



**HAL**  
open science

# Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés

Joffrey Tardelli

► **To cite this version:**

Joffrey Tardelli. Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0082 . tel-01749241

**HAL Id: tel-01749241**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749241>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'université de Lorraine, Nancy**  
en Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Joffrey TARDELLI**

# ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES PHASES INTERMETALLIQUES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM 2214-T6 ET 7050-T74 : APPROCHE MULTI- ECHELLE DE MATERIAUX POLYPHASES

Soutenue publiquement le 28 août 2012

### Membres du Jury :

Rapporteurs : Mme. Nadine PEBERE, Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse  
M. Jean-Yves HIHN, Professeur, Université de Franche-Comté - Besançon

Examineurs : Mme. Clotilde BOULANGER, Professeur, Université de Lorraine  
M. Kevin OGLE, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
M. Stéphane MATHIEU, Maître de Conférences, Université de Lorraine  
Mme. Myriam AUGROS, Ingénieur de Recherche, Messier-Bugatti-Dowty  
M. Emmanuel ROCCA, Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine

Institut Jean Lamour – UMR 7198  
Département 2 : Chimie et Physique des Solides et des Surfaces  
Equipe 206: Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux  
Faculté des Sciences et Technologies



## Remerciements

Ce présent travail, réalisé en collaboration avec Messier Bugatti, a été mené à l'institut Jean Lamour de l'université de Lorraine (UMR 7198), au sein du groupe Thermodynamique et Corrosion.

Mes premiers remerciements s'adressent naturellement à Monsieur Michel VILASI pour m'avoir accueilli dans son équipe.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Monsieur Emmanuel ROCCA pour sa disponibilité, ses compétences ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoigné tout au long de ces années de recherche. Nos nombreuses discussions scientifiques ont été pour moi de véritables moments de plaisir qui m'accompagneront dans ma vie future.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Stéphane MATHIEU pour ses précieux conseils, son soutien scientifique ainsi que pour sa disponibilité.

Je suis également très sensible de l'attention portée à cette thèse par la Société Messier Bugatti. Dans ce cadre, je tiens à remercier particulièrement Madame Myriam AUGROS, Ingénieur de recherche, et Madame Valérie LAGET, Directeur du service R&D. Elles ont su me faire profiter de leurs compétences et expériences industrielles.

Je remercie chaleureusement Madame Clotilde BOULANGER, Professeur à l'université de Lorraine, pour avoir présidé le jury lors de ma soutenance ainsi que pour son rôle majeur lors de mon cursus universitaire.

Je voudrais également remercier Madame Nadine PEBERE, Directeur de Recherche CNRS CIRIMAT à Toulouse et Monsieur Jean-Yves HIHN, Professeur à l'université de Franche-Comté - Besançon, pour avoir analysé ce travail et avoir accepté d'en être les rapporteurs.

J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur Kévin OGLE, Professeur à l'école nationale supérieure de chimie de Paris, pour avoir participé à ce jury en tant qu'examinateur et pour son aide lors de ces travaux.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les collègues et amis du laboratoire que je souhaiterais associer à la réussite de ces travaux et qui ont fait de ces années un véritable bonheur.

Un petit mot plus particulièrement à mon collègue de bureau mais aussi et surtout mon ami Grégory pour tous les moments partagés et grâce à qui ces années de thèse se sont déroulées dans la bonne humeur.

Enfin, je terminerai en remerciant ma femme qui m'a soutenu et supporté durant toutes ces années. Je ne pourrais jamais la remercier assez, tant sa présence m'a été indispensable, mais je voudrais qu'elle sache que cette thèse est un peu la sienne. Je remercie également mes parents qui m'ont laissé mener librement mes études et qui ont toujours cru en moi. Je souhaite dédier ces travaux à mon père, parti bien trop tôt.

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
1) Généralités sur l'aluminium.....	5
2) Les alliages d'aluminium.....	6
2.1) Classification des alliages d'aluminium.....	6
2.2) Microstructure des alliages 2XXX et 7XXX.....	7
3) Corrosion des alliages d'aluminium 2XXX et 7XXX.....	12
3.1) Corrosion par piqûre.....	13
3.2) Corrosion intergranulaire.....	17
4) Comportement électrochimique de quelques phases intermétalliques.....	18
4.1) Phase $Al_2Cu$ .....	18
4.2) Phase $Al_7Cu_2Fe$ .....	19
4.3) Phase $Al_2CuMg$ .....	20
4.4) Phase $MgZn_2$ .....	21
5) Traitement de surface appliqué à l'aluminium et ses alliages.....	22
5.1) Dégraissage/décapage de l'aluminium et ses alliages.....	22
5.2) Anodisation.....	25
5.3) Procédé de « colmatage » des couches anodisées.....	32
6) Bilan de l'étude bibliographique.....	35
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>47</b>
1) Matériaux utilisés.....	47
2) Techniques de caractérisation.....	48
2.1) Microstructure.....	48
2.1.1) Microscopie optique.....	48
2.1.2) Microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
2.2) Composition.....	49
2.2.1) Microsonde de Castaing.....	49
2.2.2) Diffraction des rayons X.....	50
2.2.3) Spectroscopie de photoélectrons X.....	52
2.2.4) Analyse thermique différentielle (ATD).....	54
3) Techniques d'élaboration des matériaux.....	55
3.1) Four à induction haute fréquence.....	55
3.2) Four vertical à résistances électriques.....	56
4) Techniques de caractérisation électrochimique.....	58
4.1) Description de la cellule électrochimique et des potentiostats.....	58
4.2) Techniques quasi-stationnaires.....	59
4.3) Technique non stationnaire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
4.5) Spectro-électrochimie d'émission atomique (AESEC).....	63
5) Pilote d'anodisation.....	65
6) Enceinte climatique de brouillard salin.....	67
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>69</b>

<b>Chapitre III : Etude microstructurale des alliages 2214 T6 et 7050 T74 et élaboration des principales phases intermétalliques .....</b>	<b>71</b>
1) Caractérisation microstructurale des alliages 2214 T6 et 7050 T74 .....	71
1.1) Alliage 2214 T6 .....	71
1.1.1) Particules intermétalliques « grossières » .....	71
1.1.1) Précipités durcissants .....	74
1.2) Alliage 7050 T74 .....	77
1.2.1) Particules intermétalliques « grossières » .....	77
1.2.2) Précipités durcissants .....	79
1.3) Bilan .....	81
2) Conséquence de la présence des particules intermétalliques sur les couches formées lors de l'anodisation .....	83
2.1) Influence des particules intermétalliques « grossières » .....	83
2.2) Influence de la microstructure de l'alliage sur la morphologie de la couche d'oxyde .....	84
2.3) Influence sur le développement des piqûres .....	86
3) Elaboration des principales phases intermétalliques des alliages 2214-T6 et 7050-T74. ....	87
3.1) Elaboration de la phase $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu .....	87
3.2) Elaboration de la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si .....	89
3.3) Elaboration de la phase $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe .....	93
3.4) Elaboration de la phase Al <sub>2</sub> CuMg .....	97
3.5) Elaboration de la phase $\eta$ -MgZn <sub>2</sub> .....	99
4) Bilan du chapitre .....	101
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>103</b>

<b>Chapitre IV : Comportement électrochimique des phases intermétalliques au potentiel de corrosion .....</b>	<b>107</b>
1) Comportement électrochimique des phases intermétalliques riche en cuivre au potentiel de corrosion .....	107
1.1) Phase Al <sub>2</sub> Cu .....	107
1.1.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l .....	107
1.1.2) Etude en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l .....	111
1.2) Phases Al <sub>2</sub> CuMg et Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe .....	115
1.2.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l .....	115
1.2.2) Etude en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l .....	120
1.3) Bilan .....	126
2) Comportement électrochimique des phases AlCuFeMnSi et MgZn <sub>2</sub> au potentiel de corrosion .....	128
2.1) Phase AlCuFeMnSi (alliage 2214) .....	128
2.1.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l .....	128
2.1.2) Etude en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l .....	133
2.2) Phase MgZn <sub>2</sub> (alliage 7050) .....	137
2.2.1) Milieu NaCl 35g/l .....	137
2.2.2) Etude en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l .....	141
3) Bilan du chapitre : conséquences sur les alliages 2214 et 7050 .....	144
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>147</b>



**Chapitre V : Comportement des phases intermétalliques synthétisées et des alliages 2214 et 7050 sous polarisation dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l..... 149**

- 1) Comportement des phases intermétalliques dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200g/l à haut potentiel ..... 149
- 1.1) Cas des phases intermétalliques riches en cuivre : Al<sub>2</sub>Cu, A<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg.... 149
- 1.2) Cas de la phase AlCuFeMnSi ..... 155
- 1.3) Cas de la phase MgZn<sub>2</sub> ..... 165
- 2) Comportement des alliages 2214 et 7050 sous polarisation dans l'acide sulfurique : étude in-situ par spectro-électrochimie (AESEC)..... 171
- 2.1) Cas de l'alliage 2214..... 171
- 2.2) Cas de l'alliage 7050..... 176
- 2.3) Bilan – Comparaison des deux alliages en anodisation ..... 180
- 3) Bilan du chapitre ..... 181

**Références bibliographiques ..... 183**

**Chapitre VI : Traitement de surface des alliages 2214 et 7050 avant anodisation – effets sur la résistance à la corrosion ..... 185**

- 1) Etude du décapage chimique ..... 185
- 1.1) Solutions commerciales ..... 185
- 1.2) Décapage de l'alliage 2214 ..... 186
- 1.2.1) Solutions de décapage base H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Novaclean Al85 et Isoprep 161) ..... 186
- 1.2.2) Solution de décapage base H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> (Socosurf A1858+A1806) ..... 192
- 1.2.3) Solution de décapage base H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF (Ardrox 295GD) ..... 195
- 1.3) Décapage de l'alliage 7050 ..... 198
- 1.3.1) Solutions de décapage base H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Al85 et Isoprep 161) ..... 198
- 1.3.2) Solution de décapage base H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> (Socosurf A1806+A1856) ..... 203
- 1.3.3) Solution de décapage base H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HF (Ardrox 295GD) ..... 205
- 1.4) Influence du décapage chimique sur la corrosion des alliages anodisés/colmatés ... 208
- 2) Bilan du chapitre ..... 210

**Références bibliographiques ..... 213**

**Conclusions générales et perspectives ..... 215**



## **Introduction**

L'emploi de l'aluminium et de ses alliages est largement répandu dans l'industrie et notamment dans le secteur aéronautique. Dans l'optique d'assurer une durée de vie des pièces suffisante pour répondre au cahier des charges, un traitement de surface est souvent nécessaire. Pour permettre la formation et la croissance d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du matériau, une étape « d'oxydation anodique » plus communément appelé « anodisation » est réalisée. Celle-ci est généralement précédée par un traitement de décapage/dégraissage et suivie par une étape de colmatage visant à améliorer la résistance à la corrosion de la couche d'oxyde par colmatage de la porosité.

Néanmoins, les nouvelles directives environnementales (REACH) obligent les industriels à revoir leurs procédés dans le but de limiter ou de supprimer à long terme (horizon 2018) certains produits tels que le chrome hexavalent, les sels de nickel ou d'autres métaux lourds.

Dans la pratique industrielle, l'anodisation des alliages d'aluminium se déroule en trois étapes : un décapage/dégraissage dans une solution commerciale à base d'acide phosphorique (Henkel Novaclean Al85), suivi d'une anodisation sulfurique (OAS) puis d'un colmatage à base d'acétate de nickel (Henkel Anoseal 1000). La société Messier-Bugatti, spécialisée dans la production de roues d'avions utilise actuellement ce type de protocole pour ses alliages des séries 2XXX et 7XXX. Si la résistance à la corrosion des alliages très faiblement alliés comme la nuance 1050 est satisfaisante à l'issue de ce type de procédé, il n'en va pas de même pour les alliages d'aluminium à hautes propriétés mécaniques des séries 2XXX et 7XXX. En effet, des projets précédents ont pu montrer que la présence de phases intermétalliques dans la microstructure de ces alliages entraîne une multitude de défauts dans les protections de surface, ce qui rend très complexe la fonctionnalisation de surface de ces alliages.

Ces travaux concernent donc l'étude du comportement chimique et électrochimique de ces matériaux métalliques polyphasés, dans le but d'améliorer les protections anticorrosion de ce type d'alliages. La méthodologie utilisée consistera à synthétiser des phases intermétalliques pures pour acquérir les données nécessaires pour décrire leur comportement.

Ce projet de recherche a été réalisé dans le cadre du projet MODELIA (MatetPro) financé par l'Agence Nationale de la Recherche en collaboration avec le LPCS UMR 7075 de l'ENSCP – Paris, Messier-Bugatti (SAFRAN) et le GIE Harmony.

Ce mémoire s'articulera autour de six chapitres. La première partie dressera un état des connaissances bibliographiques. Celle-ci comprendra notamment quelques généralités sur l'aluminium et ses alliages mais mettra également en évidence les connaissances actuelles sur la microstructure de ces matériaux. Puis, après avoir présenté les principaux modes de corrosion des alliages 2XXX et 7XXX et précisé les informations liées aux comportements électrochimiques des différentes phases intermétalliques présentes dans ce type d'alliages, nous ferons un état des lieux des principaux traitements de décapage, d'anodisation et de colmatage.

La seconde partie détaillera les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ces travaux. Après avoir présenté les matériaux utilisés, nous expliciterons l'intérêt des techniques de caractérisation ainsi que des méthodes électrochimiques. Enfin, nous présenterons le pilote d'anodisation et les tests de corrosion en enceinte climatique de brouillard salin disponibles au laboratoire.

Le chapitre trois sera consacré à l'étude microstructurale des alliages 7050 et 2214 visant à identifier les phases intermétalliques présentes dans ces alliages ainsi qu'à évaluer leurs influences sur les couches d'oxyde formées lors de l'anodisation. La suite de ce chapitre sera dédiée à l'élaboration des composés intermétalliques purs identifiés précédemment pour obtenir des échantillons massifs exploitables pour l'étude électrochimique. Nous discuterons des protocoles expérimentaux tout en nous appuyant sur les diagrammes de phases disponibles dans la littérature.

Le chapitre quatre détaillera le comportement électrochimique des phases intermétalliques au voisinage du potentiel de corrosion en milieu chlorure de sodium et en milieu acide sulfurique, alors que le chapitre cinq sera consacré à l'étude à haut potentiel des phases intermétalliques et des alliages dans l'électrolyte d'anodisation. Les mesures électrochimiques seront associées à la caractérisation des différentes couches de corrosion formées afin de proposer un mécanisme de corrosion pour chacune des phases. A partir de ces mécanismes, il

sera possible d'éclaircir les phénomènes de corrosion des alliages 2214 et 7050 dans les deux milieux étudiés.

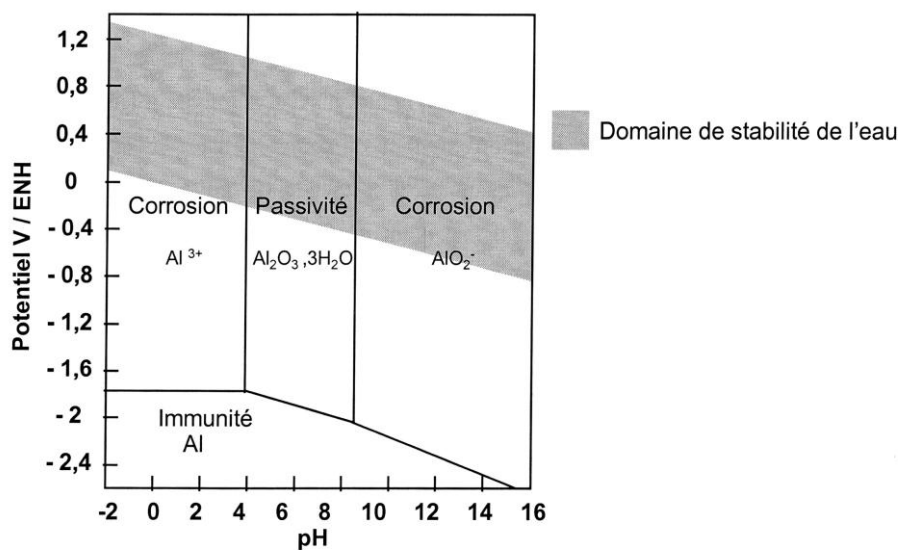
Enfin, le sixième et dernier chapitre est consacré à l'application industrielle des résultats et notamment au développement de traitements de surface spécifiques à ces matériaux. L'objectif pratique est d'atteindre les 1000 heures de tenue en brouillard salin en termes de propriétés anticorrosion. Pour des raisons de confidentialité, seuls les différents essais de décapage chimique réalisés sur les alliages et les phases intermétalliques synthétisées seront exposés. Pour vérifier l'impact du décapage sur la résistance à la corrosion des alliages, une étude électrochimique par impédance sera menée et corrélée à des essais en enceinte climatique.



## Chapitre I : Etude bibliographique

### 1) Généralités sur l'aluminium

La découverte de l'aluminium remonte à 1825. Il s'agit de l'élément métallique le plus abondant sur terre. La production annuelle mondiale d'aluminium est de l'ordre de 25 millions de tonnes, ce qui le place en première position des métaux non ferreux. La caractéristique principale de l'aluminium est sa légèreté (masse volumique de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) ce qui rend ce matériau très apprécié des industries automobile et aéronautique. Par ailleurs, sa conductivité, électrique et thermique, est très intéressante puisque elle est environ égale à 60% de celle du cuivre [1,2,3]. De plus, à l'heure où les critères écologiques deviennent de plus en plus importants, il s'avère que l'aluminium est facilement recyclable, à près de 85% actuellement. Enfin, l'aluminium possède une résistance élevée à la corrosion entre pH 4 et 9, domaine de pH correspondant à un environnement atmosphérique (cf diagramme de Pourbaix de la Figure 1 [4]).



**Figure 1 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau à 25°C [4]**

Pour des pH acides, l'aluminium s'oxyde pour former l'espèce ionique  $\text{Al}^{3+}$ . Pour des pH alcalins supérieurs à 9, l'aluminium au contact de l'eau s'oxyde pour former l'ion aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ou  $\text{AlO}_2^-$  et de l'hydrogène (domaine de corrosion). Pour un domaine de pH compris entre 4 et 9, l'aluminium en milieu aqueux se recouvre d'un film plus ou moins passif d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . La stabilité de ce film est relativement faible, mais il est possible par

vieillessement de favoriser la formation successive de boehmite  $AlOOH, xH_2O$ , puis de bayérite  $Al(OH)_3$  (ou noté  $Al_2O_3,3H_2O$  de structure cristalline hexagonale) et enfin d'hydrargillite également trihydratée (structure monoclinique) [5]. Les films de passivité ainsi développés sont de plus en plus stables et donc de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques, ce qui confère à l'aluminium des vertus intéressantes contre la corrosion. Cependant, les propriétés mécaniques de l'aluminium sont faibles comme le montre le Tableau 1, ce qui limite l'usage de l'aluminium pur dans l'industrie [6].

Pureté (%)	Limite d'élasticité $Re_{0,2\%}$ (Mpa)	Limite à la rupture $Rm$ (Mpa)	Dureté Brinell
99,99	10	45	12-16
99,8	20	60	19
99,6	30	70	18-25

**Tableau 1 : Propriétés mécaniques de l'aluminium à température ambiante**

L'addition d'autres métaux pour former des alliages permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et permet l'utilisation de ces alliages en tant que matériaux de structure [2,7,8].

Toutefois, ces modifications apportées à la composition chimique s'effectue souvent au détriment de leur résistance à la corrosion. Il est alors indispensable d'adopter un compromis entre les différentes propriétés recherchées.

## 2) Les alliages d'aluminium

### 2.1) Classification des alliages d'aluminium

La désignation des alliages d'aluminium sont régies par un institut américain, the American National Standards Institute (ANSI) [9,10,11]. Les alliages d'aluminium sont classés selon un nombre composé de 4 chiffres. Le premier chiffre indique la série de l'alliage propre à l'élément d'addition majoritaire (Tableau 2). Il est à noter que la nomenclature adoptée pour la famille 1XXX (aluminium seul) diffère de celle des alliages et a pour principal but de renseigner sur la pureté de l'aluminium. Dans les familles 2 à 8, le 2<sup>ème</sup> chiffre de la nomenclature est réservé aux modifications successives de la composition chimique de l'alliage permettant d'améliorer certaines propriétés. Par exemple, la composition de l'alliage



2024 a été enregistrée en 1954, l'alliage modifié 2124 breveté en 1970, l'alliage 2224 en 1978 et ainsi de suite, chaque modification restant dans les limites permises par la norme. Enfin, les deux derniers chiffres permettent d'identifier l'alliage au sein de la série.

Série d'alliages	Eléments d'alliages principaux	Domaine de composition (% massique)
1XXX	—	Al > 99%
2XXX	Cuivre	2-6
3XXX	Manganèse	0,5-1,5
4XXX	Silicium	0,8-1,7
5XXX	Magnésium	0,5-5
6XXX	Magnésium + Silicium	Mg : 0,2 – 1,5 Si : 0,2 – 1,5
7XXX	Zinc + Magnésium	Zn : 5 – 7 Mg : 1 - 2
8XXX	Silicium + Fer	Si : 0,3 – 1 Fe : 0,6 - 2

**Tableau 2 : Principaux éléments d'alliages en fonction de la série et domaine de composition massique**

Dans cette classification, les séries 1XXX, 3XXX et 5XXX correspondent à des alliages non trempants, c'est-à-dire sans durcissement structural et les séries 2XXX, 6XXX et 7XXX à des alliages trempants à durcissement structural.

Au cours de ces travaux, les alliages d'aluminium 2214 T6 et 7050 T74 seront étudiés. La lettre et le nombre qui suivent la désignation de l'alliage, indiquent que les alliages sont traités thermiquement. La nature des traitements T6 et T74 sera présentée au chapitre II.

## 2.2) Microstructure des alliages 2XXX et 7XXX

A l'issue des différents traitements thermiques qu'ils subissent, la microstructure des alliages 2XXX et 7XXX consiste en une solution solide  $\alpha$ -Al et plusieurs phases intermétalliques. Bien que ces dernières soient toutes des composés intermétalliques, il est courant dans l'industrie de les voir classer en fonction de leur taille ou de leur moment d'apparition au cours de l'élaboration des alliages [12,13] selon :

- les particules intermétalliques,
- les dispersoïdes,
- les précipités durcissants.

Les particules intermétalliques dites « grossières »:

Ce type de particule apparaît dans la microstructure des alliages suite aux interactions entre les éléments d'alliages et les impuretés présentes (silicium et fer) au cours de la fusion, dans l'état liquide ou lors de la solidification [14,15]. Ces particules ne seront pas affectées par les différents traitements thermiques car la solubilité notamment du fer et du silicium dans l'aluminium est faible [14,16,17,18]. Elles peuvent atteindre des tailles importantes comprises généralement entre 1 et 20  $\mu\text{m}$  et leur forme est souvent irrégulière. La distribution de ces particules dans l'alliage n'est pas homogène puisque dépendante de la présence d'impuretés, elles-mêmes réparties de façon hétérogène dans l'alliage. Il est possible aussi de rencontrer des agrégats de particules intermétalliques si la quantité d'impuretés est grande [14,19]. Il existe également, notamment pour la série 2XXX, des particules intermétalliques « grossières » partiellement solubles. Elles sont généralement composées de magnésium, de cuivre, de zinc et d'aluminium [20]. Le Tableau 3 regroupe les principales particules intermétalliques de taille importante des alliages 2XXX et 7XXX [20,21,22,23,24,25,26].

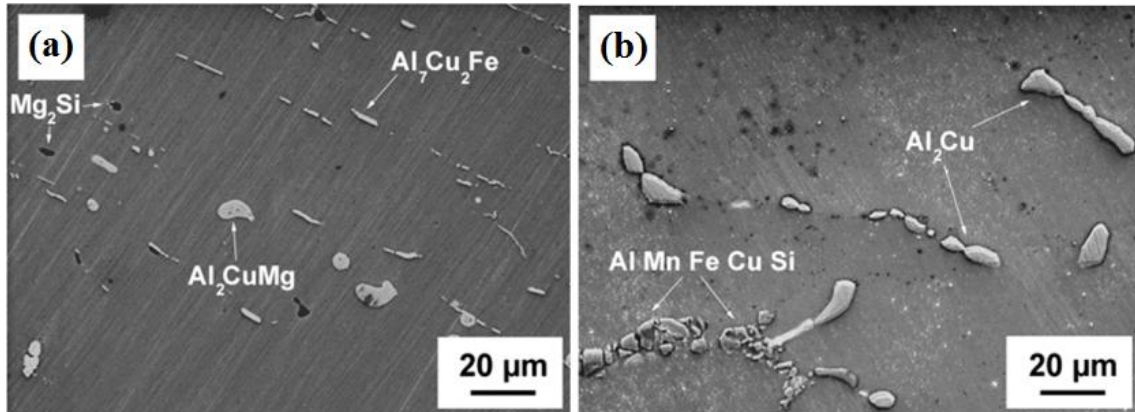
Alliage 2XXX	Alliage 7XXX
$\text{Al}_2\text{Cu}$ (phase $\theta$ )	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
$\text{Al}_2\text{CuMg}$ (Phase S)	$\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$
$\text{Mg}_2\text{Si}$	$\text{Mg}_2\text{Si}$
$\text{Al}_6\text{Mn}$	$\text{Al}_6\text{Fe}$
$\text{Al}_3\text{Fe}$	$\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}$
$\text{AlCuFeMnSi}$	$\text{Al}_2\text{CuMg}$
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$

**Tableau 3 : Principales particules intermétalliques des alliages 2XXX et 7XXX**

La Figure 2, qui montre la microstructure des alliages 2214 et 7050, permet d'observer la taille, la morphologie et la composition de ce type de particules [27].

Il est important de noter que la composition chimique de ces particules est généralement obtenue par analyse semi-quantitative (spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)) et qu'elle

dévie souvent de la composition stœchiométrique présentée au Tableau 3. Ceci est dû également à la substitution partielle de l'aluminium par le cuivre, le zinc et le magnésium. De même, le manganèse et le chrome peuvent substituer le fer dans les particules intermétalliques riches en fer [16,28]. Par ailleurs, il est également évident que le volume irradié par le faisceau électronique lors de l'analyse EDS est supérieur au volume des particules intermétalliques, expliquant ainsi la surestimation de la quantité d'aluminium présente dans ce type de particule (effet de la matrice environnante) [25].



