'immersion

Echantillon	Temps (h)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)
<i>F</i>	24	10.44	1724	8.21
	48	15.07	1886.11	7.51
<i>T</i>	24	10.06	1488.31	5.95
	48	11.18	2017	7.02
<i>RV 150</i>	24	10.98	1417.02	4.95
	48	21.77	2083.4	10.8
<i>RV 160</i>	24	9.75	1627	4.3
	48	8.56	1725.44	6.49
<i>RV 170</i>	24	10.78	2850.59	3.93
	48	11.45	4792.42	3.73
<i>RV 190</i>	24	10.65	2065.4	5.42
	48	10.56	2051.8	6.9
<i>RV 200</i>	24	12.77	2068.22	6.8
	48	36.91	2514.72	11.32
<i>RV 240</i>	24	13.07	1949.9	5.8
	48	19.12	1952.4	5.7

Tableau III.5 Paramètres cinétiques déduits des diagrammes d'impédances de la Figure III.20

L'étude par SIE montre donc la même tendance que celle obtenue par les techniques électrochimiques stationnaires. En effet, le traitement d'homogénéisation et la trempe se traduisent par une dégradation rapide de l'alliage, tandis que le traitement de revenu se traduit par une amélioration de la tenue à la corrosion jusqu'à atteindre un seuil de température de 170°C, au-delà, la dégradation devient de plus en plus importante.

CONCLUSION GENERAL

Ce mémoire se veut une étude préliminaire pour faire une corrélation entre le traitement thermique subi par un matériau et son comportement électrochimique lorsqu'il est en contact d'un environnement corrosif. Pour suivre le comportement vis-à-vis de la corrosion des échantillons traités thermiquement, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques appuyées par des observations optiques. Grâce à ces méthodes, nous avons tenté de donner un aperçu sur les différentes réponses des matériaux traités vis-à-vis d'une solution agressive de *NaCl* 3%.

La synthèse et l'analyse des résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les alliages présentent une structure lamellaire dont les grains des phases secondaires ont une forme et une dispersion aléatoires. Leur taille, et leur densité diminuent après le traitement d'homogénéisation suivi d'une trempe. Après un vieillissement et un traitement de revenu, la taille et la densité des ces grains augmentent suivant la température de revenu jusqu'à une température de 170°C, au delà de cette température les grains deviennent de plus en plus petits.
- L'évolution temporelle du PCO des alliages, dans une solution de *NaCl* à 3% en poids pendant 24 heures, montre qu'ils adoptent un comportement passif. L'homogénéisation et la trempe se traduisent par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus noble, et le traitement de revenu fait déplacer le potentiel à des valeurs comprises entre le potentiel de corrosion du brut de coulée et l'échantillon ayant subi une trempe.
- L'observation au microscope optique a montré une forte dissolution des précipités de secondes phases par rapport à la matrice, ce qui signifie que ces précipités sont de nature anodique. Nous avons aussi remarqué que le processus de corrosion se généralise après 24 heures d'immersion.
- Les résultats obtenus, révèlent que l'évolution des propriétés électrochimiques des alliages étudiés, est considérablement liée à la microstructure contrôlée par le cycle thermique du matériau. Le traitement d'homogénéisation et la trempe se traduisent par une dégradation rapide de l'alliage tandis que le traitement de revenu se traduit par une amélioration de la tenu à la corrosion jusqu'à atteindre un seuil à une température de 170°C, au-delà de cette température la dégradation est de plus en plus importante.

En perspective, il serait intéressant de compléter ce travail, par des études sur l'évolution des propriétés mécaniques, et sur la composition chimique de différents précipités formés lors des traitements thermiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Vargel. Corrosion of aluminium. Paris / Elsevier Ltd.1999. 19-29
- [2] E. George, D. Scott Mac Kenzie, Handbook of Aluminum, Volume 1 Physical Metallurgy and Processes. N.Y / MARCEL DEKKER, INC. 2003. 68-76
- [3] M. Dupeux Aide-mémoire science des matériaux, 2^{ème} éd. Paris /DUNOD. 2004. 216
- [4] B. Barlas « Etude du comportement et de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium de fonderie » Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. France.
- [5] S. Magnus, K. Marthinsen, I. Westermann, K. Pedersen, J. Røyset, C. Marioara. The effect of alloying elements on the ductility of Al-Mg-Si alloys, Mater. Sci. Eng., A.2017
- [6] A. Thirugnanam, K. Sukumaran, U.T.S. Pillai, K. Raghukandan, B.C. Pai, Effect of Mg on the fracture characteristics of cast Al-7Si-Mg alloys, Mater. Sci. Eng., A. 446 (2007) 405-414
- [7] Zazi Nacer, Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium-Magnésium, thèse de doctorat, UMMTO 2011
- [8] F. Ropital Corrosion et dégradation des matériaux métalliques, 1^{ème} éd. Paris/ DUNOD. 2009
- [9] S. Zhu, J.Yao, L. Sweet, M.Easton, J.Taylor, P. Robinson, and N. Parson, Influences of Nickel and Vanadium Impurities on Microstructure of Aluminum Alloys, JOM, 65 (2013) 584-592
- [10] T. Desaki, Y. Goto, S. Kamiya, Development of the aluminum alloy bearing with higher wear resistance, JSAE Review. 21 (2000) 321-325
- [11] Hakem Ahmed, Effet du mode d'élaboration et de maturation sur les propriétés mécaniques et la microstructure des alliages de fonderie Al-Si, thèse de doctorat, UMMTO 2014
- [12] MC. Reboul, TJ. Warner, H. Mayet, and B. Baroux, A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys, Corros. Rev., 15 (1997) 471
- [13] N. Birbilis, B.Hinton, corrosion and corrosion protection of aluminium/ Fundamentals of aluminium metallurgy. ed. / Roger N Lumley. UK : Woodhead Publishing Limited, 2011. p. 574 – 604
- [14] N. Birbilis and R. G. Buchheit, Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B140-B151
- [15] R. G. Buchheit, A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 3995
- [16] J. Li, Z. Ziqiao, J.Na, T.Chengyu Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing S (Al₂CuMg) and θ' (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1, Mater. Chem. Phys., 91 (2005) 325–329

- [17] B Mazurkiwicz, A Piotrowski, The electrochemical behavior of Al-Cu intermetallic compound, *Corros. Sci.* 1983
- [18] K. Ogle, M. Serdechnova, M. Mokaddem, P. Volovitch, The cathodic dissolution of Al, Al₂Cu, and Al alloys, *Electrochim. Acta.* 56, (2011) 1711–1718
- [19] Robert P. Wei, Chi-Min Liao, and Ming Gao, A Transmission Electron Microscopy Study of Constituent- Particle-Induced Corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 Aluminum Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 29 (1998) 1157-1159
- [20] N. Birbilis , M.K. Cavanaugh, R.G. Buchheit, Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy , *Corros. Sci.* 48 (2006) 4202- 4215
- [21] A. Aballe ,M. Bethencourt , F.J. Botana , M.J. Cano , M. Marcos. Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions, *Corros. Sci.* 45 (2003) 161-180
- [22] 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.* 153 (2008) 117-125
- [23] M.Shao, Y.Fu, R. Hu, C. Lin , A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, *Mater. Sci. Eng. A*, 344 (2003) 323-327
- [24] 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.* 146 (1999) 4424-4428