**Figure 2 : Particules intermétalliques identifiées par Snogan [27] pour l'alliage 7050 (a) et l'alliage 2214 (b)**

#### Les dispersoïdes :

Les dispersoïdes sont généralement formés lors des traitements d'homogénéisation des alliages et résultent de l'interaction entre les additifs tels que le chrome, le manganèse et le zirconium avec l'aluminium [29]. Ces particules de taille variable comprise entre 20 nm et 2  $\mu m$  permettent de contrôler la taille des grains et d'éviter la recristallisation des produits travaillés à chaud [20]. Les dispersoïdes sont distribués de manière hétérogène dans l'alliage en raison des faibles teneurs des additifs, répartis également de façon hétérogène dans le matériau [30]. Lorsque le chrome est présent dans l'alliage, il est possible de former le dispersoïde de composition  $Al_{18}Mg_3Cr_2$  [16]. Si le zirconium est présent, il est probable de stabiliser la composition  $Al_3Zr$  [29,30,31]. Enfin, avec le manganèse, le dispersoïde formé sera du type  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  [32,33]. En raison de leurs températures de fusion élevées, ces particules sont généralement insolubles et une fois formées ne peuvent plus être dissoutes.

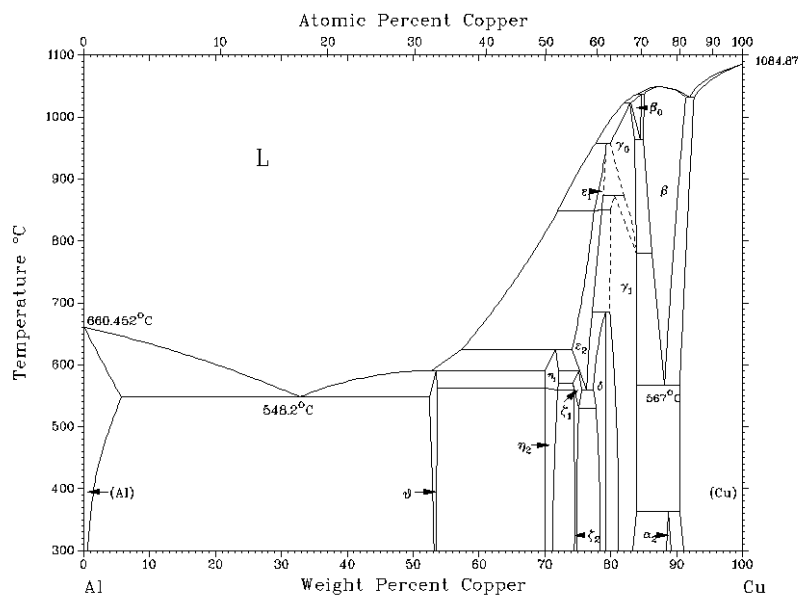
#### Les précipités durcissants :

Les précipités durcissants des alliages 2XXX et 7XXX apparaissent généralement suite à un traitement de vieillissement naturel (à température ambiante) ou artificiel (à température contrôlée) aussi appelé revenu. Ces précipités sont principalement localisés à l'intérieur des

grains mais peuvent également se retrouver au niveau des joints de grains. Ils ont une taille comprise entre 10 et 200 nm et assurent le durcissement structural des alliages [34,35]. Le traitement thermique de type T permettant le durcissement consiste en 3 étapes :

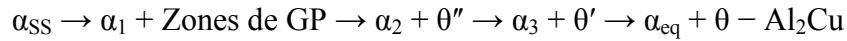
- Première étape : mise en solution à environ 500 °C.
- Deuxième étape : trempe à l'eau ou à l'huile jusqu'à température ambiante.
- Troisième étape : revenu ou vieillissement à des températures comprises entre 100 et 200 °C.

**Dans le cas des alliages 2XXX** , dont le pourcentage massique en cuivre est compris entre 3 et 5% massique, la mise en solution aux alentours de 500 °C permet de dissoudre le cuivre dans l'aluminium, au regard du diagramme binaire Al-Cu (Figure 3), pour former une solution solide désordonnée d'aluminium où les atomes de cuivre viennent substituer localement ceux d'aluminium (phase  $\alpha$ ) [36]. Néanmoins, il est possible que la présence d'autres éléments tels que le magnésium, le manganèse, le silicium et le fer modifie la solubilité du cuivre dans l'aluminium [37].



**Figure 3 : Diagramme binaire Al-Cu [36]**

Le refroidissement rapide de l'alliage jusqu'à température ambiante permet d'obtenir une solution solide sursaturée. Le vieillissement à température modérée ou revenu assure la décomposition de la solution solide sursaturée jusqu'à l'apparition de la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu selon la séquence de précipitation suivante [20] :



Avec :

$\alpha_{SS}$  = Solution solide sursaturée d'aluminium,  $\alpha_{eq}$  = Solution solide d'équilibre

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  = Solution solide dont la teneur en cuivre est comprise entre  $\alpha_{SS}$  et  $\alpha_{eq}$

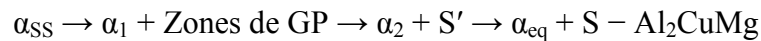
Zones de GP = Zones de Guinier Preston

$\theta''$  et  $\theta'$  = Précipités métastables de composition  $\text{Al}_2\text{Cu}$

$\theta$  = Phase stable de composition  $\text{Al}_2\text{Cu}$

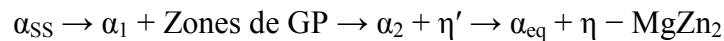
Il est à noter que le durcissement maximal est obtenu avec un maximum de précipités cohérents (zones de GP et phases métastables) répartis de façon homogène et uniforme dans la matrice d'aluminium [34,38,39].

Lorsque le magnésium entre dans la composition de l'alliage à des teneurs supérieures à 1% en masse, la séquence de précipitation de l'alliage est modifiée [20] :

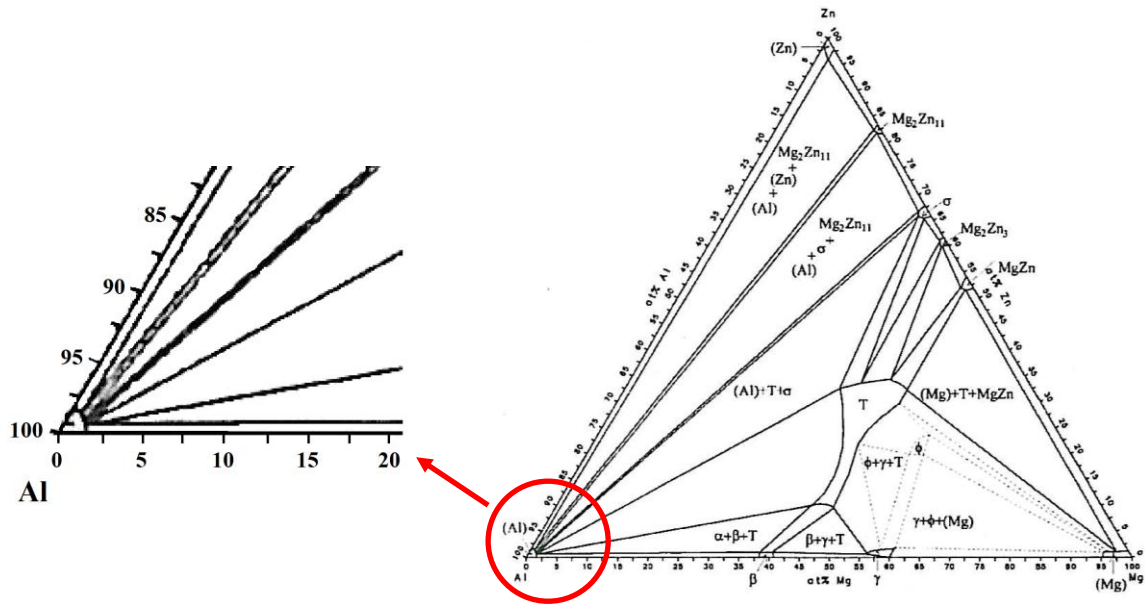


Dans le cas des alliages Al-Cu-Mg des séries 2XXX, la nature et la proportion de précipités formés dépend alors fortement du rapport Cu/Mg [40].

**Dans le cas des alliages 7XXX**, riches en zinc et magnésium, le processus de germination et de croissance des précipités durcissants fait intervenir la phase d'équilibre  $\eta\text{-MgZn}_2$  selon [41,42,43,44,45,46,47] :



Cependant, et contrairement aux alliages des séries 2XXX où la solubilité du cuivre dans l'aluminium à la température ambiante est faible (0,02 %at), la solubilité du zinc (~2 %at) et du magnésium (~1,5 %at) n'est pas négligeable comme le montre la coupe isotherme à 20°C du diagramme ternaire Al-Zn-Mg de la Figure 4 [37,48].



**Figure 4 : Coupe isotherme du diagramme ternaire Al-Mg-Zn à 20°C [37,48]**

Dans les alliages 7XXX commerciaux, les précipités durcissants peuvent aussi contenir du cuivre en raison de la substitution partielle du magnésium par le cuivre au cours du sur-  
vieillissement des alliages [42,49].

En définitive, et ce quel que soit le type d'alliage (2XXX ou 7XXX), les propriétés mécaniques dépendront fortement de la microstructure et plus précisément de la taille et de la distribution des précipités durcissants.

### 3) Corrosion des alliages d'aluminium 2XXX et 7XXX

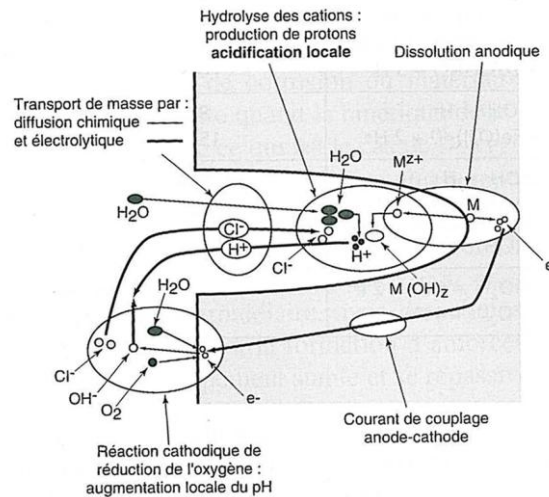
Les alliages d'aluminium, spécialement ceux des séries 2XXX et 7XXX sont sensibles à la corrosion. De manière générale, pour l'aluminium et ses alliages, du fait de leur passivité et de leur affinité pour l'oxygène, la corrosion est souvent localisée aux points faibles (défauts) de la couche protectrice [38]. Nous pouvons dénombrer deux principaux types de corrosion localisée:

- la corrosion par piqûre,
- la corrosion intergranulaire.

Néanmoins, il existe d'autres formes de corrosion rencontrées pour ces alliages, tels que la corrosion sous contrainte mécanique, la corrosion cavernueuse dans les corps creux ou sous dépôts ou la corrosion filiforme sous un film de peinture.

### 3.1) Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre des alliages d'aluminium est principalement observée dans des milieux contenant des chlorures.



**Figure 5 : Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré [50]**

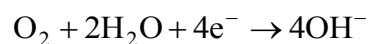
Le mécanisme global peut se résumer de la manière suivante (Figure 5) : les ions chlorures migrent vers la surface entraînant une rupture locale du film passif protecteur. L'aluminium, mis à « nu » se dissout pour former des ions  $Al^{3+}$  qui s'hydrolyse au contact de l'électrolyte entraînant la production de protons. La chute du pH de la solution à l'intérieur de la piqûre accentue le phénomène de piqûration.

Ainsi, le phénomène de corrosion par piqûre est gouverné par deux étapes fondamentales [38]:

- L'amorçage des piqûres
- La propagation des piqûres

#### Amorçage des piqûres :

Le phénomène de piqûration est observable principalement en milieu aéré. Dans ces conditions, l'oxygène se réduit aux sites cathodiques selon la réaction:



La production d'ions hydroxyle entraîne une augmentation locale du pH qui permettra la dissolution de la couche superficielle protectrice. La destruction locale de ce film peut être

amplifiée par la présence des ions  $\text{Cl}^-$  qui favorise la rupture du film passif d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium [50,51,52] :

- Soit par pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  dans le film passif qui en modifie les propriétés,
- Soit par des phénomènes d'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface du film passif,
- Soit par formation de complexe d'aluminium soluble,
- Soit au niveau des défauts du film tels que la porosité, les inclusions,...

Ce dernier point est très important dans le cas d'alliages où l'ajout d'éléments nobles (tels que le cuivre dans les séries 2XXX et 7XXX) modifie les étapes d'amorçage et de propagation des piqûres. Ainsi, plusieurs auteurs ont noté que les phases intermétalliques de taille importante (1-20 $\mu\text{m}$ ) perturbent la croissance de la couche d'oxyde et constituent des points faibles facilitant l'amorçage de la corrosion par piqûre [24,53,54,55,56,57,58,59,60].

Ainsi, le mécanisme d'amorçage généralement admis fait intervenir la formation d'une micropile galvanique locale qui résulte de la différence de potentiel entre ces phases intermétalliques et la matrice. Le Tableau 4 répertorie les potentiels de corrosion de composés intermétalliques majeurs et des solutions solides d'aluminium en milieu NaCl 0,1M [61].

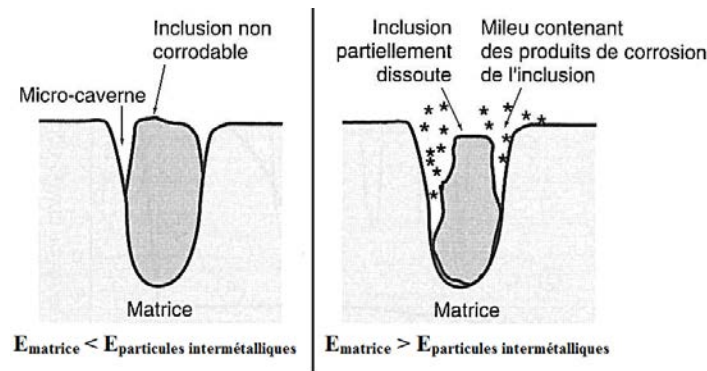
Phases intermétalliques	Potentiel de corrosion (mV/SCE)
$\text{Al}_3\text{Fe}$	-539
$\text{Al}_2\text{Cu}$	-665
$\text{Al}_6\text{Mn}$	-779
$\text{Al}_3\text{Ti}$	-603
$\text{Al}_{32}\text{Zn}_{49}$	-1004
$\text{Mg}_2\text{Al}_3$	-1013
$\text{MgZn}_2$	-1029
$\text{Mg}_2\text{Si}$	-1538
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	-551
$\text{Al}_2\text{CuMg}$	-883
$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	-565
$\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$	-810
Al (99,999)	-750
Al-2%Cu (solution solide)	-672
Al-4%Cu (solution solide)	-602

**Tableau 4 : Potentiels de corrosion des phases intermétalliques communes aux alliages d'aluminium**



Deux cas de couplage galvanique peuvent être distingués (Figure 6) :

- Si les particules intermétalliques ont un potentiel supérieur à celui de la matrice, les particules ont 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 périphérique de l'aluminium. La corrosion se localise autour des particules intermétalliques (corrosion circonférentielle) et diminue fortement lorsque l'on s'éloigne de l'interface particules intermétalliques/matrice d'aluminium. Le trou ainsi formé à l'interface matrice/particule intermétallique permettra ensuite la propagation de la piqûre.
- Si les particules intermétalliques ont un potentiel inférieur à celui de la matrice, l'anode est constituée par la phase intermétallique et la cathode par la matrice d'aluminium. Le couplage galvanique entraîne alors la dissolution sélective des composés intermétalliques. Les piqûres formées dans cette configuration, sont souvent plus profondes [61].



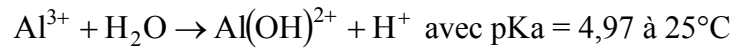
**Figure 6 : Corrosion par piqûre lié aux particules intermétalliques dans les alliages d'aluminium**

De nombreuses études ont montré que les traitements thermiques appliqués aux alliages d'aluminium permettent de diminuer leur sensibilité à la corrosion [18]. Cependant cet effet est souvent assez faible et repose principalement sur la réduction des hétérogénéités de potentiels dans l'alliage par un meilleur contrôle de la précipitation des phases intermétalliques.

#### Propagation des piqûres :

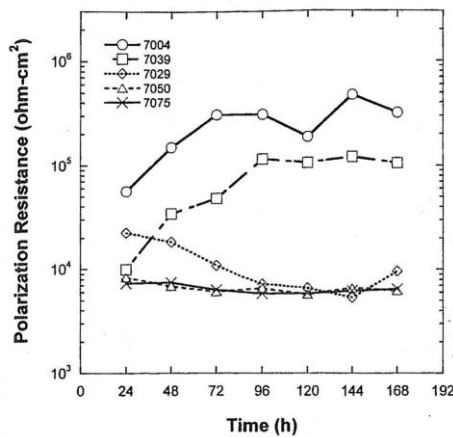
La vitesse de croissance des piqûres dépendra de leur densité surfacique. En effet, plus celles-ci sont nombreuses, plus leur croissance sera lente car les piqûres présentes « se partageront » la totalité du courant cathodique de réduction de l'oxygène [62].

A l'intérieur de la piqûre, les ions  $Al^{3+}$  formés par dissolution en fond de piqûre sont hydrolysés selon la réaction suivante :



La production de protons  $H^+$  lors de ce processus, entraîne à l'intérieur de la piqûre la chute du pH (compris entre 1 et 3) puis la formation d'acide chlorhydrique qui favorisera ensuite la dissolution de l'aluminium assurant la propagation du phénomène [50]. Il s'agit donc d'un phénomène auto-catalytique. L'espèce hydrolysée  $Al(OH)^{2+}$  peut ensuite précipiter à l'extérieur de la piqûre dans le milieu neutre pour former des amas d'hydroxydes d'aluminium à la surface (« choux-fleurs blancs »), caractéristiques de la présence d'une piqûre [38].

La composition de l'alliage d'aluminium peut également avoir une influence importante sur la vitesse de propagation des piqûres. Ainsi, une étude sur les alliages 7XXX, a clairement montré que le taux de cuivre présent dans l'alliage modifiait considérablement ses propriétés en corrosion comme le montre la Figure 7 [63].



Alliage	Taux de Cu (wt%)
7004	0,013
7039	0,077
7029	0,69
7075	1,36
7050	2

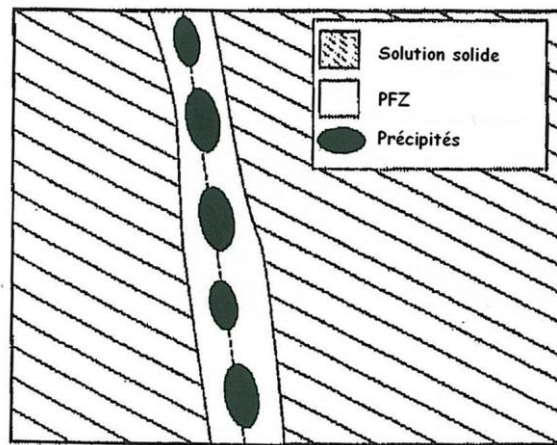
**Figure 7 : Evolution de la résistance de polarisation en fonction de l'alliage et du taux de cuivre**

Ce comportement, selon Meng et Frankel, est expliqué par l'enrichissement en cuivre de la surface de l'alliage accélérant la vitesse de réduction de l'oxygène qui contrôle la propagation des piqûres.

### 3.2) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion, localisée aux joints de grains d'un matériau en raison de la précipitation préférentielle de phases intermétalliques entre les grains de solidification. Au voisinage du joint de grains, l'alliage présente trois zones différentes, comme le montre la Figure 8 [38] :

- La matrice ou cœur de grain, avec la précipitation fine et cohérente, comme décrite précédemment dans la section 2.2, responsable des propriétés mécaniques des alliages,
- le joint de grain, avec la présence de précipités stables de type  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  et  $\eta$ - $\text{MgZn}_2$ ,
- une zone intermédiaire entre la matrice et le joint de grain, appauvrie en éléments d'alliage, appelée PFZ pour « potential free zones ».



**Figure 8 : Microstructure des alliages à durcissement structural après traitement de vieillissement**

Les trois zones formées possèdent des potentiels électrochimiques différents.

Dans le cas des alliages des séries 2XXX, la précipitation de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  aux joints de grains entraîne la formation d'une zone adjacente appauvrie en cuivre (PFZ), moins noble, qui se comportera alors comme une anode locale. La zone appauvrie en cuivre sera alors dissoute progressivement favorisant la propagation de la corrosion intergranulaire.

Dans le cas des alliages des séries 7XXX, la précipitation de la phase  $\text{MgZn}_2$  entraîne la formation d'une zone adjacente appauvrie en magnésium et en zinc, plus noble que la phase  $\text{MgZn}_2$ . Dans ce cas, la dissolution de la phase durcissante entraînera la propagation de la corrosion intergranulaire [64]. La longueur de la zone appauvrie est comprise entre quelques nanomètres et 50 nm [18,35,65].

Il est possible de réduire les hétérogénéités de composition entre le cœur des grains et les joints de grain en contrôlant les phénomènes de précipitation de phases durcissantes par divers traitements thermiques [38,49,66,67]. Cependant, l'effet des traitements thermiques est souvent relativement limité.

#### 4) Comportement électrochimique de quelques phases intermétalliques

Comme la présence de particules intermétalliques dans la microstructure des alliages d'aluminium influe directement l'étape d'amorçage des piqûres, l'étude du comportement électrochimique de certaines d'entre elles est abordée dans la littérature.

##### 4.1) Phase $Al_2Cu$

Le comportement électrochimique de la phase  $Al_2Cu$  a été étudié par de nombreux auteurs [64,68,69], essentiellement dans des électrolytes contenant du chlorure de sodium.

Cette phase semble avoir un comportement globalement passif dans ce type de milieu avec un potentiel de piqûration aux environs de -0,150 V/ECS [13,70,71].

Lors de leurs travaux, réalisés sur une phase massive, Li et ses collaborateurs ont pu constater que le potentiel de corrosion de la phase était supérieur à celui de la matrice d'aluminium dès les premiers instants d'immersion [68]. Par conséquent, le couplage galvanique entre les particules de composition  $Al_2Cu$  et la matrice, au sein de l'alliage, favorisera la dissolution de l'aluminium d'autant que dans ce type d'électrolyte, la vitesse de dissolution de l'aluminium (sans couplage), déterminée à partir du courant de corrosion, est plus importante que celle de la phase  $Al_2Cu$ . Ces premières observations ont été confirmées par microscopie électronique à transmission sur un alliage contenant 4% de cuivre.

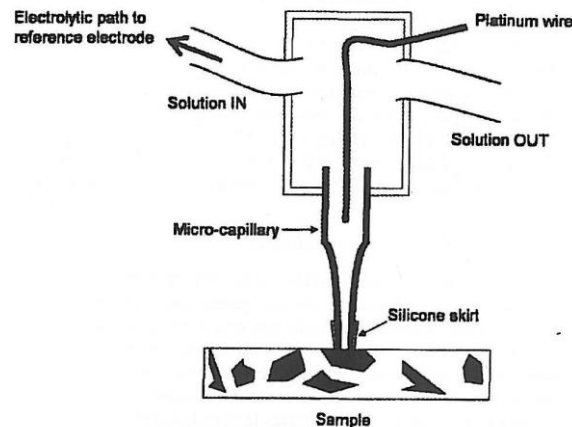
Enfin, l'étude du comportement cathodique de la phase  $Al_2Cu$  en milieu NaCl, a montré une dissolution cathodique importante de l'aluminium entraînant un enrichissement en cuivre métallique de la surface et la formation d'un film passif d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium [72]. L'évolution du courant cathodique confirme la capacité de la phase  $Al_2Cu$  à réduire l'oxygène à des vitesses élevées.

#### 4.2) Phase $Al_7Cu_2Fe$

Cette phase intermétallique se retrouve en quantité importante dans les alliages des séries 7XXX. Suite à l'observation des particules  $Al_7Cu_2Fe$  en surface des alliages après corrosion, de nombreux auteurs s'accordent pour attribuer à la phase  $Al_7Cu_2Fe$  un comportement cathodique par rapport à la matrice de l'alliage.

Birbilis *et al.* ont cherché à caractériser le comportement électrochimique de la phase  $Al_7Cu_2Fe$  par la technique des microélectrodes capillaires et à déterminer ainsi son rôle dans la corrosion localisée de l'alliage 7075-T651 [73].

La technique électrochimique utilisée ici est celle de la microcellule où la surface de l'électrode de travail est définie par la partie de la phase qui entre en contact avec l'ouverture du micro-capillaire. En général, l'ouverture du capillaire varie entre 20 et 60  $\mu m$ . Les cristaux d' $Al_7Cu_2Fe$  obtenus avec cette technique de synthèse ont un diamètre moyen d'environ 300  $\mu m$ .



**Figure 9 : Micro-électrochimie appliquée à la phase  $Al_7Cu_2Fe$  [13]**

Les résultats ont montré que la phase  $Al_7Cu_2Fe$  possède un potentiel de corrosion supérieur à celui de la matrice de l'alliage 7075. Cette phase semble adopter un caractère globalement passif attribué à la formation d'une couche d'alumine  $Al_2O_3$  ou  $Al(OH)_3$  par certains auteurs [70]. La rupture de ce film passif est effective pour des valeurs de potentiels supérieures à -0,150 V/ECS.

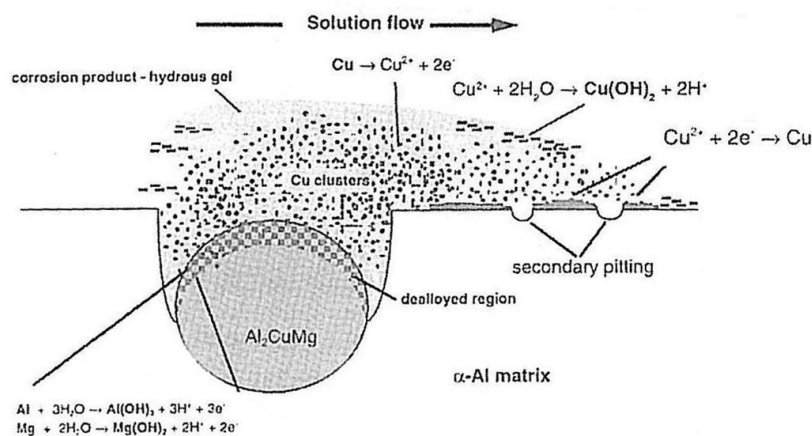
Dans l'alliage, la matrice voisine de la particule  $Al_7Cu_2Fe$  sera dissoute préférentiellement comme dans le cas de la phase  $Al_2Cu$ . D'après Birbilis, le potentiel de corrosion de la matrice de l'alliage est stable autour de -0,75 V/ECS [73]. A ce potentiel, la phase  $Al_7Cu_2Fe$  est polarisée cathodiquement. Le courant d'échange associé à la réduction de l'oxygène est élevé

(environ  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Par comparaison avec la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , la vitesse de réduction de l'oxygène sur la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  est trois fois plus élevée, indiquant une plus grande activité cathodique. Ce phénomène est attribué à la présence du cuivre et du fer dans la phase. La formation locale d'ions  $\text{OH}^-$  (augmentation locale du pH), due à la réduction importante de l'oxygène sur la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , semble contribuer à augmenter la vitesse de dissolution de la matrice environnante. Les auteurs parlent de corrosion cathodique [74].

Globalement, le comportement électrochimique de la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  est similaire à celui de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , à la seule exception que la présence de fer catalyse davantage la réaction de réduction de l'oxygène [73,75].

### 4.3) Phase $\text{Al}_2\text{CuMg}$

Le comportement électrochimique de la phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  dans les alliages est plus largement discuté dans la littérature [68,76,77,78]. En effet, dans leurs travaux sur électrode tournante réalisés sur des cristaux d'environ  $100 \mu\text{m}$  d' $\text{Al}_2\text{CuMg}$  dispersés dans une solution solide d'aluminium (la matrice de l'échantillon est masquée par un film opaque contenant un inhibiteur de corrosion), Buchheit *et al.* suggèrent un processus de « de-alloying » qui résulte de la dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium contenus dans la phase S. Par conséquent, le potentiel de la particule enrichie en cuivre augmente favorisant la dissolution de la matrice d'aluminium et la formation de piqûres au sein des alliages [76]. Parallèlement au phénomène de « de-alloying » de la particule, les nodules métalliques de cuivre peuvent se détacher, s'oxyder en  $\text{Cu}^{2+}$  au contact de l'oxygène dissous puis se redéposer sur la matrice, provoquant ainsi une piqûration secondaire.



**Figure 10 : Mécanisme de redistribution du cuivre après dissolution sélective d'une particule de phase S**

[76]

Néanmoins, Zhu *et al.* privilégient davantage un mécanisme de corrosion cathodique pour expliquer cette morphologie particulière [78]. En effet, pendant la dissolution anodique de S (dissolution du magnésium et de l'aluminium), la réaction cathodique se déroulant sur la base de l'alliage autour de la particule S (réduction de l'eau et de l'oxygène) entraîne la production d'ions OH<sup>-</sup> qui augmente localement le pH de la solution autour de la phase S. Lorsque le pH est supérieur à 9, la dissolution chimique de la couche d'oxyde d'aluminium, voisine des particules de type S, est favorisée. Simultanément, l'aluminium mis à nu est oxydé pour former un nouveau film d'oxyde d'aluminium par un processus électrochimique. La corrosion cathodique répétée de la matrice d'aluminium conduit alors à la piqûration de la base de l'alliage autour de la phase S.

En réalité, le mécanisme de piqûration des alliages 2XXX, lié à la présence de particules de composition Al<sub>2</sub>CuMg, dépend à la fois du « de-alloying » de la phase S et de l'augmentation locale du pH [79]. Ainsi, Vukmirovic, dans ses travaux en 2002 sur l'étude de la corrosion de l'alliage 2024-T3, a repris l'hypothèse de Buchheit tout en précisant que la déposition de cuivre métallique sur la matrice voisine, et de ce fait l'apparition de la seconde piqûration (Figure 10), est favorisée par la dissolution de l'oxyde natif lié à l'augmentation locale du pH suite à la réduction de l'oxygène (catalysée par l'enrichissement en cuivre de la particule S). Cette augmentation locale du pH entrainera également la dissolution de l'aluminium mis à nu autour de la phase S après dissolution de l'oxyde natif et amplifiera ainsi la corrosion périphérique (piqûration primaire) suite à l'inversement de polarité de la phase S au cours du processus de corrosion.

#### 4.4) Phase MgZn<sub>2</sub>

Outre leurs investigations concernant Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>2</sub>CuMg, Li *et al.* [64] ont également étudié le comportement électrochimique de la phase MgZn<sub>2</sub>, en milieu NaCl 3,5%, avec une phase synthétisée par fusion d'un mélange stœchiométrique.

Contrairement à la majorité des phases intermétalliques de type cathodique (Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe), les particules MgZn<sub>2</sub> semblent avoir un comportement actif en milieu chlorure avec un potentiel compris entre -1 et -1,05 V/ECS [13,64,71]. Il est à noter que ce type de particules s'oxyde progressivement avec l'augmentation du potentiel.

La phase MgZn<sub>2</sub> possède un potentiel de corrosion inférieur à celui de la matrice de l'alliage 7XXX. Par ailleurs, le courant de corrosion de la phase MgZn<sub>2</sub> est plus important que celui de la matrice. D'ailleurs, les observations réalisées par microscopie électronique après 2 heures

d'immersion dans NaCl, montrent que les particules de  $MgZn_2$  sont préférentiellement dissoutes alors que la matrice environnante reste intacte (protégée cathodiquement).

### 5) Traitement de surface appliqué à l'aluminium et ses alliages

Dans la majorité des cas, l'aluminium et ses alliages ne peuvent pas être employés sans protection contre la corrosion. Généralement, la gamme de traitement de surface comprend les 4 étapes successives suivantes :

- Dégraissage/décapage des pièces,
- Anodisation ou traitement de conversion,
- Colmatage,
- Mise en peinture.

Dans la suite de cette partie, nous dresserons une synthèse des différents traitements de dégraissage/décapage, d'anodisation et de colmatage. Les traitements de conversion autres que l'anodisation ainsi que la mise en peinture ne seront pas abordés.

#### 5.1) Dégraissage/décapage de l'aluminium et ses alliages

Le dégraissage/décapage a pour principal intérêt de retirer les contaminations de surface (graisses et autres dépôts) et les oxydes résiduels afin de se rapprocher en surface de la concentration à cœur du métal, avant les opérations de collage, de conversion chimique ou d'anodisation. Ces traitements, de nature chimique ou électrochimique, peuvent être répertoriés en plusieurs classes différentes [80,81]:

- les traitements à base de solvants organiques,
- les traitements alcalins
- les traitements acides à chaud,
- le polissage chimique ou électrochimique.

Parmi les solvants organiques les plus utilisés, nous pouvons citer l'orthodichlorobenzène et le trichloroéthylène. Cependant, en raison de leur toxicité et des contraintes liées au traitement des effluents, ces solutions de dégraissage sont aujourd'hui peu utilisées excepté dans des cas particuliers comme l'élimination des peintures lors de l'entretien des avions.



Les **dégraissage/décapage alcalins** (entre pH 9 et 11) sont aujourd'hui largement répandus dans l'industrie de l'aluminium en raison du faible coût de mise en œuvre. Il est d'usage de distinguer deux classes de traitements alcalins :

- ceux à action décapante pour des pH supérieurs à 11 (à base de NaOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),
- et ceux à action non décapante à base de silicates [81,82].

Les traitements alcalins non décapants contiennent des silicates en faibles quantités ou certains tensioactifs ou surfactants afin d'inhiber la dissolution de l'aluminium métal.

Les traitements alcalins avec action décapante contiennent généralement de la soude caustique afin d'enlever une quantité significative de métal suivant la réaction suivante [83] :



Le dégagement d'hydrogène peut d'une certaine manière contribuer par effet mécanique au décrochage des souillures superficielles [81]. En général, le rinçage des solutions alcalines s'avère souvent difficile à la surface des pièces métalliques, et il est souvent nécessaire de coupler les décapages alcalins avec un rinçage acide, encore appelé étape de blanchiment, réalisé à l'aide d'une solution d'acide nitrique dilué ou une solution d'acide sulfo-chromique [84].

L'effet des décapages alcalins sur les particules intermétalliques n'est pas bien connu mais plusieurs auteurs ont mis en évidence :

- Soit un enrichissement en cuivre à l'interface alliage/oxyde directement attribuable à la dissolution sélective de la phase Al<sub>2</sub>CuMg [85,86].
- Soit la formation de cavités plus ou moins profondes suite à la dissolution des phases intermétalliques au contact de la solution de décapage [87].

Dans le but de développer des surfaces adaptées pour le collage et l'anodisation notamment, l'étude **des décapants acides** s'est particulièrement développée. Le Tableau 5 suivant répertorie quelques solutions de décapage et leurs conditions générales d'utilisation [88].

Solutions de décapage	Concentration	Température	Temps d'immersion
HNO <sub>3</sub> Eau	2 parts 1 part	Ambiante	-
HNO <sub>3</sub> HF	3 parts 1 part	Ambiante	3-6 secondes
HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF	2 parts 1 part 1 part	Ambiante	3-6 secondes
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Acide chromique	150 ml/l 50 g/l	50-70°C	30 minutes
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF	100 ml/l 15 ml/l	Ambiante	5-30 secondes
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15% v/v	75-80°C	2-5 minutes
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	variable	Ambiante	5-120 secondes

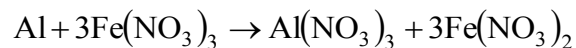
**Tableau 5 : Principales solutions de décapage acide utilisées dans l'industrie de l'aluminium et ses alliages**

Le décapage sulfo-chromique est probablement le plus célèbre et le plus ancien procédé de décapage de l'aluminium. Il combine le pouvoir dissolvant lié à la présence de l'acide sulfurique et l'action oxydante du chrome hexavalent. Ce type de solution est principalement utilisé pour préparer la surface avant collage entre deux alliages ou encore avant anodisation dans le domaine de l'aéronautique pour favoriser la croissance de couches homogènes ordonnées [89].

D'après certaines études, l'oxyde est constitué d'une fine couche barrière d'environ 5 nm à l'interface métal/oxyde recouverte par un réseau de pores peu profond [90].

Cette morphologie semble favoriser la réalisation de collage structurelle entre deux alliages.

Néanmoins, en raison de la toxicité et des effets carcinogènes du chrome hexavalent, plusieurs solutions ont été envisagées et notamment le remplacement du chrome (VI) par l'ion fer (III). Dans ce cas, la réaction d'oxydo-réduction de l'aluminium avec le nitrate de fer (III) peut être décrite selon [91] :



Il semble possible d'obtenir des vitesses de décapage similaires à celles obtenues avec le chrome (VI) (environ 7 µm/h) avec ce type de solutions [92]. Par ailleurs, la morphologie de l'oxyde formé est similaire à celle obtenue avec un décapage sulfo-chromique qui correspond à un état de surface favorable à la réalisation de collage [90]. Williamson a d'ailleurs montré que la force d'arrachement nécessaire pour rompre une liaison suite à un décapage sulfo-

chromique est relativement proche de celle engendrée suite à un décapage en milieu fer (III) [93]. Ces solutions de décapage à base de mélanges sulfo-nitriques avec des sels de fer (III) sont très proches des solutions de révélations métallographiques utilisées classiquement sur les alliages d'aluminium au même titre que des solutions à base d'acide nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique (réactif de Keller) ou d'acide nitrique, chromique et fluorhydrique (réactif de Graff et Sargent) [94]. Il est à noter que l'ajout de fluorures permet d'augmenter le pouvoir dissolvant des bains en complexant l'aluminium.

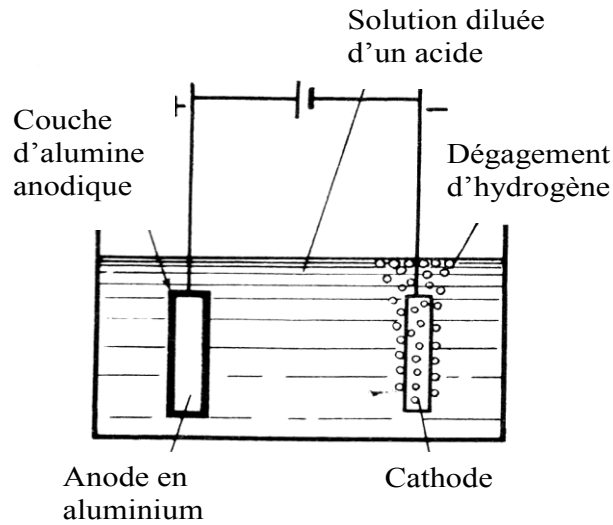
Les procédés électrochimiques de décapage sont principalement utilisés pour des applications de polissage ou brillantage. Ils permettent d'obtenir des surfaces lisses et brillantes à l'aide d'électrolytes concentrés et visqueux [95,96]. La vitesse de dissolution est alors plus élevée pour les aspérités du métal que pour les creux et par conséquent provoque un effet de nivellement [81].

Peu de travaux concernant le décapage des alliages s'appliquent à étudier l'influence de ces procédés sur les phases intermétalliques présentes dans en surface des alliages d'aluminium. Une étude récente de 2001 détermine l'impact de l'acide phosphorique sur les phases intermétalliques constitutives de l'alliage 6XXX [97]. D'après ces résultats, la phase  $Mg_2Si$  semble se dissoudre sélectivement au cours du temps d'immersion dans  $H_3PO_4$  (dissolution du magnésium). Par contre les particules de type  $AlFeSi$  se recouvrent d'une couche de phosphate d'aluminium lié à l'augmentation locale du pH suite à la réduction des ions  $H^+$  sur ces particules cathodiques par rapport à la matrice environnante.

## 5.2) Anodisation

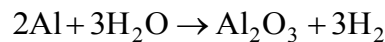
L'anodisation est l'une des techniques les plus couramment employées pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Cette méthode est un procédé électrolytique visant à substituer l'oxyde naturel de quelques nanomètres qui recouvre l'aluminium par une épaisse couche d'oxyde allant jusqu'à plusieurs micromètres. Les couches d'oxydes produites par anodisation, en vue d'apporter une protection contre la corrosion à long terme, ont une épaisseur voisine de 10  $\mu m$ .

Les couches anodisées sont réalisées par oxydation des pièces en aluminium placées en anode dans une cellule d'électrolyse au contact d'un acide plus ou moins dissolvant pour l'aluminium.



**Figure 11 : Cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation de l'aluminium et ses alliages**

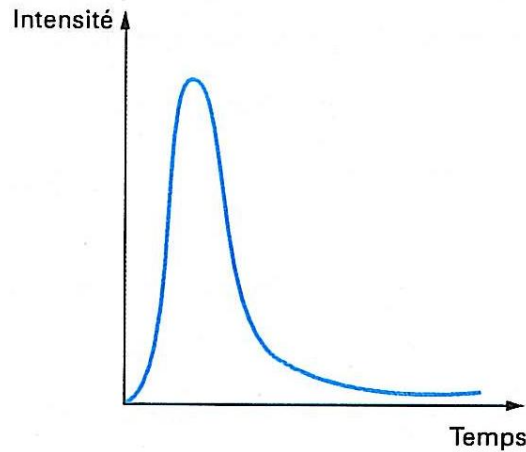
Le bilan chimique global de l'anodisation encore appelé oxydation anodique peut être résumé selon la réaction :



Néanmoins, ce schéma réactionnel n'explique pas les différences majeures observées en modifiant les conditions opératoires et notamment l'électrolyte, qui en fonction de son action dissolvante ou non conduira à la formation d'une couche anodique compacte, encore appelée « barrière », ou d'une couche présentant des pores plus ou moins ordonnés, encore appelée « poreuse ». De plus l'oxyde formé est partiellement hydraté. Il peut également contenir les ions du bain et a un caractère fortement amorphe [98].

### **Anodisation barrière :**

Ce type d'anodisation est obtenu dans des électrolytes n'ayant aucune action dissolvante sur l'oxyde formé tels que les solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium, de phosphate de sodium... [81,99,100,101]. L'anodisation barrière est généralement réalisée sous une densité de courant ou une tension constante.

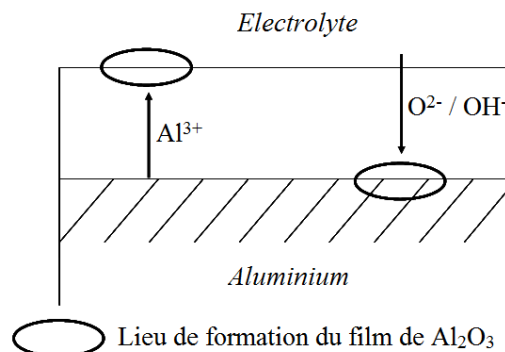


**Figure 12 : Evolution du courant au cours de l'anodisation sous tension constante [81]**

Dans le cas d'une tension constante, le courant ou la densité de courant circulant dans l'échantillon augmente dans un premier temps suite à l'oxydation de l'aluminium puis chute rapidement vers une valeur quasi nulle induite par la croissance compacte de la couche barrière d'alumine (Figure 12). L'anodisation est qualifiée de type barrière car l'oxyde formé s'oppose rapidement au passage des électrons. Elle conduit à la formation de couche compacte assez fine, exempte de porosité dont l'épaisseur finale  $e$  (en nm), relativement mince, dépend de la tension appliquée  $U$  (en V) :

$$e = (1,25 \text{ à } 1,4) \times U$$

La croissance d'oxyde compact de type barrière se déroule sous l'action du champ électrique créé lors de la polarisation de la pièce, le film anodique se forme à la fois par migration des ions  $Al^{3+}$  de l'interface métal/oxyde vers l'interface oxyde/électrolyte et par migration en sens opposé des ions  $O^{2-}/OH^-$  [101].



**Figure 13 : Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière [101]**

Certains auteurs supposent que la croissance de l'oxyde se déroule à mi-chemin des interfaces selon le flux des ions  $Al^{3+}$  et  $O^{2-}$ . De nombreuses études ont montré que les anions issus de l'électrolyte, tels que les sulfates et les phosphates pouvaient être incorporés dans la couche d'oxyde [81].

Il est néanmoins important de remarquer que ce type d'anodisation est possible uniquement pour des alliages d'aluminium de haute pureté. En effet, si le matériau contient des impuretés, le film d'oxyde formé sera parsemé de défauts [81].

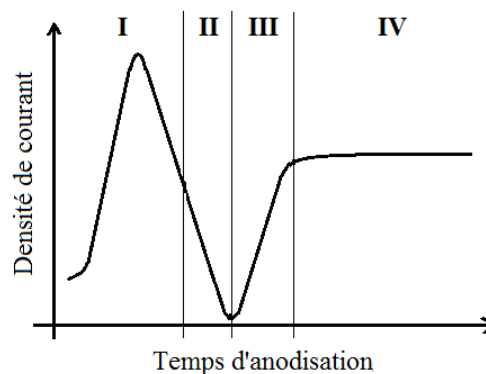
### **Anodisation de type poreux :**

Ce type d'anodisation est réalisé avec un électrolyte possédant une action dissolvante sur l'oxyde (acides chromique, sulfurique, phosphorique, oxalique,...). L'obtention d'une structure poreuse résulte de la compétition entre :

- La formation de l'oxyde sous l'action de la densité de courant électrique,
- La dissolution chimique de l'oxyde sous l'action de l'électrolyte.

De nombreuses études ont permis d'identifier les mécanismes de formation de cette structure duplex et il existe plusieurs théories et modèles relatifs à l'initiation, à la croissance et à la morphologie des couches poreuses [101,102,103,104] . En intégrant les modèles publiés de Keller, Murphy et Thompson notamment, il est possible de schématiser le processus en quatre étapes principales:

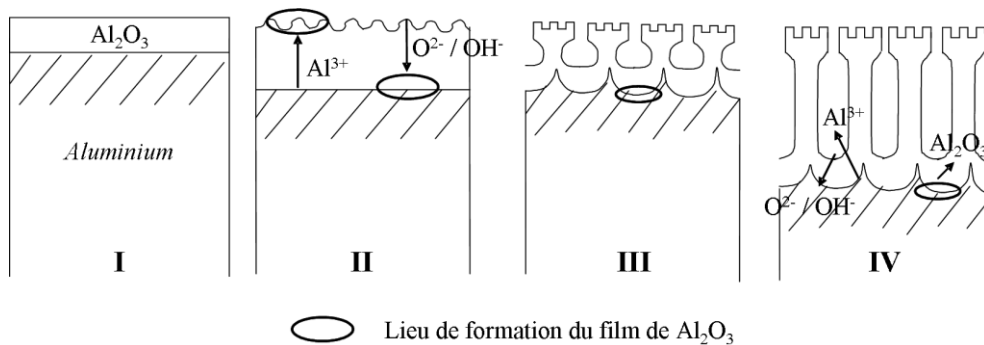
- Etape 1 : Dès la mise sous tension, le pic en densité de courant correspond à la dissolution de l'aluminium conduisant à la formation d'une couche barrière à la surface du matériau dont les propriétés sont similaires à celles décrites pour l'anodisation de type barrière.



**Figure 14 : Réponse en densité de courant lors d'une anodisation de type poreux [81]**

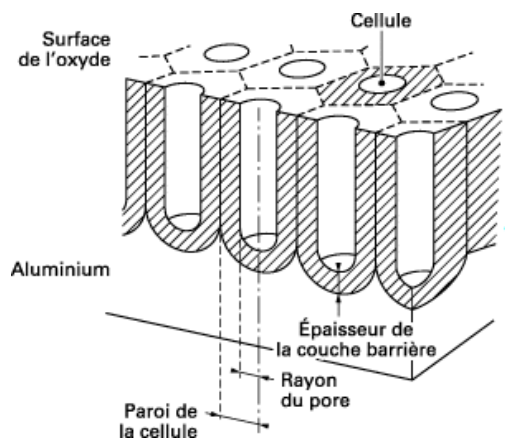
- Etape 2 : Au moment où la densité de courant décroît, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points de la couche barrière.
- Etape 3 : Simultanément, la croissance de l'oxyde sous l'action du courant électrique se poursuit. De nombreuses microporosités apparaissent et certaines conduiront à la formation de la structure poreuse finale en formant des pores dont l'extrémité s'élargit en raison de la densification de l'action dissolvante à l'interface oxyde/électrolyte.
- Etape 4 : La densité de courant se stabilise permettant la croissance de la structure poreuse finale. Cette densité de courant d'équilibre correspond à l'équilibre entre la croissance de la couche en fond de pores et sa dissolution.

Le processus de formation de cette structure poreuse peut être résumé à travers la Figure 15.



**Figure 15 : Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux [81,101,105]**

La couche d'oxyde obtenue possède donc une structure duplex constituée par une barrière mince et isolante, au contact du métal et par une partie externe poreuse dont l'épaisseur est largement supérieure à celle de la couche barrière. L'épaisseur de la couche barrière dépend principalement de la composition de l'électrolyte et de la tension appliquée avec un maximum de 14 Å/V. La structure finale est hexagonale et dite en nids d'abeille (Figure 16).



**Figure 16 : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique [81]**

La dimension des pores formés est fonction des conditions de formation de la couche poreuse (température, tension ou courant d’anodisation, électrolyte...) comme le montre le Tableau 6 [81,106].

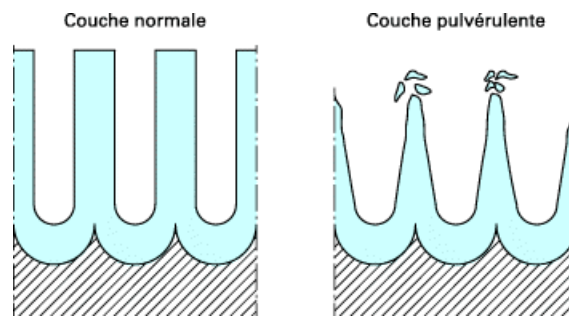
Conditions d’anodisation		Nombre de pores (10 <sup>9</sup> /cm <sup>2</sup> )
Electrolyte	Tension (V)	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% à 10°C	20	52
Acide oxalique 2% à 25°C	20	35
Acide chromique 3% à 50°C	20	22
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 4% à 25°C	20	19

**Tableau 6 : Densité surfacique des pores de diverses couches d’oxydes obtenues par anodisation de l’aluminium [81]**

Au cours de ce projet, nous nous sommes focalisés sur l’anodisation en milieu acide sulfurique, encore appelée oxydation anodique sulfurique (OAS), brevetée en 1927.

Plusieurs paramètres influencent la qualité des couches anodiques obtenues [81] :

- La concentration de l’acide sulfurique doit être comprise entre 180 et 200 g/l ce qui semble être le meilleur compromis entre la conductivité de l’électrolyte et la dissolution chimique de l’oxyde.
- La température joue également un rôle fondamental sur l’action dissolvante du bain sur l’oxyde. Une augmentation de celle-ci conduira à une attaque importante de l’extrême surface (Figure 17). Généralement, il est commun de travailler à une température inférieure à 21 °C.



**Figure 17 : Dissolution de la couche anodique suite à une augmentation de température [81]**

- La gamme de densité de courant ou de tension d’anodisation est également restreinte. A forte tension ou densité de courant, l’effet Joule en fond de pores, résultant du passage du courant à travers un matériau résistif, conduit à une élévation locale de la



température qui accélère la dissolution de l'oxyde. Ce phénomène de « brulûre » peut aboutir à la destruction de la couche formée et par conséquent à la mise à nu du métal.

- L'agitation du bain est aussi nécessaire pour permettre d'homogénéiser la concentration en acide et la température de la cuve.

Par ailleurs, outre ces paramètres expérimentaux, quelques études ont montré que la microstructure de l'alliage affecte la qualité des couches formées. Dans ce cas, la nature et la taille des particules intermétalliques influenceront les propriétés des couches. De manière générale, le comportement des particules intermétalliques dans l'alliage est décrit par deux cas de figure dans la littérature [81,107] :

- Soit le précipité intermétallique est oxydé ou dissous plus rapidement que la matrice. Les couches formées présentent une macro-porosité importante qui détériorera la résistance à la corrosion des pièces.
- Soit le précipité est moins réactif que la matrice. Il est alors possible de retrouver le précipité intermétallique incorporé dans la couche d'anodisation soit sous forme métallique soit sous forme oxydé.

Récemment, dans le but de replacer l'anodisation sulfo-chromique, des électrolytes plus complexes correspondant souvent à des combinaisons d'acide ont été développés. Ainsi au début des années 90, la société ALENIA, a mis en place, au niveau européen, un procédé qui consiste à ajouter de l'acide tartrique ( $C_4H_6O_6$ ) à 40 g/l à une solution d'acide sulfurique dilué à 80 g/l. L'anodisation est réalisée à des températures comprises entre 30 et 40°C pour des tensions comprises entre 14 et 18V [81,108]. L'épaisseur des couches obtenues est inférieure à celle obtenue en milieu  $H_2SO_4$  concentré et est comprise entre 2 et 5  $\mu m$  en fonction des conditions opératoires.

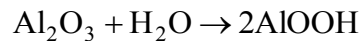
Boisier *et al.* ont montré dans une étude récente que l'ajout d'acide tartrique permet d'obtenir un réseau poreux de volume inférieur qui impactera directement l'étape suivante de colmatage. D'après ces résultats, l'acide tartrique réduit la dissolution chimique de l'oxyde et limite l'éjection d'ions  $Al^{3+}$  au niveau des sites précurseurs des pores par adsorption et/ou complexation de l'oxyde. La résistance à la corrosion serait améliorée par rapport à une anodisation sulfurique diluée sans ajout d'acide tartrique [108].

Parallèlement, la société américaine Boeing a breveté le procédé d'anodisation sulfo-borique (OASB) dont les concentrations sont comprises entre 3 à 5% en masse pour l'acide sulfurique et 0,5 à 1% en masse pour l'acide borique ( $H_3BO_3$ ). Pour des températures comprises entre 20

et 25 °C et une tension d'anodisation de 15 V, l'épaisseur de la couche anodique est comprise entre 1 et 3 µm [81]. Dans le cas d'un alliage 2024, le réseau poreux est tortueux et la taille des pores d'environ 10 nm est semblable à celle obtenue par anodisation sulfurique. Néanmoins, la résistance à la corrosion de telles couches est inférieure à celle obtenue lors d'une anodisation sulfo-chromique mais est similaire à celle obtenue lors d'une anodisation sulfurique. L'action de l'acide borique semble négligeable [109]. Cependant, la modification de l'OASB standard par Critchlow et ses collaborateurs et notamment de la température du bain à 35 °C permettrait d'obtenir des performances supérieures à l'anodisation sulfo-chromique en termes d'adhésion de film de peinture et de tenue en fatigue. Ce procédé semble prometteur d'autant que les résultats obtenus en enceinte climatique montrent que la résistance à la corrosion de telles couches après colmatage est proche de celle obtenue avec l'anodisation sulfo-chromique [110].

### 5.3) Procédé de « colmatage » des couches anodisées

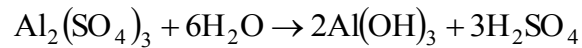
Après anodisation, la résistance des couches poreuses à la corrosion peut être renforcée par une opération dite de colmatage. Le principe généralement admis repose sur l'hydratation de l'oxyde d'aluminium formé lors de l'anodisation qui entraînerait le gonflement de la couche et par conséquent la fermeture partielle des pores.



Néanmoins, la structure chimique de la couche d'oxyde obtenue après anodisation est plus complexe et ne peut être simplement décrite par la formation d'un film d'alumine cristallisé de composition  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de boehmite  $\text{AlOOH}$  ou de gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dans lesquelles l'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  est en configuration octaédrique. En réalité, il est plus juste de considérer une structure amorphe dans laquelle 65% des cations  $\text{Al}^{3+}$  adoptent une configuration tétraédrique de type  $\text{AlO}_4$  et 35% une configuration octaédrique de type  $\text{AlO}_6$  et où les sulfates sont distribués de façon homogène [98]. Un traitement thermique adapté permet de cristalliser la structure en éliminant les molécules d'eau en excès et les ions sulfates.

Dès lors, l'immersion dans des solutions de colmatage à des températures élevées entraîne, par hydrolyse, la transformation des clusters tétraédriques en clusters octaédriques, plus

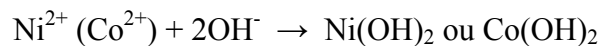
stables, et dans le cas d'une anodisation sulfurique, le relâchement des ions sulfates contenus dans l'oxyde selon :



Cette transformation est favorisée par la diffusion rapide (inférieure à 5 minutes) des molécules d'eau à travers le réseau poreux et par l'incorporation de groupes hydroxyles dans la structure. La modification de la structure chimique de l'oxyde amorphe a très peu d'effet sur la morphologie en nid d'abeilles des couches et plus particulièrement sur l'organisation des nanotubes observable sur la Figure 16.

Les procédés de colmatage ont également pour fonction l'insertion d'inhibiteurs de corrosion dans le réseau poreux afin de constituer un réservoir potentiel. Les inhibiteurs les plus répandus sont issus de sels de chrome, de nickel, de cobalt et de cérium :

- Ainsi le colmatage au bichromate de potassium a été largement utilisé dans l'industrie aéronautique et aérospatiale [111,112,113,114,115,116]. L'absorption de  $\text{CrO}_4^{2-}$  à l'intérieur des pores, favorisée par la charge résiduelle positive des pores et l'interaction coulombienne qui en résulte, confère une excellente résistance en milieu marin alcalin par formation dans les pores d'un hydroxybichromate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ) ou d'un oxichromate d'aluminium ( $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$ ).
- Le colmatage aux acétates de nickel et/ou de cobalt permet l'incorporation des sels de nickel qui s'hydrolysent et précipitent selon la réaction suivante [114,115,117,118] :



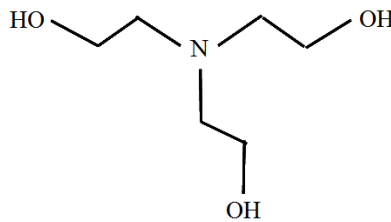
La résistance à la corrosion des couches colmatées aux acétates de nickel ou de cobalt est souvent inférieure à celle des couches colmatées avec le bichromate de potassium car la pénétration dans l'oxyde des ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  est limitée [119]. L'hydroxyde de nickel ou de cobalt précipite alors essentiellement à l'extrême surface de l'oxyde.

- L'utilisation de terres rares telles que le cérium est également envisagée et apparaît prometteuse. Les terres rares sont des inhibiteurs de la réaction cathodique. L'acétate, le nitrate et les sulfates de cérium sont les sels les plus couramment utilisés et provoquent la précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium en surface [98]. La pénétration du cérium à l'intérieur des pores est limitée d'autant que sa taille est environ deux fois supérieure à celle des ions Ni (II), Co (II) et Cr (VI) [120]. La tenue

à la corrosion des alliages d'aluminium colmatés par les sels de cérium est bonne pour la majorité des alliages d'autant que le cérium possède une vertu cicatrisante qui permet de limiter la propagation des piqûres. Il a néanmoins été montré que l'efficacité de ce type de colmatage sur les alliages des séries 2XXX, riches en cuivre, est insuffisante (essais sur alliage 2024) [121].

En raison des contraintes toxicologiques pour l'homme et l'environnement, d'autres solutions de colmatage ont également été envisagées :

- Dans le but d'améliorer la qualité du colmatage à l'eau bouillante, le colmatage à base de triéthanolamine a été développé (TEA). La TEA, de part sa structure chimique, possède une action catalytique qui permet d'accélérer les réactions associées au colmatage. Il favorise également la précipitation d'oxydes hydratés dans les pores [122,123].



**Figure 18 : Formule moléculaire développée de la triéthanolamine (TEA)**

- Le colmatage à base d'acides gras ou d'acides carboxyliques à longues chaînes carbonées permet de former un savon hydrophobe à la surface de la couche (traces résiduelles d'acide dans les pores de la couche). La solubilité de ces composés dans l'eau varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (diminution lorsque le nombre de carbones augmente). La résistance à la corrosion en milieu alcalin suite à ce type de colmatage est bonne mais s'avère insuffisante en milieu acide. De manière générale, ces colmatages sont utilisés pour la protection d'enjoliveurs ou de réflecteurs car ils n'altèrent pas la transparence des films obtenus sur des surfaces brillantées [116].
- Pour remplacer le colmatage au bichromate de potassium, l'utilisation d'ions lithium sous la forme  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  semble s'avérer efficace vis-à-vis des problèmes de corrosion. Par rapport au colmatage à l'eau bouillante, la résistance des couches colmatées par  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  est plus élevée [124].

En fait, les propriétés de diffusion d'espèces ioniques à travers la nanostructure d'aluminium oxydé dépendent directement de la taille des pores et de la composition de l'oxyde, qui confère aux pores une charge résiduelle surfacique positive conformément aux constantes d'acidités relatives aux groupes Al-OH et Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Lorsque le diamètre des pores est inférieur à 20 nm, le champ électrique surfacique résultant de la charge positive des pores, bloque les pores et limite la diffusion cationique. De fait, ces ions pénètrent difficilement dans le réseau poreux et se retrouvent majoritairement au sommet des pores [98].

## 6) Bilan de l'étude bibliographique

Les alliages d'aluminium des séries 2XXX et 7XXX, de part leurs propriétés mécaniques, sont largement utilisés dans le milieu aéronautique comme matériaux de structure. Les propriétés mécaniques de ces alliages découlent de la précipitation durcissante des phases  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et/ou S-Al<sub>2</sub>CuMg pour les alliages des séries 2XXX et de la phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> pour les alliages des séries 7XXX. Cependant, lors de l'élaboration des alliages se forment des phases intermétalliques « grossières » de taille importante (1-20  $\mu$ m) et totalement insolubles dans l'aluminium qui peuvent être répertoriées très simplement en deux classes :

- les phases intermétalliques riches en cuivre,
- les phases à faible teneur en cuivre ou sans cuivre.

Ces phases intermétalliques affectent directement la résistance à la corrosion des alliages. Pour permettre l'utilisation de ces alliages d'aluminium, un traitement de surface est appliqué en vue d'améliorer leur comportement en corrosion. Ainsi, les pièces sont généralement dégraissées/décapées, anodisées et colmatées puis peintes. De nombreuses variantes de ces procédés existent ou sont en cours d'étude ou de développement. L'objectif principal de ces études est de trouver des remplaçants ou des alternatives à l'utilisation de sels de Cr (VI) et/ou de nickel.

Cependant très peu d'études ont pris en compte le caractère polyphasé des alliages d'aluminium de type Al-Cu et Al-Zn-Mg-Cu. Comme cela est mentionné par certains auteurs, certaines phases intermétalliques ont un comportement électrochimique particulier, qui semble être à l'origine des défauts présents dans les différentes couches protectrices (anodisation, conversion chimique...).

Cette étude vise donc à étudier le comportement électrochimiques des composés intermétalliques purs, sans contribution de la matrice environnante comme c'est généralement

le cas dans ce type de travail [68,73,77]. En effet, les méthodes mises en œuvre utilisent diverses peintures/laques pour isoler le substrat du composé intermétallique qui reposent sur un certain nombre d'hypothèses expérimentales difficilement vérifiables (étanchéité, évolution avec le temps).

## Références bibliographiques

- 
- [1] K.R Van Horn, *Aluminium : properties, physical metallurgy and phase diagrams*, American Society for Metals (1971)
- [2] M. Bernard, *Cours de Chimie Minérale*, Ed. Dunod, 18 306-30
- [3] C. Vargel, *Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur
- [4] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier-Villars, Paris (1963) 170
- [5] A. Pernot-Gehin, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés*, Thèse de l'université de Nancy (2007)
- [6] J.E Hatch, *Aluminium : properties and physical metallurgy*, American Society for Metals (1984) 2
- [7] Groupe Péchiney, *Mise en œuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages*, Ed. Eyrolles (1964)
- [8] S. Wernick et R. Pinner, *Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages*, Ed. Eyrolles (1962)
- [9] J.R Daus, *Aluminium and aluminium alloys*, Materials Park (1993) 18
- [10] D.J Alterpohl, *Aluminium: Technology, application and environment*, Metals and Materials Society (1998) 446
- [11] The Aluminium Association N.Y last edition, *Registration record of Aluminium Association Alloy Designations and Chemical Composition limits for Wrought Aluminium Alloys*
- [12] F. Andreatta, *Local electrochemical behaviour of 7XXX alloys*, Thèse de l'Université de Trento Italie (2004)
- [13] N. Birbilis, R.G Buchheit, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys*, Journal of The Electrochemical Society 152 (2005) B140-B151
- [14] R.G Hamerton, H Cama, M.W Meredith, *Development of the coarse intermetallic particle population in wrought aluminium alloys during ingot casting and thermo-mechanical processing*, Materials Science Forum 331-337 (2000) 143-154
- [15] N.A Belov, A.A Aksenov, D.G Eskin, *Iron in Aluminium alloys : impurity and alloying element*, Ed. Taylor and Francis (2002) 15
- [16] R. Ayer, J.Y Koo, J.W Steeds, B.K Park, *Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A16A (1985) 1925-1936

- [17] N.A Belov, A.A Aksenov, D.G Eskin, *Iron in Aluminium alloys : impurity and alloying element*, Ed. Taylor and Francis (2002) 138
- [18] M. Puiggali, A. Zielinski, J.M Olive, E. Renauld, D. Desjardins, M. Cid, *Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*, Corrosion Science 40 (1998) 805-819
- [19] A.K Mukhopadhyay, V.V Rama Rao, C.R Chakravorty, *The influence of constituent particules on the quality of hard anodic coatings on fully heat treated AA7075 extrusion products*, Materials Science Forum 217-222 (1996) 1617
- [20] J. Idrac, *Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2005)
- [21] S. Minhua, F. Yan, H. Ronggang, L. Changjian, *A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Materials Science and Engineering A344 (2003) 323-327
- [22] R.G Buchheit, R.K Boger, M.C Caroll, R.M Leard, C. Paglia, J.L Searles, *The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys*, JOM (2001) 29-33
- [23] G.S Chen, M.Gao, R.P Wei, *Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminium alloy 2024-T3*, Corrosion Science (1996) 8-15
- [24] P.S Pao, C.R Feng, S.J Gill, *Corrosion fatigue crack initiation in aluminum alloys 7075 and 7050*, Corrosion 56 (2000) 1022-1031.
- [25] X.M Li, M.J Starink, *Effect of compositional variations on characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7000 aluminum alloys*, Materials Science Technology 17 (2001) 1324-1328
- [26] R.Z Nakazato, E.N Codaro, A.L Horovistiz, L.R.O Hein, *A metallurgical study of aluminium alloys used as aircraft components*, Praktische Metallographie 38(2) (2001) 74-87
- [27] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pèbère, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surface and Coatings Technology 154 (2001) 94-103
- [28] M. Gao, C.R Feng, R.P Wei, *An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 29A (1998) 1145-1151
- [29] E.A Starke, J.T Staley, *Application of modern aluminium alloys to aircraft*, Progress in Aerospace Science 32 (1996) 131-172
- [30] J.D Robson, P.B Prangnell, *Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys*, Acta Materialia 49 (2001) 599-613



- 
- [31] T.S. Srivatsan, S. Sriram, D. Veeraraghavan, V.K. Vasudevan, *Microstructure, tensile deformation and fracture behaviour of aluminium alloy 7055*, Journal of Materials Science 32 (1997) 2883
- [32] S. Wang, C. Li, M. Yan, *Determination of structure of  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  phase in aluminum-copper-manganese alloys*, Materials Research Bulletin 24(10) (1989) 1267-70
- [33] T.L. Zoeller, T.H. Sanders, *The rate of solidification and the effects of local composition on the subsequent nucleation of  $Al_{20}Cu_2Mn_3$  dispersoid phase in Al-4Cu-0.3Fe-0.4Mn-0.2Si alloys*, Journal de Physique IV: Proceedings 120 (2004) 61-68
- [34] J.K. Park, A.J. Ardell, *Precipitation at grain boundaries in the commercial alloy Al 7075*, Acta Metallurgica 34 (1986) 2399-2409
- [35] J.K. Park, A.J. Ardell, *Effect of retrogression and reaging treatments on the microstructure of Al-7075-T651*, Metallurgical Transactions A 15A (1984) 1531-1543
- [36] J.L. Murray, *The Aluminium-Copper system*, International Metals Reviews 30 (5) (1985) 211-233
- [37] J.R. Davis, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993) 560-575
- [38] M. Reboul, *Corrosion des alliages d'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur
- [39] J.K. Park, A.J. Ardell, *Precipitate microstructure of peak-aged 7075 aluminum*, Scripta Metallurgica 22 (1988) 1115-1119
- [40] Y.A. Bagaryatskii, *Mechanism of natural aging of aluminum alloys*, Doklady Akademii Nauk S.S.S.R., 87 (1952) 559-562
- [41] L.F. Mondolfo, *Structure of the aluminum-magnesium-zinc alloys*, Metallurgical Reviews 16 (1971) 95-124
- [42] A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, A. Reeves, *Tomographic atom probe study of age hardening precipitation in industrial AlZnMgCu (7050) alloy*, Materials Science Forum, 217-222 (1996) 695-700
- [43] V. Hansen, K. Stiller, G. Waterloo, J. Gjonnes, X.Z. Li, *Structures and transformations during artificial aging of an industrial 7XXX-series Al-Zn-Mg-Zr alloy*, Materials Science Forum, 396-402 (2002) 815-820
- [44] G. Waterloo, V. Hansen, J. Gjonnes, S.R. Skjervold, *Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al-Zn-Mg-(Cu,Zr) alloys*, Materials Science and Engineering A A303 (2001) 226-233
- [45] L.K. Berg, J. Gjonnes, H. Hansen, X.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L.R. Wallenberg, *GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging*, Acta Materialia 49 (2001) 3443-3451

- 
- [46] X.Z Li, V. Hansen, J. Gjønnes, L.R Wallenberg, *HREM study and structure modeling of the  $\eta'$  phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys*, Acta Materialia 47 (1999) 2651-2659
- [47] Z.W Huang, M.H Loretto, R.E Smallman, J. White, *The mechanism of nucleation and precipitation of 7075-0.7 Li alloy*, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994) 549-559
- [48] H. Liang, S.L Chen, Y.A Chang, *A thermodynamic description of the Al-Mg-Zn System*, Metallurgical and materials transactions A 28 (1997) 1725-1734
- [49] M. Tanaka, R. Dif, T. Warner, *Chemical composition profiles across grain boundaries in T6, T79 and T76 tempered AA7449 alloy*, Materials Science Forum 396-402 (2002) 1449-1454
- [50] G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes*, Ed. Lavoisier (2002) 192
- [51] E. McCafferty, *The electrode kinetics of pit initiation on aluminium*, Corrosion Science 37 (1995) 481-492
- [52] D. Landolt, *Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1997) 243-249
- [53] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, *A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Materials Science and Engineering A344 (2003) 323-327
- [54] A. Boag, A.E Hughes, A.M Glenn, T.H Muster, D. McCulloch, *Corrosion of AA2024-T3 Part I : localised corrosion of isolated IM particles*, Corrosion Science 53 (2011) 17-26
- [55] K. Sieradzki, N. Dimitrov, *Evolution of localized corrosion in aluminum alloy 2024-T3*, Localized Corrosion, Proceedings of the Corrosion/2001 Research Topical Symposium, Houston, TX, United States (2001) 293-299
- [56] T.G Dunford, B.E Wilde, *The use of quantitative microscopy in studying the localized corrosion of aluminium 7075*, Microstructural Science 15, (1987) 263-272
- [57] C.J Newton, N.J.H Holroyd, *Time-lapse video techniques in the corrosion testing of aluminum alloys*, ASTM Special Technical Publication 1134 (New Methods for Corrosion Testing of Aluminium Alloys ) (1992) 153-179
- [58] R.P Wei, C.M Liao, M.Gao, *A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A 29(4) (1998) 1153-1160
- [59] G.C Wood, W.H Sutton, J.A Richardson, T.N.K Riley, A.G Malherbe, *The mechanism of pitting of aluminum and its alloys*, International Corrosion Conference Series, Localized Corrosion NACE-3 (1974) 526-546

- 
- [60] G.E Thompson, *Corrosion and filming behavior of aluminum and its alloys*, Materials Science Forum 217-222 (1996) 95-106
- [61] N. Birbilis, B. Hinton, *Corrosion and corrosion protection of aluminium*, Fundamentals of Aluminium Metallurgy (2011) 574-604
- [62] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie : du minerai au matériau*, Ed. Dunod (2002) 1024
- [63] Q. Meng, G.S Frankel, *Effect of Cu content on corrosion behavior of 7XXX series aluminum alloys*, Journal of The Electrochemical Society 151 (5) (2004) B271-B283
- [64] J.F Li, Z.Q Zheng, W.J Chen, W.D Ren, X.S Zhao, *Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys*, Corrosion Science 49 (2007) 2436-2449
- [65] T. Ramgopal, P.I Gouma, G.S Frankel, *Role of grain-boundary precipitates and solute-depleted zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150*, Corrosion 58(8) (2002) 687-697
- [66] S. Maitra, G.C English, *Mechanism of localized corrosion of 7075 alloy plate*, Metallurgical Transactions A 12(3) (1981) 535-541
- [67] T. Ramgopal, G.S Frankel, *Role of alloying elements and intermetallic particles in the intergranular corrosion of AA7150*, Proceedings - Electrochemical Society 2000-23 (Corrosion and Corrosion Prevention of Low Density Metals and Alloys) (2001) 411-421
- [68] J.F Li, Z. Ziqiao, J. Na, T. Chengyu, *Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing  $S(Al_2CuMg)$  and  $\theta'(Al_2Cu)$  precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1*, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 325-329
- [69] B. Mazurkiewicz, A. Piotrowski, *The electrochemical behaviour of the  $Al_2Cu$  intermetallic compound*, Corrosion Science 23 (1983) 697-707
- [70] R.R Leard, R.G Buchheit, *Electrochemical characterization of copper-bearing intermetallic compounds and localized corrosion of Al-Cu-Mg-Mn alloy 2024*, Materials Science Forum 396-402 (2002) 1491-1496
- [71] N. Birbilis, R.G Buchheit, *Investigation and discussion of characteristics for intermetallic phases common to aluminium alloys as a function of solution pH*, Journal of The Electrochemical Society 155 (3) (2008) C117-C126
- [72] K. Ogle, M. Serdechnova, M. Mokaddem, P. Volovitch, *The cathodic dissolution of Al,  $Al_2Cu$  and Al alloys*, Electrochemical acta 56 (2011) 1711-1718
- [73] N. Birbilis, M.K Cavanaugh, R.G Buchheit, *Electrochemical behaviour and localized corrosion associated with  $Al_7Cu_2Fe$  particles in aluminium alloy 7075-T651*, Corrosion Science 48 (2006) 4202-4215

- 
- [74] T.J.R Leclère, R.C Newman, *Self-regulation of the cathodic reaction kinetics during corrosion of AlCu alloys*, Journal of the Electrochemical Society 149 (2002) B52-B56
- [75] F. Andreatta, H. Terryn, *Use of scanning Kelvin probe force microscopy and microcapillary cell to investigate local corrosion behaviour of 7XXX aluminium alloys*, European Federation of Corrosion Publications (2007) 126-136
- [76] R.G Buchheit, M.A Martinez, L.P Montes, *Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al<sub>2</sub>CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments*, Journal of The Electrochemical Society 147 (2000) 119-124
- [77] R.G Buchheit, L.P Montes, M.A Martinez, J. Michael, P.F Hlava, *The electrochemical characteristics of bulk-synthesized Al<sub>2</sub>CuMg*, Journal of The Electrochemical Society 146 (12) (1999) 4424-4428
- [78] D. Zhu, W.J Van Ooij, *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3*, Corrosion Science 45(10) (2003) 2163-2175
- [79] M.B Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3*, Journal of The Electrochemical Society 149 (9) (2002) B428-B439
- [80] J.M Kape, *Pretreatment of aluminium by cleaning and etching*, Product Finishing (London) 26 (8) (1973) 12-16
- [81] J.S Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur (2008)
- [82] J.R Davis, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993) 456
- [83] J.M Kape, *Chemical etching of aluminium in caustic soda based solutions*, Transactions of The Institute of Metal Finishing 48 (1970) 43-50
- [84] J.M Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, *Influence of the aluminium surface on the final results of a two-step anodizing*, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 6352-6357
- [85] A.J Davenport, B. Liu, *Copper accumulation during cleaning of Al-Cu alloys*, Electrochemical Society Proceedings 2000-23 (2001) 41-46
- [86] C.M Rangel, T.I Paiva, P.P da Luz, *Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy : the effect of pre-treatments*, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 3396-3402
- [87] I. Pires, L. Quintino, C.M Rangel, G.E Thompson, P. Skeldon, X. Zhou, *Influence of pre-treatments on the surface condition of 2024-T3 aluminium alloy*, Transactions of The Institute of Metal Finishing 78 (5)(2000) 179-185
- [88] L.D Brown, *Cleaning and pretreatment of aluminium*, Metal Finishing Journal 20(233) (1974) 140-142

- 
- [89] J.M Cuntz, M. Villatte, *Physico-chemical characterization of aluminium alloy surfaces after sulphochromic pickling prior to bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives 6 (4) (1986) 221-224
- [90] J.R Davis, *Aluminium and aluminium alloys*, ASM Specialty Handbook (1993) 440-442
- [91] B. Chambers, *Etching of aluminium alloys by ferric ion*, Metal Finishing 98(3) (2000) 26-29
- [92] P.F.A Bijlmer, *Pickling aluminium alloys for adhesive bonding*, Metal Finishing 69(12) (1971) 34-40
- [93] J.R Williamson, *Surface pretreatment of an aluminium alloy using alternatives to chromic acid etching*, Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society 25th (2002) 540-542
- [94] W.R Graff, D.C Sargent, *A new grain-boundary etchant for aluminium alloys*, Metallography 14 (1981) 69-72
- [95] W.D Chandler, *Electrolytic aluminum polishing processes*, United States patent (2003)
- [96] M.I Khokhar, Karimullah, *Electrolytic polishing of aluminium*, Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research 7(3) (1964) 188-191
- [97] K. Mizuno, A. Nylund, I. Olefjord, *Surface reactions during pickling of an aluminium magnesium silicon alloy in phosphoric acid*, Corrosion Science 43 (2001) 381-396
- [98] E. Rocca, D. Vantelon, A. Gehin, M. Augros, A. Viola, *Chemical reactivity of self-organized alumina nanopores in aqueous medium*, Acta Materialia 59 (2011) 962-970
- [99] V. Moutarlier, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003)
- [100] L. Markowitz, *Hard anodic coatings on aluminum alloys: evaluation and control of porosity*, Metal Finishing 90 (12) (1992), 19-24
- [101] G.E Thompson, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films 297 (1997), 192-201
- [102] Y. Xu, G.E Thompson, G. Wood, *Mechanism of anodic film growth on aluminium*, Institute of Metal Finishing 63 (1985) 98-104
- [103] F. Keller, M.S Hunter, D.L Robinson, *Structural features of oxide coatings on aluminium*, Journal of the Electrochemical Society 100 (1953) 411-419
- [104] J.F Murphy, C.E Michelson, *Proceeding of a conference on anodizing Aluminium in Nottingham* (1961) 83-95

- 
- [105] P. Campestrini, *Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique*, Corrosion Science 42 (2000) 1853-1861
- [106] J.P O'Sullivan, G.C Wood, C. Graham, *Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Physical and Engineering Sciences 317 (1970), 511-543
- [107] M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon, G.E Thompson, *Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys*, Surface Interface Analysis 42 (2010) 241-246
- [108] G. Boisier, *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuse de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées*, Thèse de l'université de Toulouse (2008)
- [109] G.E Thompson, L. Zhang, C. Smith, P. Skeldon, *Boric/sulphuric acid anodizing of aluminium alloys 2024 and 7075 : film growth and corrosion resistance*, Corrosion 55 (1999) 1052-1061
- [110] G. Critchlow, K. Yendall, D. Bahrani, A. Quinn, F. Andrews, *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys*, International Journal of Adhesion and Adhesives 26 (6) (2006) 419-453
- [111] S. Wernick et R. Pinner, *Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages*, Ed. Eyrolles (1962)
- [112] Y. Zuo, P-H Zhao, J-M Zhao, *The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions*, Surface and Coatings Technology 166 (2003) 237-242
- [113] B.R Cheng, L. Hao, *Comparative study of the Effects of Sealing Processes on the wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coatings*, Metal Finishing 98(5) (2000) 48-55
- [114] K. Bonnel, C. le Pen, N. Pébère, *E.I.S. characterization of protective coatings on aluminum alloys*, Electrochimica Acta 44(24) (1999) 4259-4267
- [115] J.A Gonzalez, S. Feliu Jr, A.K Bautista, E. Otero, S. Feliu, *Changes in cold sealing aluminium oxide films during ageing*, Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999) 845-854
- [116] R. Segond, *Colmatage des films d'alumine obtenus par anodisation*, Revue de l'Aluminium (1968) 209-215
- [117] P. Shulman, A.J Bauman, *Organic acid sealants for anodized aluminum - a new method for corrosion protection*, Metal finishing 93 (7) (1995) 16-19
- [118] C.T Speiser, *Theory and practice in dyeing and sealing anodized aluminium*, Electroplating and Metal Finishing 9 (1956) 109-116

- [119] E. Eichinger, J. Osborne, T. Van Cleave, *Hexavalent Chromium Elimination: An Aerospace Industry Progress Report*, Metal finishing 95(3) (1997) 36, 38, 40-41
- [120] A. Casalot, A Durupthy, *Chimie inorganique (2ème cycle)*, Ed. Hachette Supérieur (1993) 182-183
- [121] F. Mansfeld, C. Chen, C.B Breslin, D. Dull, *Sealing of anodized Aluminum Alloys with Earth Metal salt solutions*, Journal of The Electrochemical Society 145(8) (1998) 2792-2798
- [122] A. Bautista, E. Otero, V.K Lopez, J.A Gonzalez, *Effect of temperature and triethanolamine addition on the kinetics of Sealing anodized aluminium*, Plating and Surface Finishing 85(5) (1998) 110-114
- [123] A. Bautista, J.A Gonzalez, V. Lopez, *Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodized aluminium*, Surface and Coatings Technology 154 (2002) 49-54
- [124] C.M Rangel, M.A Travassos, *Alternative chromium free sealant anodizing procedure using lithium ions*, ATB Metallurgie 37(2-3-4) (1997) 184-187





## Chapitre II : Techniques expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés et de détailler les conditions expérimentales mises en œuvre pour réaliser ces travaux.

### 1) Matériaux utilisés

Les deux alliages d'aluminium étudiés sont des alliages forgés. Des plaques rectangulaires de dimensions 11,5 x 9,5 x 6 mm ont été extraites perpendiculairement au sens de la forge. Les plaques sont ensuite surfacées pour obtenir un état de surface quasi-miroir. L'alliage 7050 T74 est riche en zinc mais contient également du cuivre et du magnésium. L'alliage 2214 T6 contient principalement du cuivre mais également des proportions importantes de manganèse et de silicium. Le Tableau 7 donne les compositions nominales de ces deux alliages.

Alliages	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
2214 T6	0,72	0,17	4,5	0,89	0,54	0,02	0,03	0,03	-	Reste
7050 T74	0,04	0,09	2,2	0,01	2,2	0,01	6,3	0,04	0,10	Reste

**Tableau 7 : Composition nominale des alliages utilisés (% massique)**

Les traitements thermiques correspondant aux traitements T6 et T74 sont décrits respectivement ci-dessous :

- L'alliage 2214 T6 : après une mise en solution à environ 500°C puis une trempe, l'alliage est recuit à une température comprise entre 150 et 200°C pour permettre la précipitation durcissante et ainsi conférer les propriétés mécaniques adaptées à l'alliage.
- L'alliage 7050 T74 : après une mise en solution puis une trempe, l'alliage est recuit en deux étapes (24h à 120°C puis 12h à 175°C). Ce « sur-revenu » permettrait d'accroître la résistance à la corrosion des alliages 7XXX [1].

Par ailleurs, dans le but d'élaborer des phases intermétalliques, il a été nécessaire d'utiliser les éléments métalliques purs. Le Tableau 8 indique le degré de pureté de chaque matériau utilisé ainsi que la forme sous laquelle il se présente.

Eléments	Provenance	Pureté (%)	Forme
Al	Alfa Aesar	99,9	Granule 8-12 mm
Cu	Alfa Aesar	99,99	Bille $\Phi = 13$ mm
Cu	Alfa Aesar	99,9	Bille $1 < \Phi < 10$ mm
Fe	Alfa Aesar	99,97	Pièces formes irrégulières
Mn	Alfa Aesar	99,9	Pièces formes irrégulières
Si	Alfa Aesar	99,9999	Morceaux 0,1 à 2,5 cm
Mg	Alfa Aesar	99,95	Cylindre $\Phi = 6,35$ mm et $l = 12,7$ mm
Zn	Alfa Aesar	99,9999	Bille $1 < \Phi < 6$ mm

**Tableau 8 : Matières premières utilisées pour l'élaboration des phases intermétalliques**

Avant utilisation, les éléments tels que le cuivre et le fer sont nettoyés de leurs oxydes mécaniquement à l'aide d'une brosse métallique. D'autres comme le magnésium et le manganèse sont préparés par immersion dans une solution d'acide dilué : acide sulfurique pour le magnésium et acide nitrique pour le manganèse. Aucune préparation particulière n'est appliquée à l'aluminium, au silicium et au zinc.

## 2) Techniques de caractérisation

Au cours de ces travaux, les différentes techniques de caractérisation ont permis d'analyser les alliages d'aluminium de composition industrielle, de vérifier la qualité métallographique des phases intermétalliques élaborées en laboratoire, et de réaliser les analyses de surface (couche anodisées, couche de produits de corrosion...).

### 2.1) Microstructure

#### 2.1.1) Microscopie optique

Le microscope optique Olympus Vanox AHMT utilisé permet des grossissements relativement importants jusqu'à mille fois. Il est équipé d'un polariseur permettant d'obtenir des contrastes de phases dans certaines conditions.

Le laboratoire est également équipé d'une loupe binoculaire Zeiss permettant d'observer des échantillons massifs à des grossissements allant jusqu'à cinquante fois. Cette technique a été

largement utilisée pour caractériser les éprouvettes issues des essais en enceinte climatique de brouillard salin.

### 2.1.2) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La majeure partie de la caractérisation des échantillons a été réalisée au MEB au service commun de microscopie électronique et de microanalyse X de l'université (SCMEM), à l'aide d'un MEB Hitachi 4800 à effet de champ couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie de type KEVEX permettant de déterminer semi-quantitativement les compositions chimiques de nos échantillons.

L'observation des couches d'oxydes formées lors de l'anodisation a été réalisée entre 1 et 3kV. Lorsqu'il s'agit d'échantillons enrobés dans des résines époxy, un dépôt nanométrique de carbone a été nécessaire pour rendre conductrice la surface et éviter l'accumulation locale de charges (effet de charges) sous l'impact du faisceau électronique. Malgré le caractère isolant des alliages d'aluminium anodisés, les nanopores caractéristiques des couches d'oxydes poreuses formées par anodisation de ces alliages ont été analysés à très basse tension sans dépôt de carbone. Dans ce cas, la face opposée de l'échantillon est soigneusement polie pour assurer la conductivité et permettre l'évacuation des charges.

## 2.2) Composition

### 2.2.1) Microsonde de Castaing

Les analyses quantitatives ont également été effectuées au service commun de microanalyse de l'université (SCMEM) sur les microsondes CAMECA SX50 et SX100 équipées respectivement de 4 et 5 spectromètres à sélection de longueurs d'ondes (WDS). L'utilisation du programme X-PHI et de standards (métaux purs pour l'analyse des alliages et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour l'oxygène) permet de corriger les concentrations de première approximation obtenues [2]. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV qui permet en fonction des éléments à doser (Al, Cu, Fe, Mn, Si, Zn, Mg) d'analyser une profondeur dans le matériau plus ou moins importante. Plus généralement, celle-ci dépend de l'énergie du faisceau incident  $E_0$  en kV, du numéro atomique moyen  $Z$ , du nombre de masse moyen  $A$  et de la densité du matériau  $\rho$ . Elle peut être estimée à l'aide de la relation de Kanaya-Okayama ( $R_{KO}$ ) [3] :

$$R_{KO} = \frac{0,0276 \times A \times E_0^{1,67}}{Z^{0,89} \times \rho}$$

Le Tableau 9 donne la profondeur de pénétration en  $\mu\text{m}$  en fonction de l'énergie du faisceau incident pour les principales phases des alliages 2XXX et 7XXX.

	$E_0$ (kV)				Z	A	$\rho$
	5	10	15	20			
Al	0,41	1,3	2,6	4,2	13	27,0	2,7
$\text{Al}_2\text{Cu}$	0,3	0,9	1,7	2,8	18,3	39,2	4,4
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	0,3	0,9	1,8	2,9	17,5	37,2	4,2
$\text{Al}_2\text{CuMg}$	0,3	1,1	2,1	3,3	16,8	35,5	3,6
$\text{AlCuFeMnSi}$	0,3	1,0	2,0	3,3	15,7	33,0	3,5
$\text{MgZn}_2$	0,2	0,8	1,5	2,5	24,0	51,7	5,1
$\text{Mg}_2\text{Si}$	0,5	1,7	3,4	5,5	12,7	25,6	2

**Tableau 9 : Profondeur de pénétration en  $\mu\text{m}$  selon la relation de Kanaya-Okayama en fonction de la tension d'accélération des électrons et de la phase analysée**

### 2.2.2) Diffraction des rayons X

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre Philips X'Pert Pro PANALYTICAL de géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$  [4]. L'échantillon massif ou sous forme de poudre est fixe et horizontal. La source d'émission ainsi que le détecteur sont en mouvement, balayant ainsi un domaine angulaire par pas de  $0,01671^\circ$ . Le diffractomètre, muni d'une anticathode en cuivre, permet d'obtenir une radiation filtrée ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1,2} = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ou monochromatisée par un miroir hybride ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre est piloté par le logiciel X'Pert Data Collector. L'indexation des diffractogrammes obtenus est réalisée à l'aide du module EVA du logiciel Diffrac AT plus et de la compilation Pearson's [5,6]. Le montage en réflexion est présenté à la Figure 19.



**Figure 19 : Diffractomètre X'Pert Pro (montage en réflexion)**

Dans certains cas la taille des cristallites a été déterminé avec la formule de Debye-Scherrer, selon :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Avec D, la taille des cristallites en Å

$\lambda$ , la longueur d'onde du rayonnement X incident en Å

$\theta$ , l'angle de diffraction

$\beta$ , la largeur intrinsèque à mi-hauteur en radians

K, égal à 0,9 avec l'utilisation de la largeur à mi-hauteur.

Pour déterminer la largeur intrinsèque, nous avons utilisé la relation, liée à la forme des pics de diffraction :

$$\beta = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}}$$

Où  $\beta_{\text{exp}}$  représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction expérimental et  $\beta_{\text{inst}}$  correspond à la largeur instrumentale du diffractomètre.

$\beta_{\text{inst}}$  a été déterminée sur une poudre de silicium pur et est égale à 0,08°.

### 2.2.3) Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), encore appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA), renseigne sur la nature des atomes et des liaisons chimiques de l'extrême surface de l'échantillon à analyser.

Expérimentalement, l'échantillon est soumis à un flux de photons X et émet, par effet photoélectrique, des électrons qui sont alors analysés en énergie permettant l'identification et la quantification des éléments et/ou des espèces chimiques. Le calcul de l'énergie d'ionisation ou énergie de liaison,  $E_{\text{liaison}}$  des éléments et/ou des espèces chimiques de l'échantillon se fait par différence entre l'énergie du faisceau incident de rayons X,  $h\nu$ , et l'énergie cinétique de l'électron éjecté  $E_{\text{cinétique}}$ . Le bilan énergétique peut s'écrire selon :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

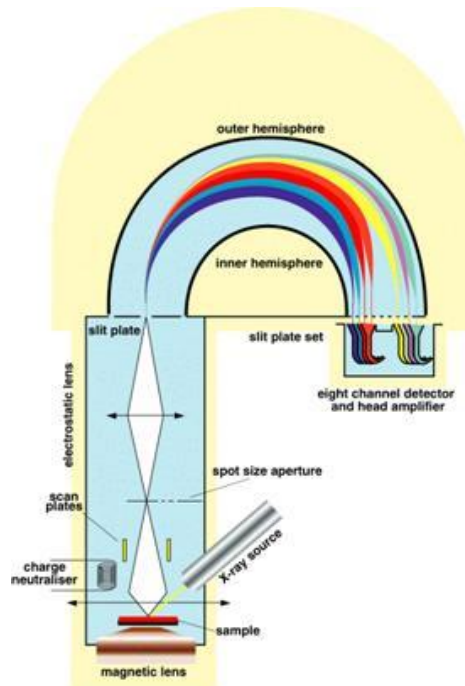
L'énergie d'ionisation correspond également à l'énergie de l'électron sur son orbitale moléculaire de départ, encore appelée énergie de liaison.

Le résultat d'une analyse XPS est un spectre représentant l'intensité des flux d'électrons émis en fonction de l'énergie d'ionisation (ou d'énergie de liaison) de ces électrons en surface du matériau. L'énergie d'ionisation (ou de liaison) est fonction de l'élément présent en surface et de son environnement chimique.

Les mesures XPS ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy (LCPME, UMR CNRS 7564) par Aurélien Renard sur un appareil AXIS ULTRA DLD (DLD pour Delay Lines Detector, le nouveau système dérivé de la fameuse boîte à fils de Charpak) de KRATOS (Manchester, Royaume-Uni). Le schéma de principe de l'appareil utilisé est précisé à travers la Figure 20. La chambre d'analyse est équipée principalement :

- d'une source de rayons X : Al-K $_{\alpha}$  monochromatisée à 1486,6 eV,
- d'un analyseur hémisphérique à 180° et de 165 mm de rayon moyen, avec multidétection à 115 canaux,
- d'un système de détection, situé à la sortie de l'analyseur,
- d'une caméra permettant de positionner correctement les échantillons,
- d'un canon à ions argon Ar<sup>+</sup> permettant un décapage des échantillons par bombardement ionique.

La surface couverte par le faisceau est de  $700 \times 300 \mu\text{m}$  et l'épaisseur sondée est comprise entre 2 et 5 nm.



**Figure 20 : Schéma de principe de l'appareil XPS Kratos AXIS ULTRA DLD**

Les références utilisées pour la calibration de l'appareil sont l'or et le cuivre, caractérisés par les niveaux d'énergie  $\text{Cu } 2p_{3/2} = 932,7 \text{ eV}$  et  $\text{Au } 4f_{7/2} = 83,9 \text{ eV}$ . Les spectres obtenus à haute résolution (à  $0,1 \text{ eV}$ ) sont traités comme indiqué ci-après :

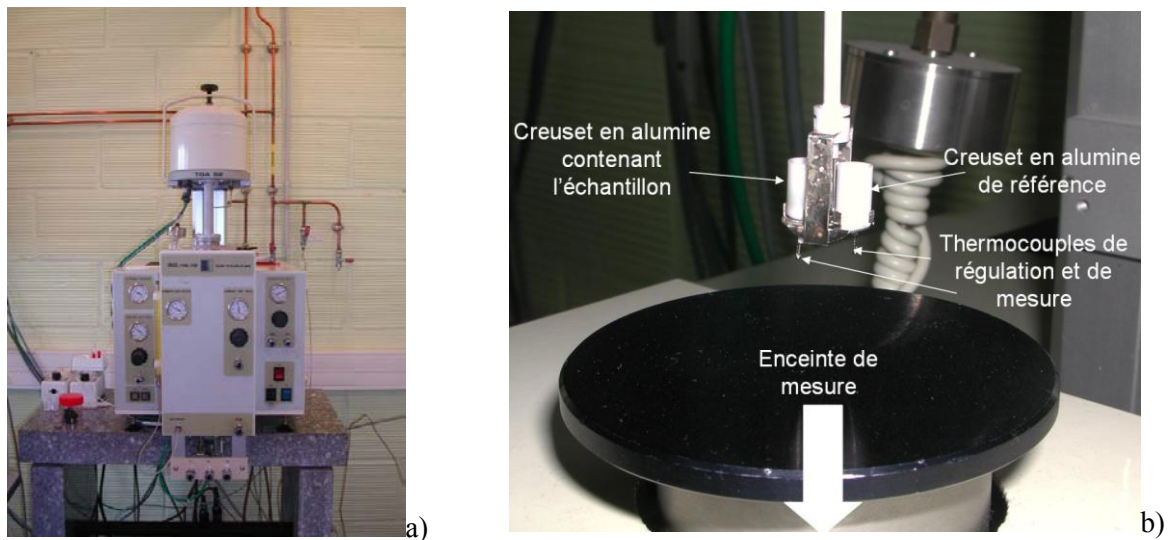
- lissage des spectres (méthode de Savitzky Golay),
- soustraction du fond continu (méthode de Shirley),
- calibration sur le pic du carbone (l'énergie de liaison du carbone 1s dans une liaison C-C a été déterminée égale à une valeur de  $284,6 \text{ eV}$ ) et compensation de l'effet de charge éventuel,
- attribution des différents pics,
- décomposition : utilisation des fonctions mathématiques de Gauss et Lorentz. Seuls les pics dont l'aire est supérieure au seuil de détection ( $0,1\%$ ) sont pris en considération,
- analyse quantitative : la normalisation de l'aire des différentes composantes chimiques de chaque élément permet de comparer la concentration en surface d'une espèce ou d'un élément chimique donné.

Au cours de cette étude, la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée à la fois sur des échantillons intermétalliques massifs (phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  par exemple) que sur des poudres dans le

cas de l'analyse d'oxydes. L'indentification des pics photoélectriques ou Auger a été réalisée à l'aide de la base de donnée numérique NIST [7].

#### 2.2.4) Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer les températures de transformation de phase des échantillons grâce aux effets thermiques. Cette technique a été particulièrement utilisée pour déterminer les températures de transition et de fusion des phases intermétalliques après élaboration permettant la mise en place des étapes de recuit lors des synthèses des phases intermétalliques. L'appareillage utilisé est de type SETARAM 92 (Figure 21a). Les effets thermiques sont mesurés par deux thermocouples situés en dessous des creusets en alumine (volume de 100  $\mu$ l) visibles sur la Figure 21b. L'un des deux est un creuset en alumine vide permettant de mesurer les effets thermiques liés au creuset. L'autre contient l'échantillon à analyser. Par différence, il est possible de déterminer les données expérimentales relatives à l'échantillon.



**Figure 21 : ATD SETARAM 92 (a) et mise en place de l'échantillon à analyser (b)**

Les courbes expérimentales ont été réalisées avec une vitesse de montée en température lente (3 °C/min) permettant une précision suffisante pour la détermination des températures caractéristiques. La température maximale atteinte dépend du type d'échantillon élaboré.

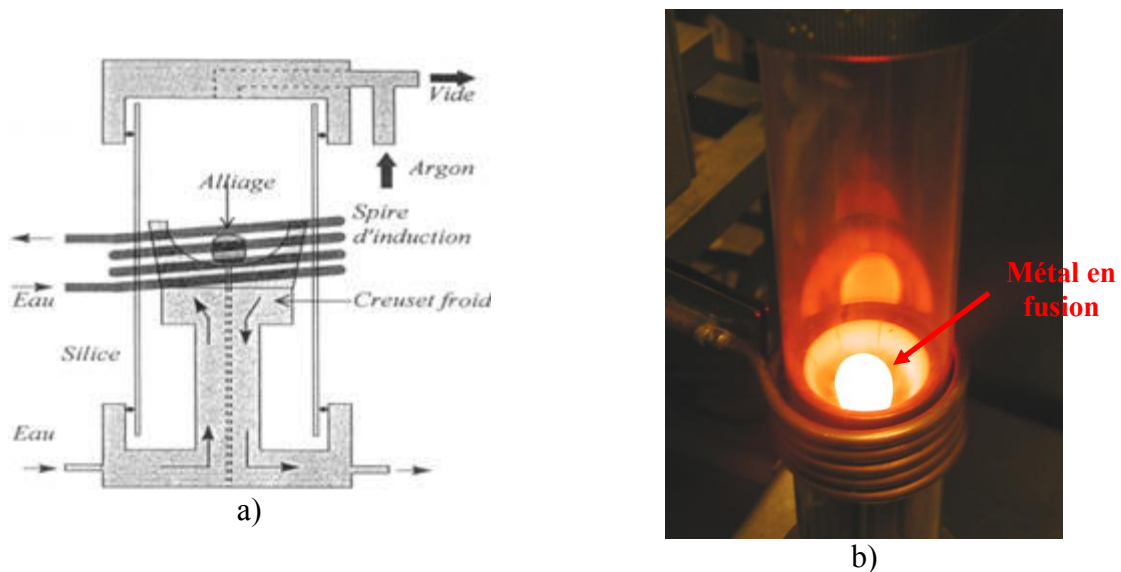


### 3) Techniques d'élaboration des matériaux

Deux moyens d'élaboration différents ont été mis en oeuvre : le four à induction haute-fréquence et les fours verticaux à résistances électriques.

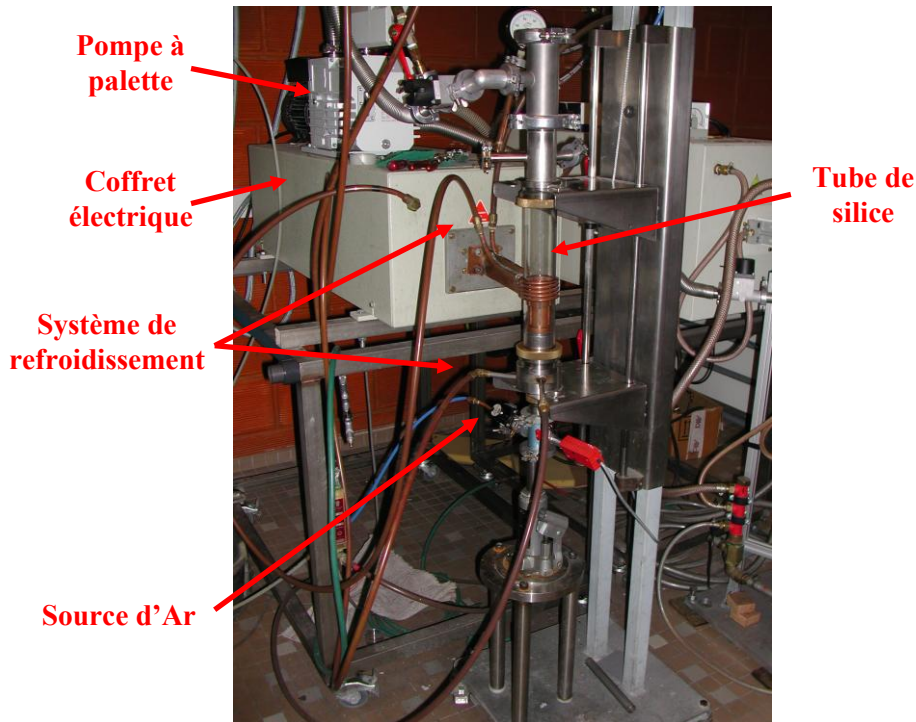
#### 3.1) Four à induction haute fréquence

La majeure partie des échantillons a été élaborée à l'aide d'un four à induction haute fréquence. Le four est alimenté par un générateur à des fréquences comprises entre 80 et 300kHz. La puissance atteinte oscille entre 40 et 60 kW. Les éléments constitutifs de l'échantillon à élaborer sont placés dans un creuset segmenté en cuivre (sole), refroidi continuellement à l'eau et isolé de l'air ambiant par un tube en silice. Une pompe primaire associée à une source d'argon (impuretés < 6 ppm) permet d'obtenir une atmosphère inerte à l'intérieure du tube en silice. Lors de la fusion, la pression d'argon à l'intérieur de l'enceinte est d'environ 0,6-0,7 atm d'argon pour éviter la volatilisation, l'oxydation de certains éléments (Al, Mg, Si,...) et/ou la condensation de ces éléments sur les parois froides du tube de silice. Le courant, qui parcourt une spire en cuivre refroidie à l'eau, assure la création de courants induits à travers les morceaux métalliques, permettant leur fusion rapide. Le temps de maintien à l'état liquide (Figure 22b) dépend du type de phase intermétallique élaborée. L'arrêt brutal du générateur assure un refroidissement rapide (trempe) des échantillons. Généralement, plusieurs fusions sont nécessaires pour éviter de former des zones non fondues appelées infondus.



**Figure 22 : Schéma du dispositif du four à induction haute fréquence (a) et métal en fusion (b)**

Le dispositif de la Figure 23 permet d'obtenir des lingots ovoïdaux de masse maximale 40 g. Les échantillons élaborés au cours de ces travaux sont compris entre 10 g et 30 g.

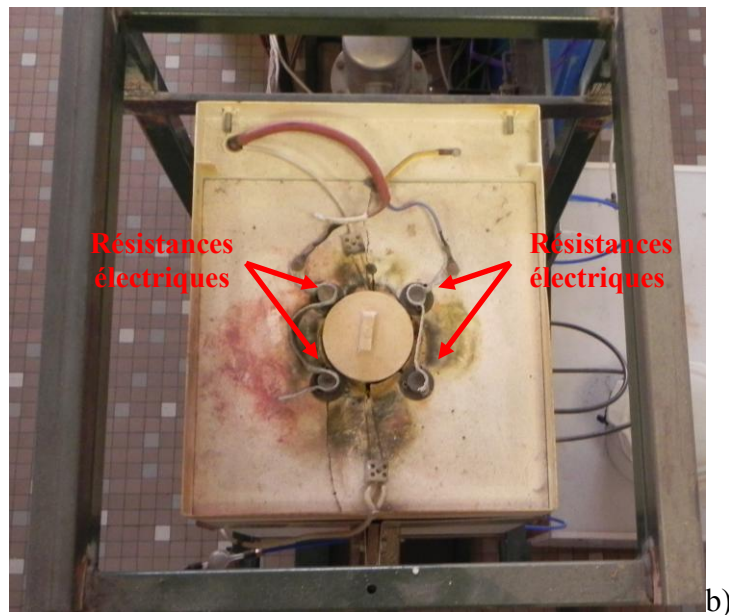


**Figure 23 : Four à induction classique**

### 3.2) Four vertical à résistances électriques

Les fours verticaux (Figure 24) Pyrox 1 et 2 contiennent 5 et 6 résistances électriques permettant des températures maximales de chauffe respectives de 1350 et 1500 °C. Les résistances sont placées de part et d'autre d'un tube en alumine assurant la chauffe par effet Joule. Les éléments sont placés dans un creuset en carbone vitreux puis positionnés à l'aide d'une tige en alumine à l'intérieur du four au niveau de la zone optimale de chauffe. La base du tube en alumine est constamment refroidie à l'eau (circulation en série sur les deux fours) pour éviter une élévation de température des pièces métalliques voisines (inox ou aluminium). Une pompe à palette permet de réaliser des vides primaires sur l'enceinte. Une source d'argon de type Alphagaz 2 (impuretés < 1 ppm) assure un balayage constant dans l'enceinte lors des synthèses limitant ainsi les risques d'oxydation des éléments. Par ailleurs, il est important de noter l'impossibilité de refroidir rapidement les échantillons, la vitesse de refroidissement étant limitée par l'inertie du four.

Remarque : il est également possible à l'aide d'une pompe à diffusion d'obtenir des vides secondaires, généralement destinés à des synthèses sous vide.



**Figure 24 : Fours verticaux pyrox : vue de face (a), vue de dessus (b)**

Dans la majeure partie des cas, les fours verticaux Pyrox sont utilisés lors de recuits de longue durée sous atmosphère inerte des échantillons élaborés au préalable via le four à induction haute fréquence. Les recuits « longue durée » permettront de stabiliser les phases intermétalliques recherchées.

#### 4) Techniques de caractérisation électrochimique

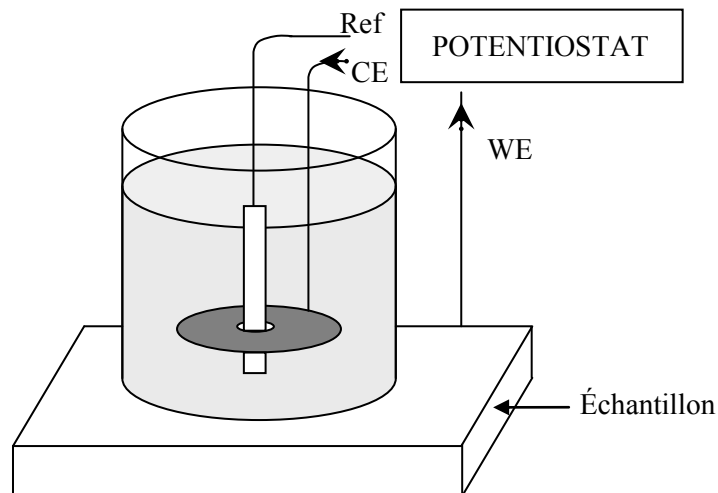
Pour caractériser le comportement électrochimique des phases intermétalliques élaborées, plusieurs techniques ont été utilisées :

- le suivi du potentiel de corrosion (Ecorr),
- les courbes de polarisation ou intensité/potentiel (voltamétrie),
- la spectroscopie d'impédance électrochimique,
- la spectro-électrochimie d'émission atomique (AESEC),
- le couplage galvanique.

##### 4.1) Description de la cellule électrochimique et des potentiostats

La cellule électrochimique utilisée lors de ces travaux a une contenance d'environ 100ml. Les essais ont été réalisés à température ambiante et sans agitation. La majeure partie des expériences est réalisée à l'aide d'un montage à trois électrodes (Figure 25) :

- Une électrode de référence dite 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),
- Une contre électrode CE en platine (grille de platine),
- Une électrode de travail constituée par le matériau étudié (WE).



**Figure 25 : Cellule électrochimique à trois électrodes**

Pour l'étude des phases intermétalliques, la surface de l'électrode de travail est de 0,5 cm<sup>2</sup> alors que pour l'étude d'échantillons découpés puis anodisés, la surface est de 14 cm<sup>2</sup>. Dans chaque cas, la contre électrode de travail est placée en vis-à-vis de l'électrode de travail.

Deux électrolytes différents ont été choisis :

- NaCl à 35 g/l, représentera le milieu corrosif de référence,
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 200 g/l, correspond à l'électrolyte d'anodisation.

Les mesures électrochimiques au voisinage du potentiel de corrosion ont été réalisées à l'aide de potentiostat de marque Gamry ou PAR.

Les mesures électrochimiques à fort potentiel ont été réalisées avec un potentiostat Modulab de SOLARTRON. Ce potentiostat peut être utilisé :

- Dans sa configuration standard qui permet des mesures entre -8 et 8V et jusqu'à ± 300 mA,
- Ou couplé à un module interne HV100 qui permet des mesures entre -100 et 100 V et jusqu'à ± 100 mA à 3 électrodes,
- Ou couplé à un booster externe dans un montage à deux électrodes permettant des mesures jusqu'à 50 V et 6 A mais dont les gammes de tension et de courant doivent être fixées par l'utilisateur.

L'association des trois configurations a permis de mesurer les courbes intensité-potentiel jusqu'à des potentiels de 20 à 30 V, correspondant aux polarisations appliquées lors du procédé d'anodisation.

#### 4.2) Techniques quasi-stationnaires

##### - **Suivi du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ )**

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail. Le potentiel de corrosion est un potentiel mixte qui dépend du potentiel de Nernst du métal, de celui du couple redox de l'oxydant en solution ainsi que des cinétiques d'oxydation du métal et de réduction sur le métal.

##### - **Résistance de polarisation $R_p$ ,**

La résistance de polarisation est obtenue à partir de la relation :

$$\frac{1}{R_p} = \left. \frac{dI}{dE} \right|_{E=E_{\text{corr}}}$$

Sa détermination est facilitée au voisinage du potentiel de corrosion où l'évolution du courant est linéaire sur une plage de potentiel généralement comprise entre  $\pm 20 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$ . Elle donne donc une indication sur la vitesse de corrosion d'un échantillon. Ainsi, plus la valeur de  $R_p$  est grande, plus la vitesse de corrosion est faible. Il est d'ailleurs possible de remonter à la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  avec la relation :

$$j_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

B est une constante qui dépend des constantes anodique et cathodique de Tafel  $b_a$  et  $b_c$ .

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,3 \times (b_a + b_c)}$$

Dans la majorité de nos essais, le domaine de potentiel balayé est de  $\pm 20 \text{ mV}$  par rapport au potentiel de corrosion à  $0,167 \text{ mV/sec}$ .

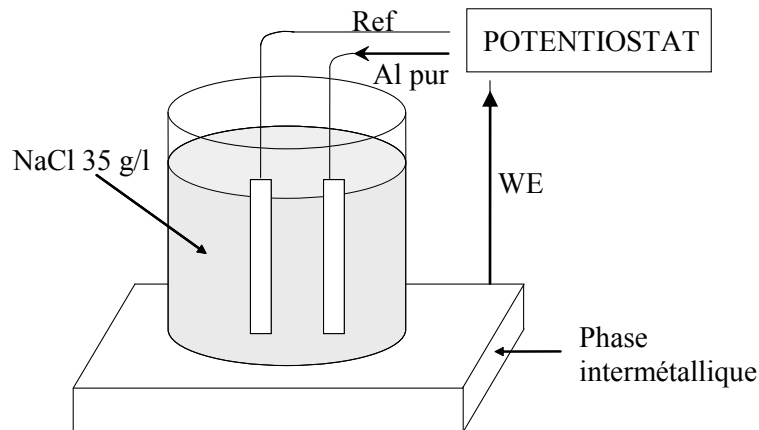
#### - Courbes de polarisation (voltamétrie)

Les courbes intensité/potentiel  $i = f(E)$  permettent de caractériser le comportement électrochimique sur une large gamme de potentiel. Au cours de cette étude, les courbes de polarisation ont été réalisées comme suit :

- Après 20 heures d'immersion dans la solution corrosive ( $\text{NaCl } 35\text{g/l}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 200\text{g/l}$ ) au potentiel de corrosion, une première expérience permet d'obtenir la branche cathodique ( $+ 0,010 \text{ V}/E_{\text{corr}}$  à  $-1,5 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ ) et une seconde, après un nouveau polissage de l'échantillon, permet d'obtenir la branche anodique ( $-0,010 \text{ V}/E_{\text{corr}}$  à  $+1,5 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ ). La réalisation séparée des branches cathodiques et anodiques permet de s'assurer que la surface de l'échantillon est identique dans les deux cas. La vitesse de balayage en potentiel a été fixée à  $1\text{mV/sec}$ .
- Les courbes de polarisation à haut potentiel ont été réalisées entre  $-0,010 \text{ V}/E_{\text{corr}}$  et  $+20-30 \text{ V}/E_{\text{corr}}$  avec une vitesse de balayage de  $20 \text{ mV/sec}$  après quelques secondes d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 200 \text{ g/l}$ .

#### - Couplage galvanique

Les mesures de couplage galvanique ont été réalisées via un potentiostat Versastat 4 (Princeton Applied Research) AMETEK. Le montage de la Figure 26 permet de mesurer le courant de couplage ainsi que le potentiel du système.



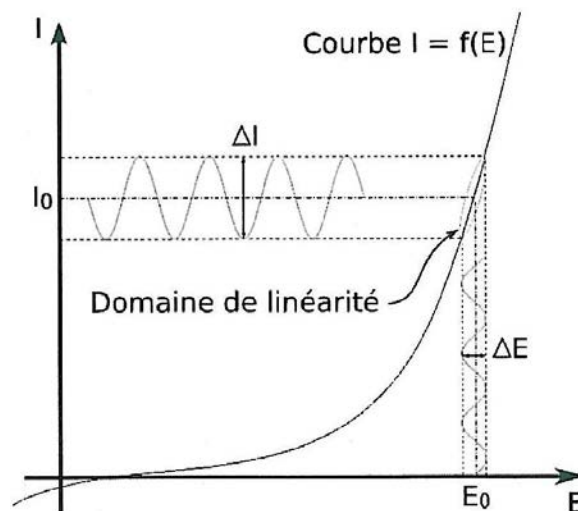
**Figure 26 : Cellule électrochimique utilisée pour les mesures de couplage galvanique en milieu NaCl 35 g/l**

Les expériences de couplage galvanique ont été réalisées avec un rapport de surface (entre la surface cathodique  $S_c$  et anodique  $S_a$ ) égal à 1.

**4.3) Technique non stationnaire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La SIE consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode suite à la perturbation sinusoïdale du potentiel de polarisation  $E$ . Cette perturbation est variable en fréquence et du type  $|\Delta E| \sin(\omega t)$  [8].

Le signal perturbateur appliqué est du type  $\Delta E(\omega) = |\Delta E| \sin(\omega t)$  où  $|\Delta E|$  est l'amplitude du signal et  $\omega$  la pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ). L'amplitude du signal doit être suffisamment faible pour ne pas sortir du domaine de linéarité du système.



**Figure 27 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale**

Suite à cette perturbation sinusoïdale, la réponse en courant sera du type  $\Delta I(\omega) = |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi)$ , déphasée d'un angle  $\Phi$  par rapport au potentiel. L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  peut être définie par :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot \exp(j\phi) = |Z| \cdot \exp(j\phi)$$

où  $|Z|$  est le module de l'impédance

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut également s'écrire sous la forme :

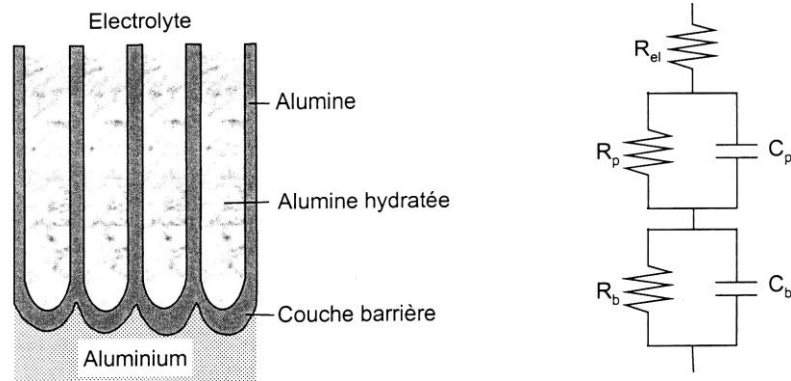
$$Z(\omega) = |Z|[\cos(\phi) - j \cdot \sin(\phi)] = \text{Re} - j \cdot \text{Im}$$

A partir de ces relations, plusieurs types de représentations sont envisageables pour représenter les variations de l'impédance électrochimique  $Z$ . Les plus répandues sont la représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme du module de  $Z$  et de la phase  $\Phi$  de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence, et la représentation de Nyquist qui permet de visualiser dans le plan complexe, la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences. Le choix de la représentation dépendra directement du comportement électrochimique des phases intermétalliques si bien que l'une et l'autre des représentations ont été utilisées dans ces travaux.

Les processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par l'utilisation d'un circuit électrique équivalent. Les composants utilisés (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ , constant phase element CPE) sont représentatifs d'un phénomène physico-chimique particulier :

- Les résistances  $R$  et les capacités  $C$  sont généralement utilisées pour modéliser les phénomènes de transfert de charges se déroulant à l'électrode de travail ou pour caractériser la formation de couches protectrices isolantes à la surface de l'électrode. Dans le cas des couches d'oxydes poreuses formées par anodisation puis colmatées, le circuit électrique équivalent généralement avancé associe la résistance de l'électrolyte et deux couples RC représentatifs d'une part de la couche barrière et d'autre part de la couche poreuse d'alumine hydratée [9].





**Figure 28 : Circuit électrique équivalent d'une couche anodique colmatée d'après Hitzig et ses collaborateurs [9]**

- Le CPE, qui correspond à une dispersion en fréquence, est un élément flexible qui permet d'ajuster bon nombre de spectres expérimentaux. Le paramètre associé à un CPE est généralement  $Q^n$ . Lorsque  $n$  est égal à 1, le CPE est associé à une capacité pure, pour  $n$  égal à 0 à une résistance pure, pour  $n = 0,5$  à l'impédance de diffusion de Warburg et pour  $n = -1$  à une inductance pure. Les phénomènes physiques qui induisent l'utilisation d'un CPE sont généralement l'hétérogénéité et la rugosité de la surface active, la porosité, la variation de composition dans les revêtements ou encore les phénomènes d'adsorption.

Les spectres d'impédance expérimentaux obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Zsimpwim développé par Echem Software qui permet d'éditer des circuits électriques équivalents afin de modéliser les données expérimentales.

Dans la majorité des cas, les mesures d'impédance sont réalisées pour une large plage de fréquence (1 MHz à 0,01 Hz) avec une amplitude de  $\pm 20$  mV (sauf indication contraire).

#### 4.5) Spectro-électrochimie d'émission atomique (AESEC)

La spectro-électrochimie d'émission atomique est une technique qui a été développée par le professeur Kévin Ogle du Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS) UMR 7045 associée CNRS à Chimie Paris Tech et qui associe in-situ les mesures électrochimiques et le dosage en temps réel des éléments dissous dans l'électrolyte via la spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) [10,11,12,13]. En pratique, un capillaire, via une pompe péristaltique, permet d'assurer un flux continu de solution ( $f = 3$  ml/min) à travers la cellule électrochimique contenant les 3 électrodes. La cellule se divise en deux compartiments séparés par une membrane poreuse permettant le passage du courant ionique. Le premier

contient l'électrode de travail représentative de l'échantillon alors que le second immerge une contre-électrode de platine et une électrode de référence de type Ag/AgCl. Après passage de l'électrolyte à travers le compartiment contenant l'échantillon, la solution est nébulisée dans le plasma et analysée par un spectromètre d'émission atomique Ultima 2C de HORIBA Jobin Yvon. Les radiations émises ( $h\nu$ ) à partir du plasma sont collectées puis séparées par un polychromateur pour une analyse simultanée de plusieurs éléments. Le polychromateur permet de couvrir un domaine spectral compris entre 165 et 408 nm avec une résolution de 0,025 nm pour le premier ordre et de 0,015 nm pour le second. Il est également possible grâce à un monochromateur de sélectionner une longueur d'onde particulière. Le monochromateur assure une résolution spectrale de 0,005 nm dans le domaine 120/320 nm et de 0,010 nm dans le domaine 320/800 nm. Le système AESEC est décrit à travers la Figure 29.

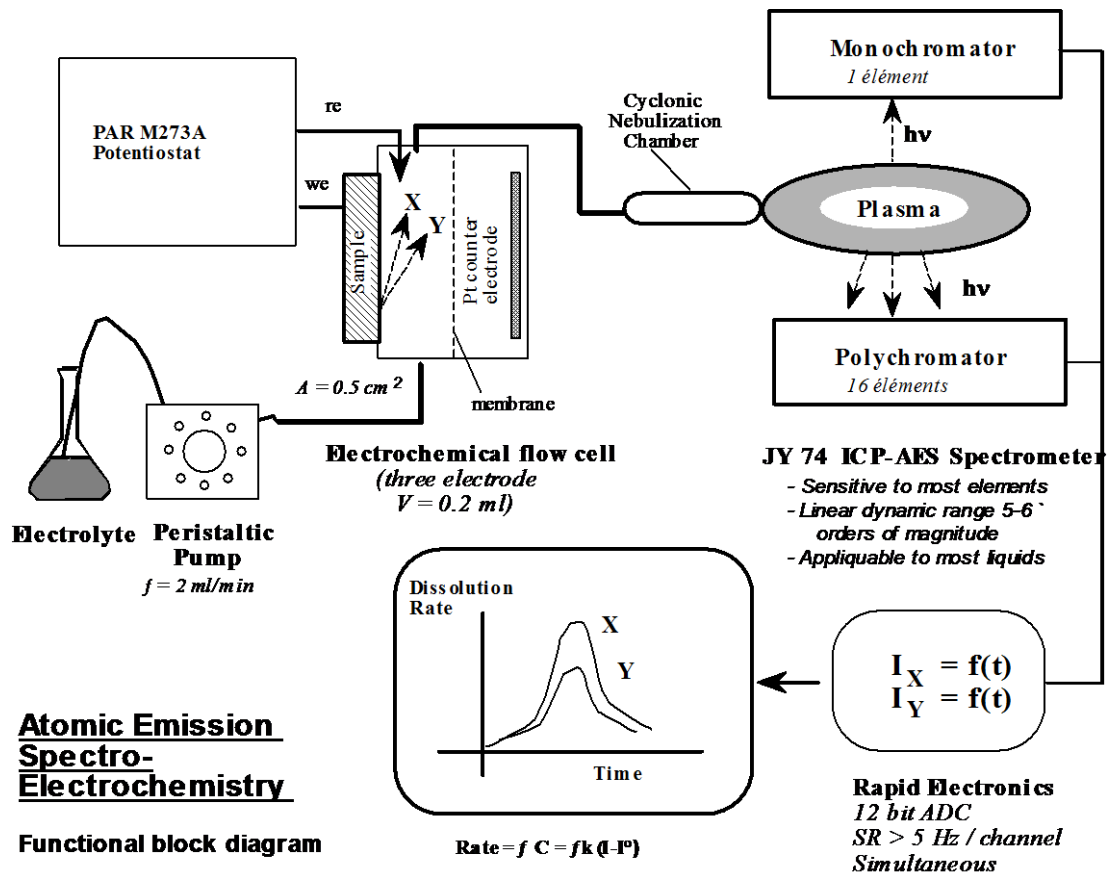


Figure 29 : Descriptif du système AESEC développé à l'école nationale supérieure de chimie de Paris

Un potentiostat ou un générateur permet de réaliser des expériences électrochimiques et de suivre in-situ l'évolution des concentrations de différents éléments. Cette technique a été utilisée :

- pour le suivi des concentrations en aluminium et en éléments d'alliage lors de l'anodisation des alliages 2214 et 7050,
- pour suivre la dissolution des phases intermétalliques sous polarisation dans  $H_2SO_4$  200g/l,
- pour suivre la vitesse de dissolution de ces phases au potentiel de corrosion.

Dans le cas des expériences sous potentiel, il est possible de déterminer, à partir de la relation de Faraday, le courant élémentaire de dissolution selon :

$$j_i = \frac{n \times C_{\text{massique } i} \times D \times F}{M_i \times S}$$

Avec D, le débit =  $\frac{V}{t}$  en l/sec, n le nombre d'électron échangés selon la demi-équation

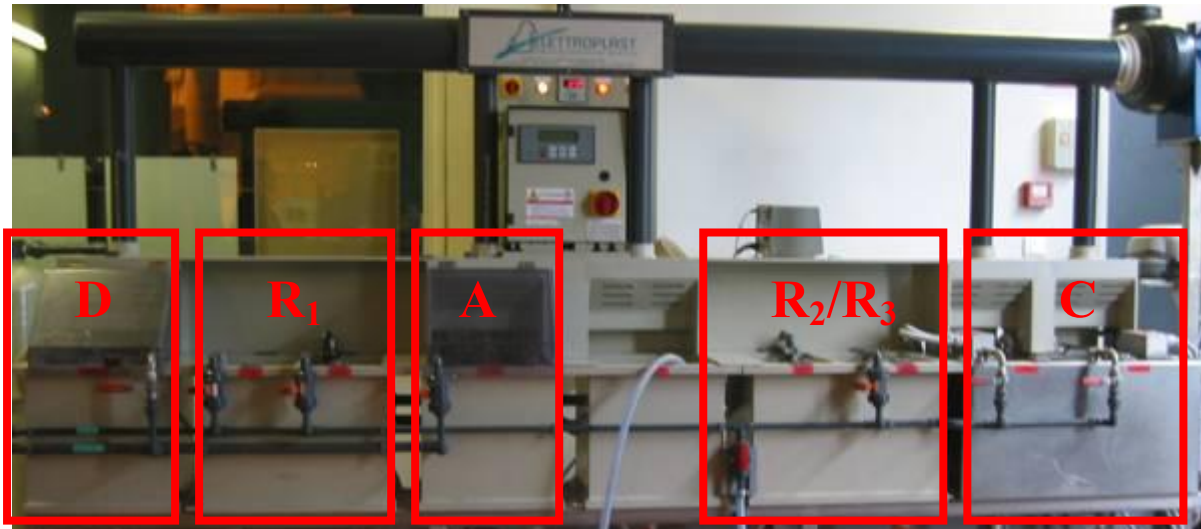
correspondante,  $C_{\text{massique } i}$  la concentration massique de l'élément i en mg/l,  $M_i$  la masse molaire en g/mol, F la constante de Faraday en Coulomb en C/mol et S la surface en  $cm^2$ .

Pour les expériences au potentiel de corrosion, l'évolution de la quantité molaire instantanée dissoute sera représentée en fonction du temps d'immersion. Le nombre de moles instantanées dissous d'un élément i, par unité de surface, est obtenu à partir de la relation :

$$n_{i \text{ inst}} = \frac{C_{\text{massique } i} \times D}{M_i \times S}$$

## 5) Pilote d'anodisation

Le laboratoire dispose d'un pilote d'anodisation qui comporte les différentes étapes du cycle de traitement des alliages d'aluminium lors du procédé d'anodisation.



**Figure 30 : Pilote d'anodisation**

Le procédé industriel actuel se décompose en 7 étapes qui sont décrites dans le Tableau 10 :

Abréviation	Etape	Composition	Température (°C)	Temps de séjour (min)	Tension
D	Dégraissage/ Décapage	Novaclean Al85	43	3-4	-
R1	Rinçage mort puis rinçage courant	Eau déminéralisée	Ambiant	4	-
A	Anodisation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 180-200g/l	17-19	Variable	Variable
R2	Rinçage courant	Eau déminéralisée	Ambiant	4	-
C	Colmatage	Anoseal 1000	98	30	-
R3	Rinçage courant	Eau déminéralisée	Ambiant	4	-
S	Séchage	Air chaud	70	2	-

**Tableau 10 : Descriptif du pilote d'anodisation et conditions opératoires**

L'étape de rinçage R<sub>1</sub> se compose d'un rinçage mort ou stagnant puis d'un rinçage courant à l'eau déminéralisée. Les rinçages R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> correspondent à des rinçages courants à l'eau déminéralisée. L'eau déminéralisée des rinçages courants est constamment renouvelée ce qui permet d'éviter une pollution rapide des bains.

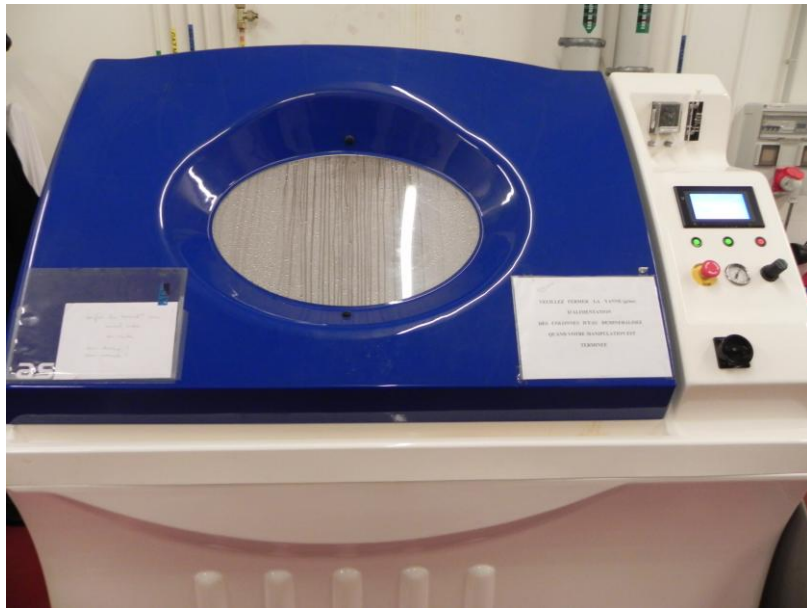
Avant anodisation, les échantillons subissent un traitement de dégraissage/décapage (bain D), auquel nous nous sommes particulièrement intéressés dans ces travaux afin de caractériser son influence sur la tenue en corrosion des alliages 2214 et 7050 (chapitre VI).

L'oxydation anodique ou anodisation est réalisée dans un bain d'acide sulfurique de concentration comprise entre 180 et 200 g/l à une température de  $18\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Les alliages ont été anodisés sous potentiel selon le cycle industriel. Il s'agit d'un cycle double pallier (entre 10 et 22 V) dont le temps d'anodisation global est compris entre 25 et 30 minutes. Pour des raisons de confidentialité, le détail du cycle ne sera pas donné.

Suite à l'anodisation, les éprouvettes sont rincées 4 minutes à l'eau déminéralisée puis colmatées à partir d'une solution commerciale (Anoseal 1000) composée d'acétate de nickel à 40 g/l, de tensioactifs et d'agents dispersants. Tous les colmatages ont été réalisés à  $98\text{ °C}$  pendant 30 minutes conformément aux conditions industrielles.

#### 6) Enceinte climatique de brouillard salin

Pour vérifier la résistance à la corrosion des couches décapées/anodisées/colmatées, plusieurs essais ont été réalisés à l'aide d'une enceinte climatique de brouillard salin de type LABOMAT S450 (Figure 31).



**Figure 31 : Enceinte climatique LABOMAT S450**

D'une capacité d'environ 450 litres, elle permet de disposer entre vingt et trente éprouvettes de dimension 12 x 9 x 0,6 cm. Les essais sont réalisés selon la norme ASTM-B 117 ou ISO 9210 qui correspond à un brouillard salin neutre de NaCl à 5% sous une température de  $35\text{ °C}$ .

L'objectif du projet est d'atteindre les 1000 heures d'exposition. Enfin, plusieurs essais de reproductibilité ont été effectués sur un minimum de deux éprouvettes.

Remarque :

Les essais en brouillard salin sont menés en parallèle dans les locaux de Messier-Bugatti, pour vérifier la concordance des résultats d'une enceinte à l'autre.

## Références bibliographiques

- 
- [1] M. Puiggali, A. Zielinski, J.M Olive, E. Renauld, D. Desjardins, M. Cid, *Effect of microstructure on stress corrosion cracking of an Al-Zn-Mg-Cu alloy*, Corrosion Science 40 (1998) 805-819
- [2] C. Merlet, *An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis*, Mikrochimica Acta 114-115(1) (1994) 363-376
- [3] K. Kanayama, S. Okayama, *Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets*, Journal of Physics D: Applied Physics 5 (1) (1972) 43-58
- [4] <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=368>. [cité 2008 3/09]
- [5] P. Caussin, J. Nusinovici, D.W Beard, Programme version 3.2, *Advances in X-Ray Analyses*, 31 42 (1988)
- [6] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM)*, Version 1.0, Release 2007/8, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA
- [7] <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [8] J.B Jorcin, *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007)
- [9] J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorenz, *AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films*, Journal of the Electrochemical Society 133 (5) (1986) 887-892
- [10] K. Ogle, J. Baeyens, J. Swiatowska, P. Volovitch, *Atomic emission spectroelectrochemistry applied to dealloying phenomena : The formation and dissolution of residual copper films on stainless steel*, Electrochimica Acta 54 (2009) 5163-5170
- [11] M. Mokaddem, P. Volovitch, F. Rechou, R. Oltra, K. Ogle, *The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy*, Electrochimica Acta 55 (2010) 3779-3786
- [12] K. Ogle, M. Mokaddem, P. Volovitch, *Atomic emission spectroelectrochemistry applied to dealloying phenomena : Selective dissolution of iron and chromium during active-passive cycles of an austenitic stainless steel*, Electrochimica Acta 55 (2010) 913-921
- [13] M. Mokaddem, P. Volovitch, K. Ogle, *The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution : oxide formation on electrogalvanized steel*, Electrochimica Acta 55 (2010) 7867-7875





## **Chapitre III : Etude microstructurale des alliages 2214 T6 et 7050 T74 et élaboration des principales phases intermétalliques**

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse microstructurale des alliages 2214 T6 et 7050 T74 ainsi qu'à l'influence de la microstructure de ces deux alliages sur les couches d'oxyde formées au cours de l'anodisation. Cette étude vise à définir les compositions des phases intermétalliques présentes dans les alliages industriels, de façon à pouvoir les synthétiser sous forme de phases pures.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à leur élaboration. Nous décrirons plus particulièrement les protocoles expérimentaux qui nous ont permis d'obtenir des échantillons adaptés à l'étude électrochimique, qui sera présentée aux chapitres IV et V.

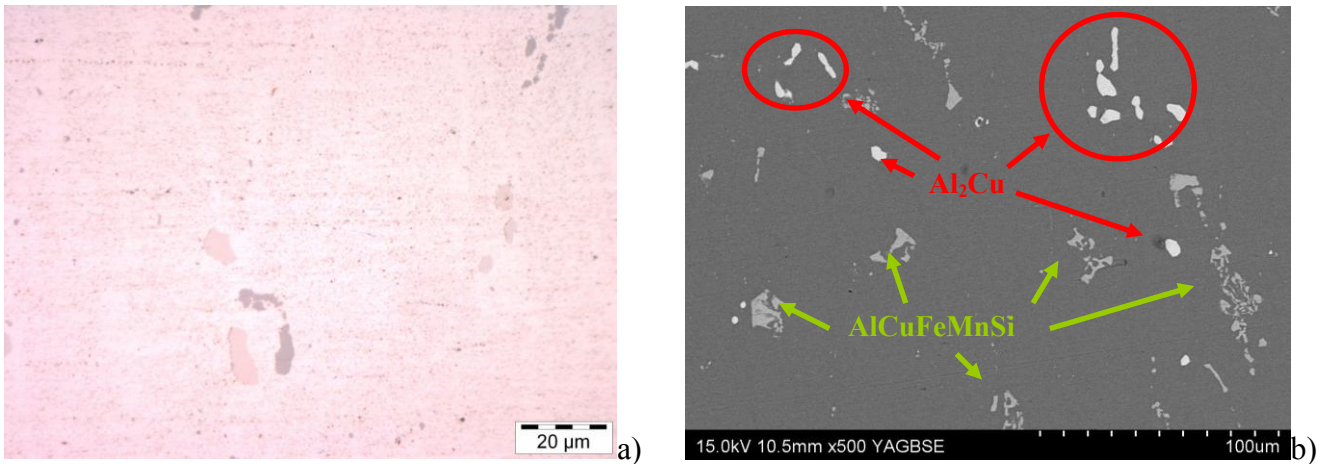
### 1) Caractérisation microstructurale des alliages 2214 T6 et 7050 T74

#### 1.1) Alliage 2214 T6

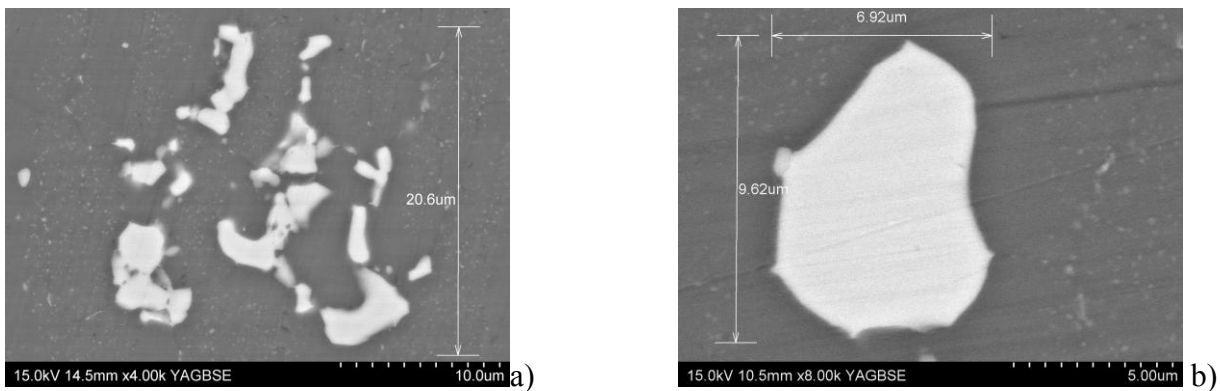
Les différentes phases intermétalliques présentes dans l'alliage 2214T6 ont été caractérisées par microscopie, diffraction des rayons X et microsonde. La parfaite connaissance de leur structure et de leur composition doit permettre de synthétiser des phases pures aussi proches que possible de celles présentes dans les alliages industriels.

##### 1.1.1) Particules intermétalliques « grossières »

La taille de ces particules dites « grossières » est généralement comprise entre 1 et 20  $\mu\text{m}$ . Les observations aux microscopes optique et électronique à balayage (MEB) révèlent principalement la présence de deux types de phases intermétalliques, l'une contenant majoritairement Al-Cu et l'autre les éléments Al-Cu-Fe-Mn-Si (Figures 32 et 33).

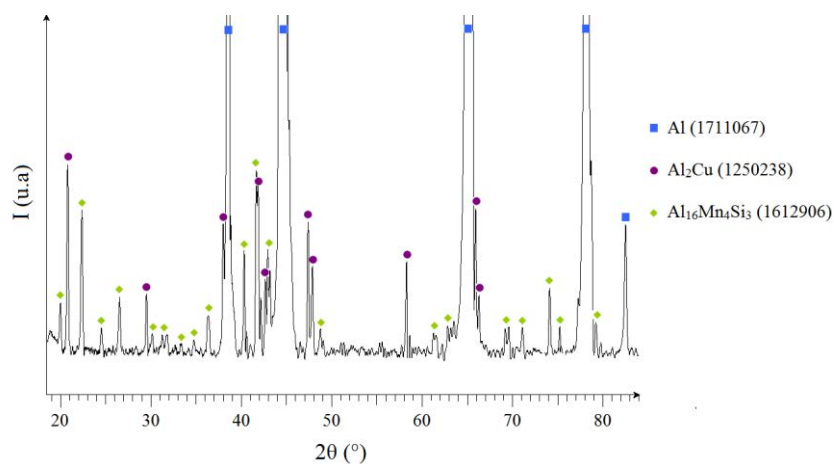


**Figure 32 : Microscopies optique (a) et électronique (b) de l'alliage 2214 T6**



**Figure 33 : Particule AlCuFeMnSi (a) et particule Al<sub>2</sub>Cu (b)**

Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X sur substrat massif est présenté à la Figure 34. La matrice d'aluminium cubique à faces centrées est la phase majoritaire. Les composés Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> sont présents en quantité suffisante pour être clairement identifiables sur le diffractogramme de rayons X.



**Figure 34 : Diffractogramme de l'alliage 2214-T6 [1,2,3]**

Le Tableau 11 compare les paramètres de maille des phases de références, extraits de la base de données JCPDS, avec les paramètres de maille déduits du diffractogramme de l'alliage 2214.

Phases	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètres de maille	
			Base de données	Expérimentaux
$\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu	I4/mmc	Tetragonal	a= 6,067Å c= 4,877Å	Pas de décalage
Al <sub>16</sub> Mn <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Pm-3	Cubique primitif	a=b=c=1,2643Å	a=b=c=1,2596Å

**Tableau 11 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases identifiées dans l'alliage 2214 par diffraction des rayons X [2,3]**

La lecture de ce tableau montre que la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu de l'alliage 2214 correspond parfaitement aux données collectées sur une phase pure [2], bien que son domaine de composition sur le diagramme binaire Al-Cu soit relativement large [4].

Par contre, la phase AlCuFeMnSi, identifiée par la phase cubique Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>, présente des modifications des paramètres de maille significatifs en raison de l'incorporation d'atomes étrangers de rayons atomiques différents [5,6].

Le Tableau 12 donne le pourcentage atomique moyen, déterminé à la microsonde de Castaing, des éléments contenus dans les deux phases intermétalliques observées ainsi que l'écart-type associé.

Particules Eléments	Alliage 2214 T6	
	Al-Cu	Al-Cu-Fe-Mn-Si
%at Al	68,2 ± 0,77	69,73 ± 0,20
%at Cu	30,93 ± 0,93	3,41 ± 0,29
%at Fe	0,04 ± 0,04	6,86 ± 0,26
%at Mn	0,1 ± 0,1	9,56 ± 0,28
%at Si	0,48 ± 0,07	10,39 ± 0,12
%at Mg	0,25 ± 0,03	0,05 ± 0,09
%at Zn	0,03 ± 0,04	0,01 ± 0,02
Nombre de mesures	9	15

**Tableau 12 : Composition chimique moyenne en pourcentage atomique déterminée à la microsonde électronique de Castaing des particules intermétalliques « grossières » pour l'alliage 2214 T6**

Pour les particules Al-Cu, riches en aluminium et en cuivre, le rapport de composition Al/Cu (Tableau 13) permet de déterminer la composition expérimentale : Al<sub>2,2</sub>Cu identifiée par ailleurs [7,8,9,10].

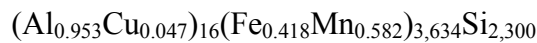
Particules	Al/Cu	Al/Si	Cu/Si	Fe/Si	Mn/Si	Formule expérimentale
Al-Cu	2,2	-	-	-	-	Al <sub>2,2</sub> Cu
Al-Cu-Fe-Mn-Si	-	6,71	0,33	0,66	0,92	Al <sub>6,71</sub> Cu <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,66</sub> Mn <sub>0,92</sub> Si

**Tableau 13 : Détermination des compositions expérimentales des particules intermétalliques « grossières » pour l'alliage 2214 T6**

Pour les particules Al-Cu-Fe-Mn-Si, les rapports de composition Al/Si, Cu/Si, Fe/Si et Mn/Si permettent de déterminer la composition suivante : Al<sub>6,71</sub>Cu<sub>0,33</sub>Fe<sub>0,66</sub>Mn<sub>0,92</sub>Si, en normalisant la composition expérimentale de la phase par rapport au silicium. La substitution fer/manganèse dans le composé Al<sub>16</sub>Mn<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> paraît tout à fait possible au regard des rayons atomiques de ces deux éléments et est mentionnée comme telle dans la littérature [6,9,11,12].

De plus, il est possible de substituer localement des atomes d'aluminium par des atomes de cuivre à faible teneur. L'analyse ponctuelle par microsonde de Castaing présentant ses propres limitations, il est également possible que la teneur en cuivre mesurée dans ce composé résulte de la contribution de la matrice voisine à la poire d'interaction.

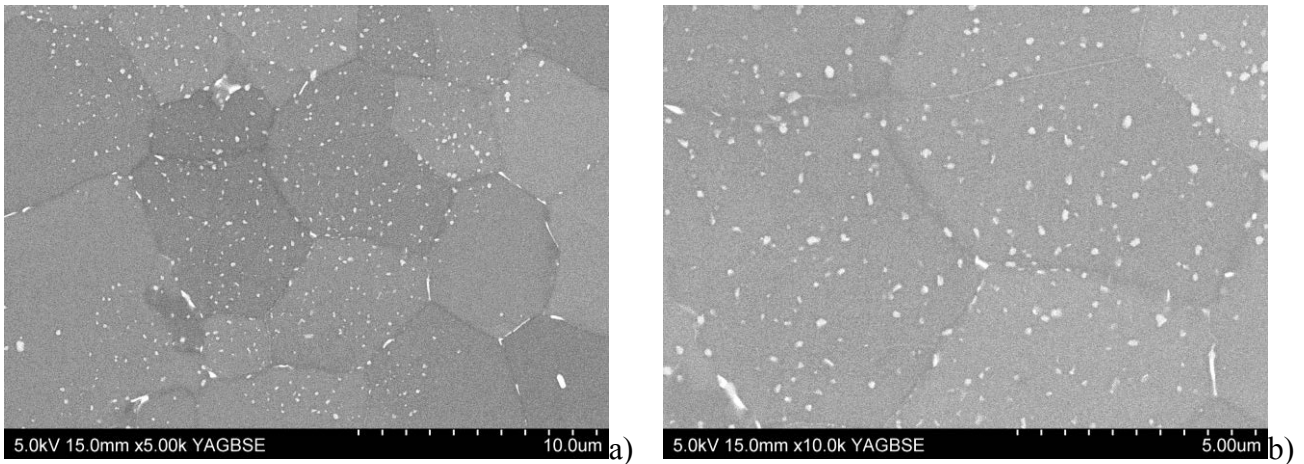
La formule expérimentale qui sera retenue pour l'élaboration de la phase pure correspond à :



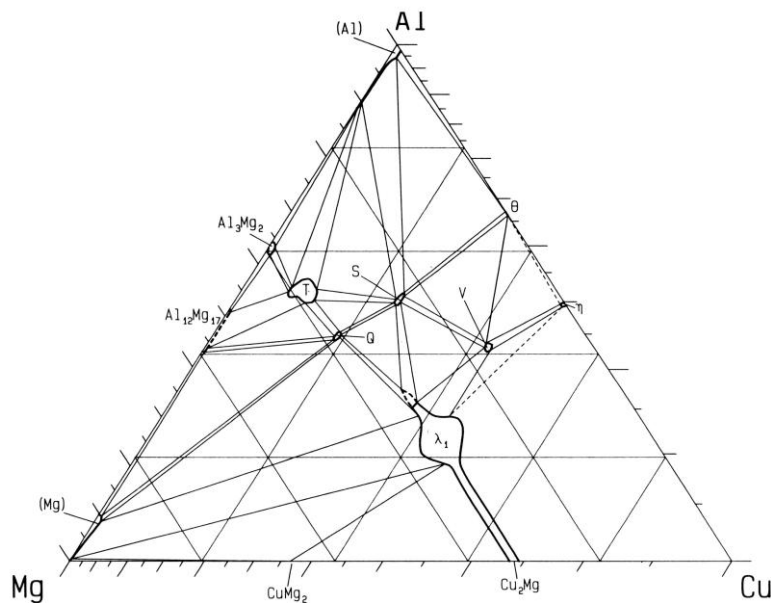
Dans la suite de ce rapport, nous la mentionnerons comme la phase quinaire AlCuFeMnSi pour simplifier l'écriture.

### 1.1.1) Précipités durcissants

A côté des précipités dits « grossiers », d'autres précipités dont la taille est inférieure à 200 nm sont observables au MEB (Figure 35). Deux types de précipités se distinguent visuellement : des précipités dont la taille est de l'ordre de 200 nm et qui ne sont pas répartis de manière uniforme et d'autres de taille beaucoup plus faible répartis uniformément dans le cœur du grain. Il est bien sûr impossible par EDS de déterminer et de différencier la composition chimique exacte de ces particules. Toutefois, le diagramme ternaire Al-Cu-Mg (Figure 36), comprenant les trois éléments majeurs de ces alliages, indique que la phase durcissante des alliages 2214 ne peut être que le composé Al<sub>2</sub>Cu.



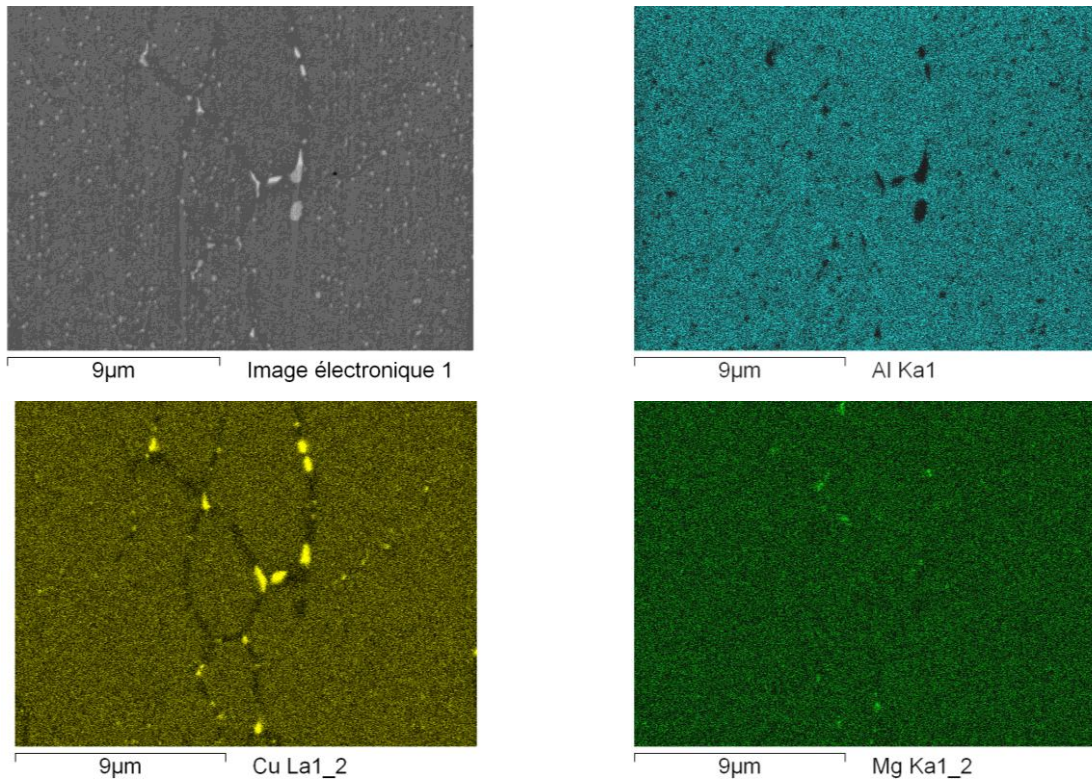
**Figure 35 : Précipités durcissants de l'alliage 2214 T6 – a) grandissement x5000 et b) grandissement x10000**



**Figure 36 : Diagramme de phases ternaire Al-Cu-Mg – coupe isotherme à 400°C**

Les précipités localisés aux joints de grains sont en générale plus « gros » que ceux situés à cœur du grain suite probablement à une diffusion plus rapide aux joints de grains autorisée par l'abondance des défauts structuraux à ces interfaces.

L'étude par cartographie X de la Figure 37 permet de compléter l'analyse métallographique de l'alliage 2214. Une zone appauvrie en cuivre et dépourvue de précipités est clairement visible sur les micrographies X. Elle résulte probablement d'une diffusion plus rapide aux joints de grains (Figure 35).

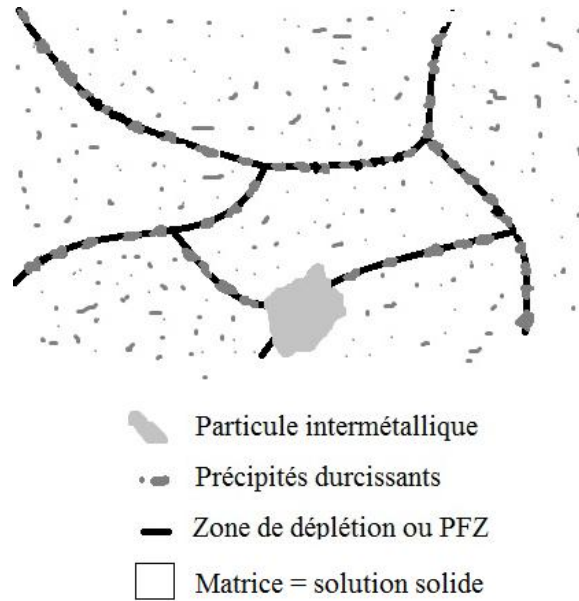


**Figure 37 : Cartographies X réalisées sur l'alliage 2214-T6**

Les cartographies du cuivre et du magnésium ne coïncident pas, contrairement à celles du cuivre et de l'aluminium. Ainsi, on peut supposer une répartition homogène du magnésium qui se localiserait dans la solution solide d'aluminium d'équilibre  $\alpha_{Al \text{ équilibre}}$ . Cette hypothèse est confortée par l'étude diagrammatique de Murray [13] qui indique que le magnésium est soluble à hauteur de 1,5% massique à 20°C dans l'aluminium.

La formation locale de la phase  $Al_2CuMg$ , sous la forme de précipités de petites tailles, est donc peu probable d'autant que le rapport Cu/Mg dans l'alliage est largement supérieur à 2,2, ce qui n'est pas favorable à la précipitation de la phase S [7].

En conclusion, la microstructure de l'alliage 2214-T6 peut être schématisée de la manière suivante :



**Figure 38 : Schématisation de la microstructure de l'alliage 2XXX**

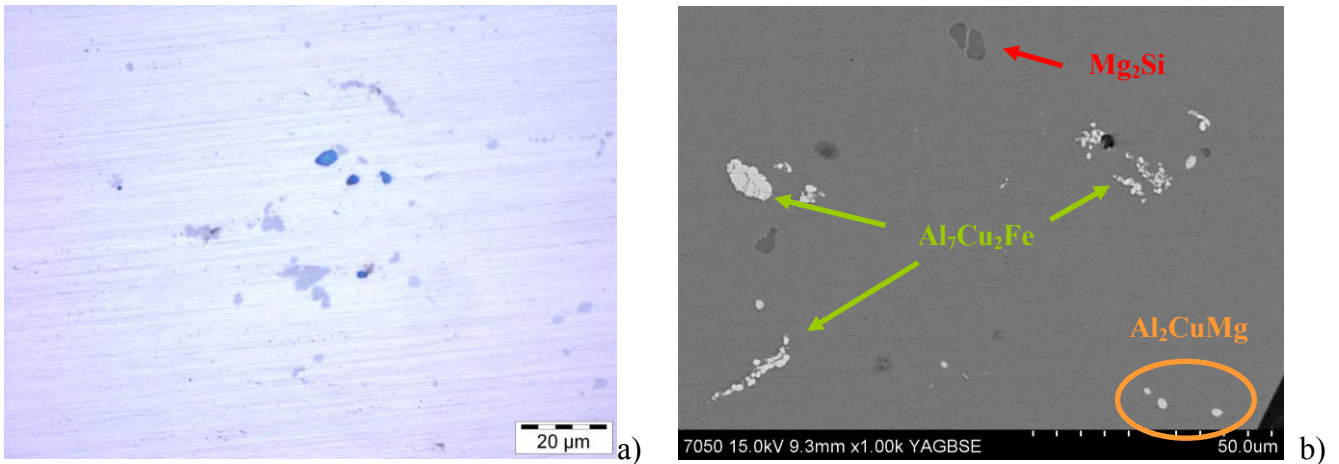
## 1.2) Alliage 7050 T74

De la même façon que pour l'alliage 2214, la caractérisation fine de la composition et de la nature des phases intermétalliques présentes dans l'alliage industriel 7050 T74 doit permettre d'orienter les synthèses des phases pures.

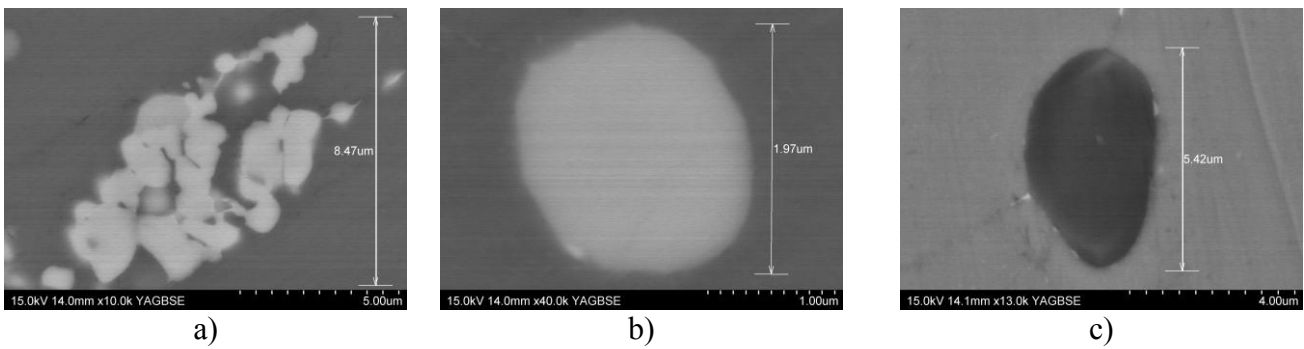
### 1.2.1) Particules intermétalliques « grossières »

Concernant l'alliage 7050, l'observation par microscopie optique et électronique permet de distinguer trois phases intermétalliques différentes (Figures 39 et 40) de tailles comprises entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  :

- Les particules les plus abondantes sont riches en Al, Cu et Fe, ont une forme irrégulière et se présentent sous forme d'amas pouvant s'étendre sur des plages de plusieurs dizaines de micromètres.
- Le deuxième type de particule possède une composition riche en Al, Cu et Mg et se trouve en général sous forme sphérique. La majorité des particules a un diamètre moyen d'environ 1  $\mu\text{m}$ .
- La dernière type de particule a une composition riche en Mg et Si et est de forme arrondie. La densité surfacique de cette particule est considérablement plus faible que celle des autres particules intermétalliques « grossières ».

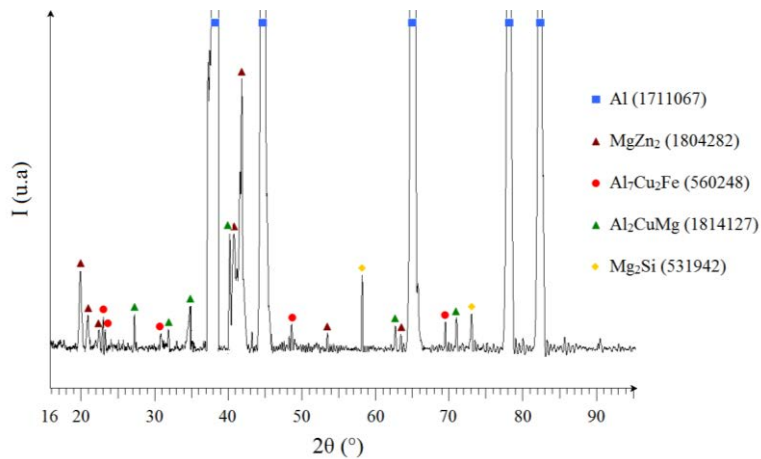


**Figure 39 : Microscopies optique (a) et électronique (b) de l'alliage 7050 T74**



**Figure 40 : Particule  $Al_7Cu_2Fe$  (a), particule  $Al_2CuMg$  (b) et particule  $Mg_2Si$  (c)**

La diffraction des rayons X (Figure 41) permet de confirmer clairement la présence des phases  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$  et  $Mg_2Si$  [14,15,16]. Elle permet également d'identifier une quatrième phase intermétallique de composition  $MgZn_2$  [17].



**Figure 41 : Diffractogramme de l'alliage 7050-T74 [1,14,15,16,17]**

Le Tableau 14 indique la composition en pourcentage atomique, déterminée à la microsonde de Castaing, des particules observées par imagerie. Les rapports Al/Cu, Al/Fe, Al/Mg, Mg/Si



permettent de déterminer les compositions expérimentales suivantes :  $Al_{7,8}Cu_2Fe$ ,  $Al_{2,1}Cu_{0,9}Mg$ ,  $Mg_{1,9}Si$ .

Particules Eléments	Alliage 7050 T74		
	Al-Cu-Fe	Al-Cu-Mg	Mg-Si
%at Al	71,52 ± 0,65	51,47 ± 1,19	2,75 ± 2,16
%at Cu	18,41 ± 0,52	22,69 ± 0,71	0,05 ± 0,03
%at Fe	9,14 ± 0,35	0,05 ± 0,05	0,01 ± 0,01
%at Mn	0,13 ± 0,03	0,02 ± 0,04	0,00 ± 0,01
%at Si	0,02 ± 0,02	0,08 ± 0,03	33,28 ± 0,63
%at Mg	0,14 ± 0,14	24,11 ± 0,57	63,69 ± 1,71
%at Zn	0,64 ± 0,18	1,61 ± 0,10	0,24 ± 0,04
Nombre de mesures	5	5	6

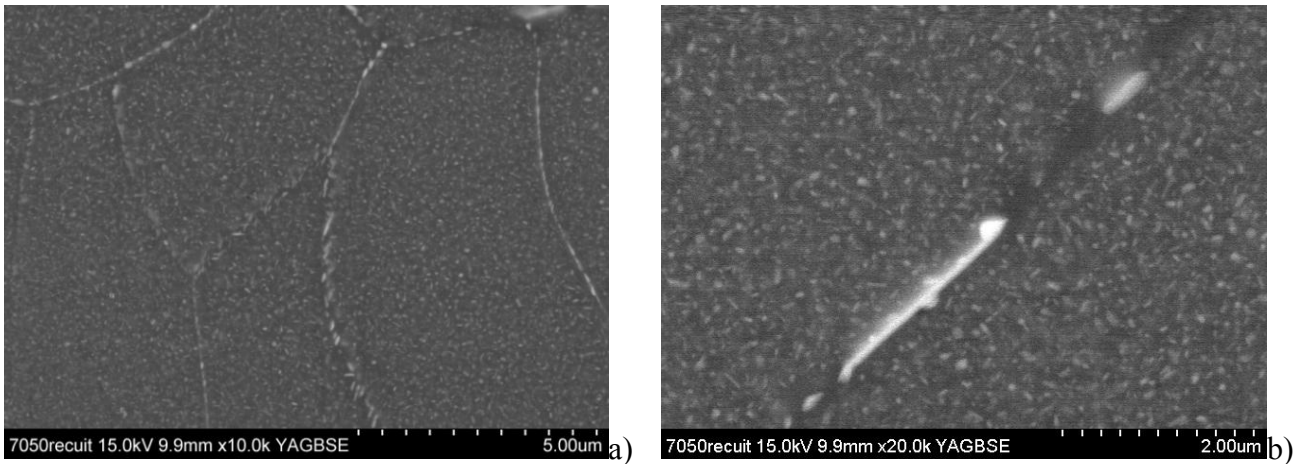
**Tableau 14 : Composition chimique en pourcentage atomique déterminée à la microsonde électronique de Castaing des particules intermétalliques « grossières » de l'alliage 7050 T74**

Comme pour l'analyse des particules dans l'alliage 2214, la teneur en aluminium analysée par EDS ou XDS est surestimée quelle que soit la particule intermétallique analysée. Les écarts à la stœchiométrie peuvent également s'expliquer soit par l'existence d'un domaine de composition plus ou moins large en fonction de la particule (cas de la phase  $\omega-Al_7Cu_2Fe$  au regard du diagramme Al-Fe-Cu [18]), soit par l'analyse de la matrice adjacente.

Enfin, les phases  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$  et dans une moindre mesure  $Mg_2Si$  semblent contenir des quantités non négligeables de zinc suivant les analyses élémentaires. Il est possible que le zinc quantifié dans ce type d'intermétalliques résulte d'une part de la substitution locale de l'aluminium par le zinc, possible d'après Ayer *et al.* [11] et d'autre part de la contribution de la matrice voisine qui contient également du zinc.

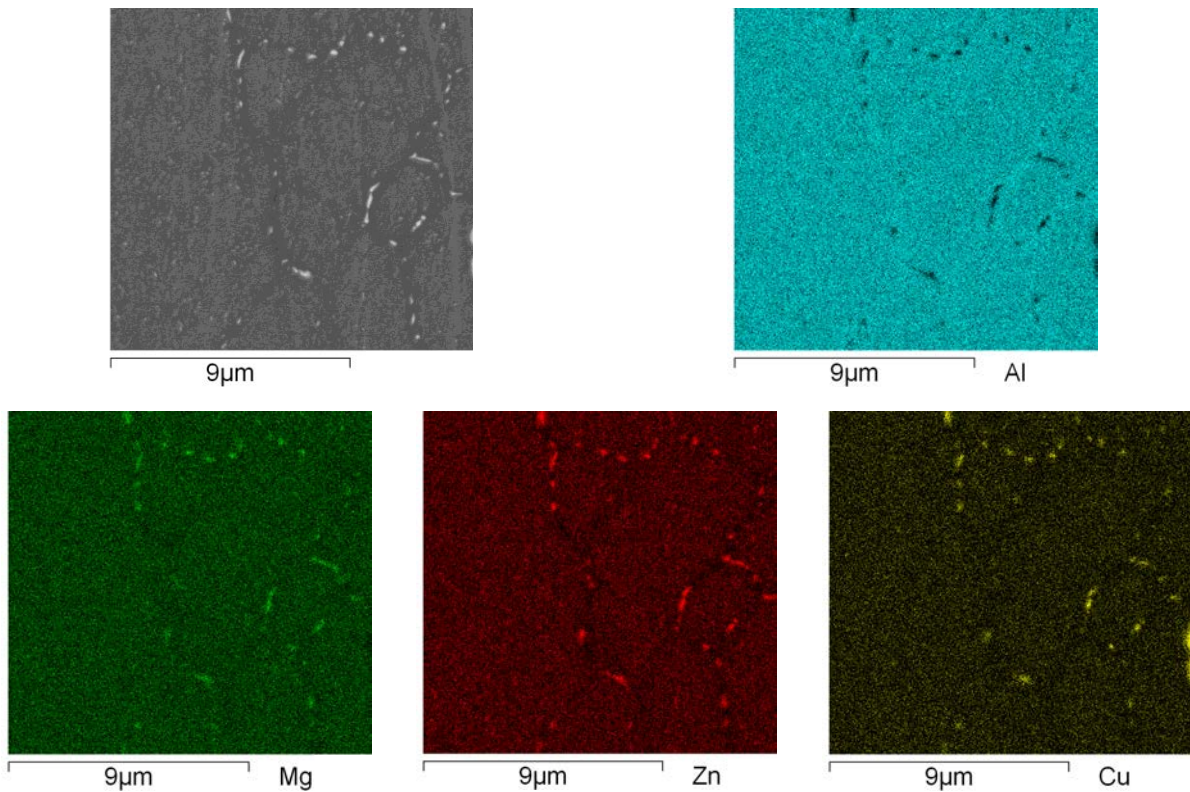
### 1.2.2) Précipités durcissants

L'observation de ces précipités a été réalisée au MEB. Comme pour l'alliage 2214, la répartition des précipités durcissants est homogène à l'intérieur des grains (Figure 42). Les précipités aux joints de grains sont légèrement plus « gros » que ceux à cœur du grain (Figure 42b).



**Figure 42 : Précipités durcissants de l'alliage 7050 T74**

Les cartographies X réalisées sur un MEB à effet de champ JEOL a permis de confirmer la présence de la phase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> aux joints de grains (Figure 43).



**Figure 43 : Cartographies X de l'alliage 7050**

Le cuivre peut substituer partiellement le zinc dans la structure MgZn<sub>2</sub>, expliquant ainsi les résultats obtenus [19,20]. L'incorporation du cuivre dans la phase MgZn<sub>2</sub> explique également le décalage des pics de diffraction observé sur le diffractogramme de la Figure 41 par rapport à la position des pics de référence donnée par la fiche JCPDS de la phase MgZn<sub>2</sub> [17].

Comme le rayon atomique du cuivre est légèrement supérieur à celui du zinc (132 pm contre 122 pm), il n'est pas surprenant de voir les dimensions du réseau cristallin augmenter [21]. Par ailleurs, la solubilité du magnésium et du zinc dans l'aluminium n'étant pas nulle [22], il est possible d'en retrouver dans la matrice  $\alpha_{Al}$ , modifiant ainsi la position des pics de diffraction de l'aluminium par rapport à la position référencée dans la littérature [1].

Phases	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètres de maille	
			Base de données	Expérimentaux
$\alpha_{Al}$	Fm3m	Cubique faces centrées	a=4,0494Å	a=4,0443Å
$\eta$ -MgZn <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Hexagonal	a=5,233Å c=8,566Å	a=5,285Å c=8,587Å

**Tableau 15 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases identifiées par diffraction des rayons X [1,17]**

### 1.3) Bilan

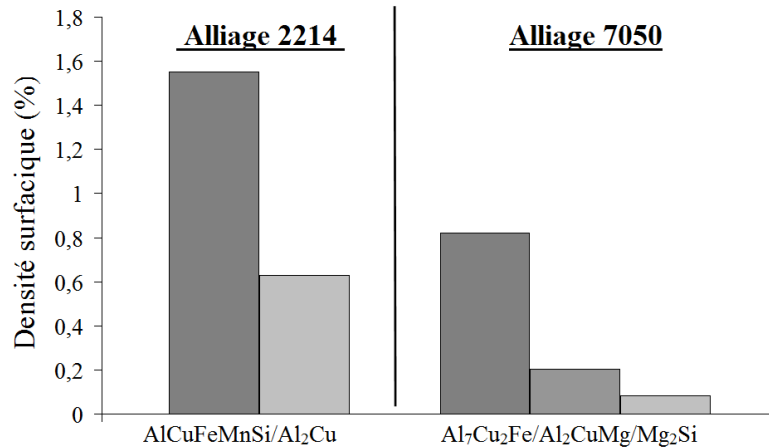
La microstructure des alliages est globalement similaire pour les deux matériaux étudiés. En effet, nous avons pu observer d'une part la présence de particules intermétalliques de taille importante dites « grossières » et d'autre part, la présence de précipités dits « durcissants » dont la taille est inférieure à 200 nm.

Le Tableau 16 résume la composition des différentes phases intermétalliques présentes dans les deux alliages.

	Alliage 2214 T6	Alliage 7050 T74
Particules intermétalliques « grossières »	Al <sub>2</sub> Cu (Al,Cu) <sub>16</sub> (Fe,Mn) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe Al <sub>2</sub> CuMg Mg <sub>2</sub> Si
Précipités intermétalliques « durcissants »	Al <sub>2</sub> Cu	MgZn <sub>2</sub>

**Tableau 16 : Classification des différentes phases intermétalliques identifiées dans la microstructure des alliages 2214-T6 et 7050-T74**

Enfin, une étude réalisée par traitement d'images a permis de déterminer la densité surfacique des particules « grossières » dans chaque alliage. La densité surfacique de chaque type de précipité grossier est présentée à la Figure 44.

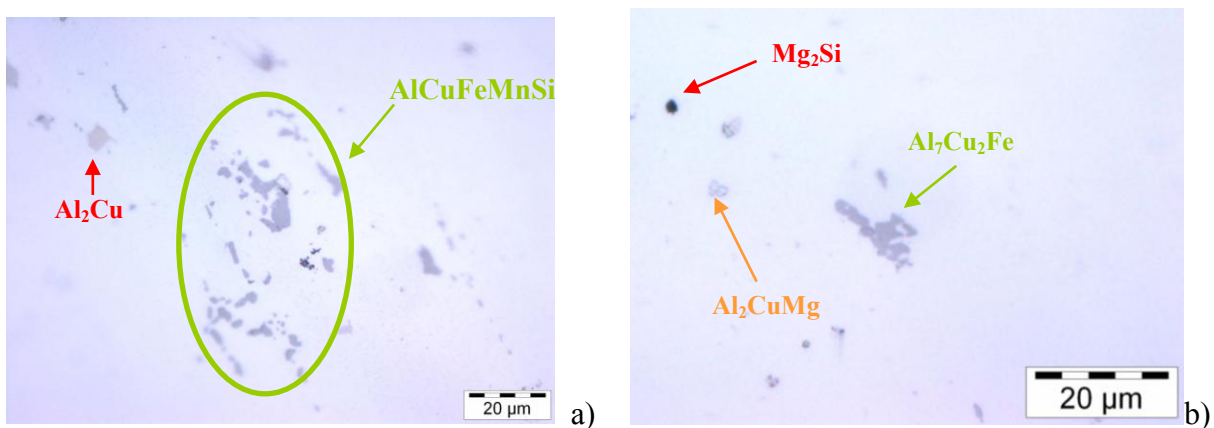


**Figure 44 : Densités surfaciques des particules intermétalliques « grossières » des alliages 2214 et 7050**

Pour l'alliage 2214, la quantité non négligeable de silicium, de fer et de manganèse induit la formation de la phase AlCuFeMnSi de façon abondante. De même, la présence d'une quantité élevée de particules « grossières » de type Al<sub>2</sub>Cu semble indiquer que la teneur nominale en cuivre, supérieure à 4% en masse, est trop élevée pour que cette nuance donne lieu uniquement à la précipitation secondaire à l'origine du durcissement structural.

Pour l'alliage 7050, la quantité surfacique de particules « grossières » est plus faible. Les teneurs en fer et en cuivre sont également plus faibles et donnent lieu à la formation principalement de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. La composition de l'alliage 7050 semble donc optimiser la précipitation secondaire durcissante. De plus, la solubilité élevée du magnésium dans l'aluminium limite la formation des phases Al<sub>2</sub>CuMg et Mg<sub>2</sub>Si.

Il est important de noter que toutes ces particules « grossières » sont très peu modifiées par les traitements thermiques en termes de taille, densité et composition comme le montre la Figure 45 obtenue après 4 heures à 500°C (suivi d'une trempe à l'eau).



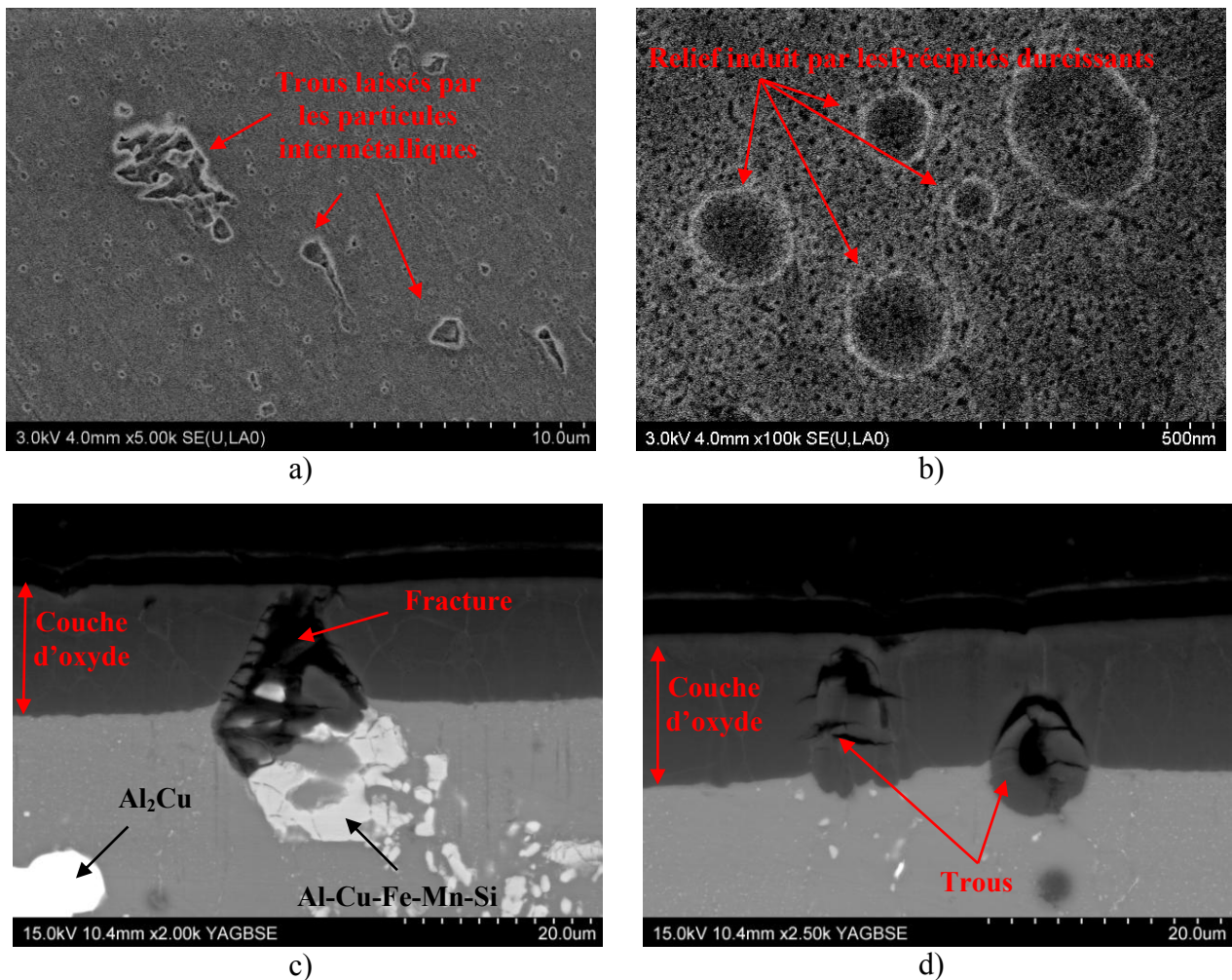
**Figure 45 : Alliages 2214 (a) et 7050 (b) après mise en solution à 500°C pendant 4 heures (+ trempe)**

2) Conséquence de la présence des particules intermétalliques sur les couches formées lors de l'anodisation

2.1) Influence des particules intermétalliques « grossières »

L'influence des particules intermétalliques grossières sur les couches anodiques formées lors de l'anodisation a été observée par microscopie électronique à balayage après anodisation et après piqûration de l'éprouvette au brouillard salin.

Les alliages 2214 et 7050 ont été anodisés selon les conditions industrielles utilisées par Messier-Bugatti et présentées au chapitre II. Les résultats sont présentés à travers les Figures 46 et 47 :



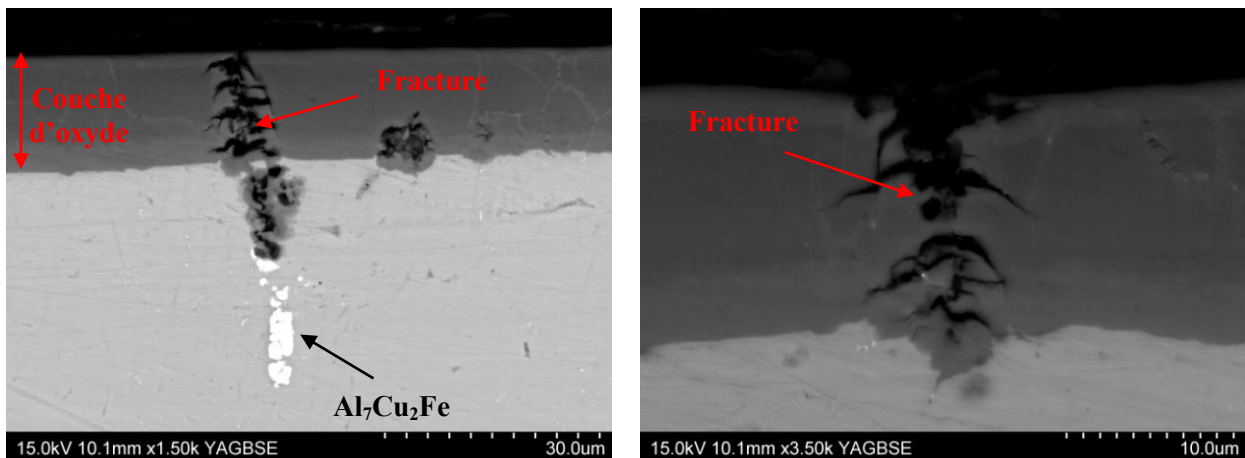
**Figure 46 : Influence des particules intermétalliques « grossières » sur la couche anodique de l'alliage 2214-T6 – Observations de surface (a et b) et en section (c et d)**

Dans la littérature, deux types de comportement des particules intermétalliques sur la couche d'oxyde sont généralement observés [23,24] :

- Soit la particule intermétallique provoque la formation de trous,
- Soit elle est partiellement piégée dans la couche d'oxyde.

Dans le cas de nos alliages, seul le premier comportement a été observé. D'après les observations de la Figure 46, les trous et/ou fractures dans la couche d'oxyde sur l'alliage 2214 semblent dus à l'oxydation rapide des phases  $Al_2Cu$  et  $Al-Cu-Fe-Mn-Si$  et à la forte solubilité de leurs oxydes ou hydroxydes dans le milieu  $H_2SO_4$  200 g/l.

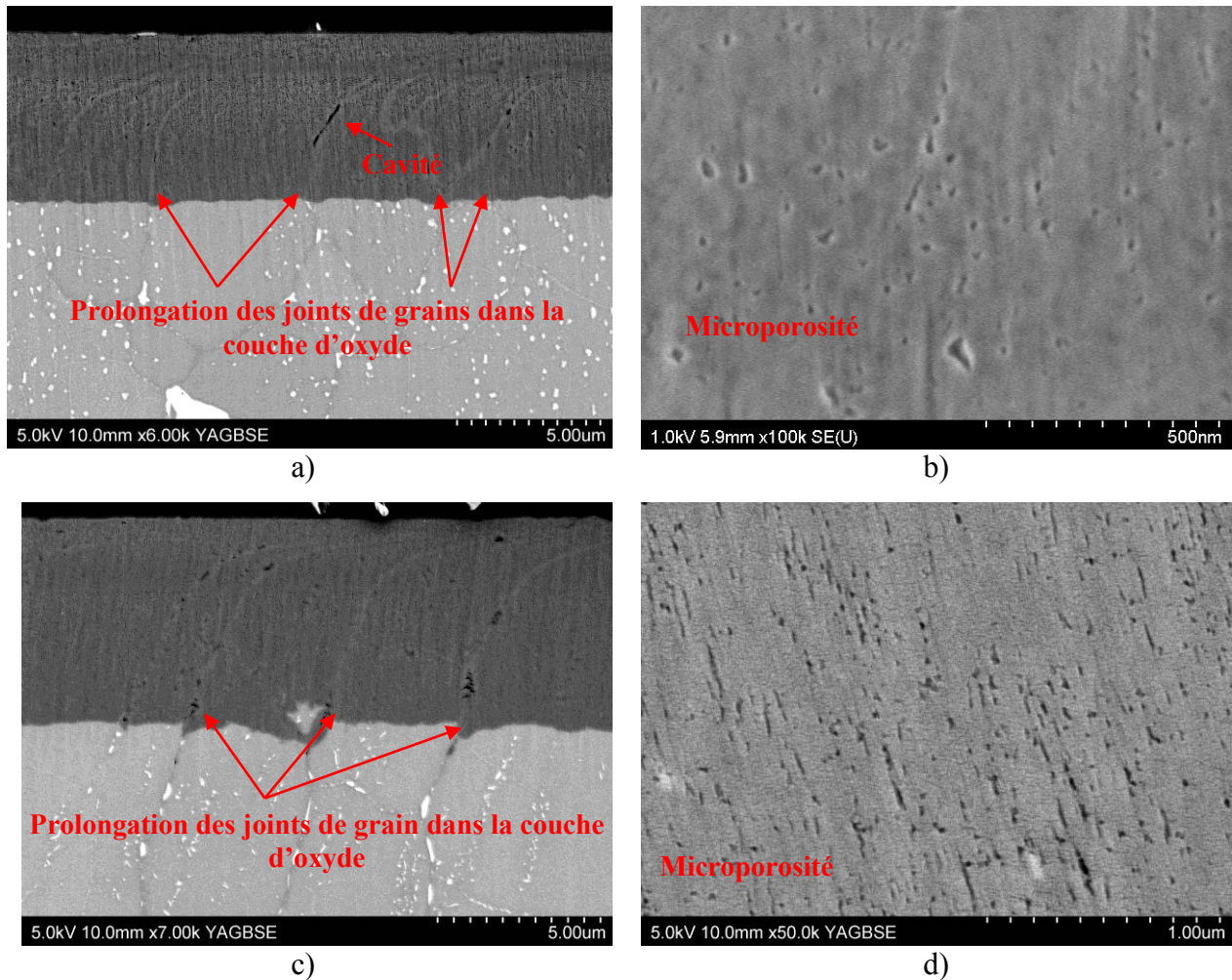
Les mêmes observations ont été réalisées pour l'alliage 7050 (Figure 47) où la formation de défauts semble principalement due à la dissolution de la phase  $Al_7Cu_2Fe$ , qui forme comme on l'a montré précédemment, des amas de particules sur plusieurs dizaines de micromètres. L'influence des phases  $Al_2CuMg$  et  $Mg_2Si$ , plus petites et moins présentes dans l'alliage, n'a pas été observée.



**Figure 47 : Influence des particules intermétalliques « grossières » sur la couche anodique de l'alliage 7050-T74**

## 2.2) Influence de la microstructure de l'alliage sur la morphologie de la couche d'oxyde

L'observation en section après polissage ionique permet d'observer l'influence de la microstructure et plus particulièrement des précipités durcissants et des joints de grains sur la croissance de la couche (Figure 48) :



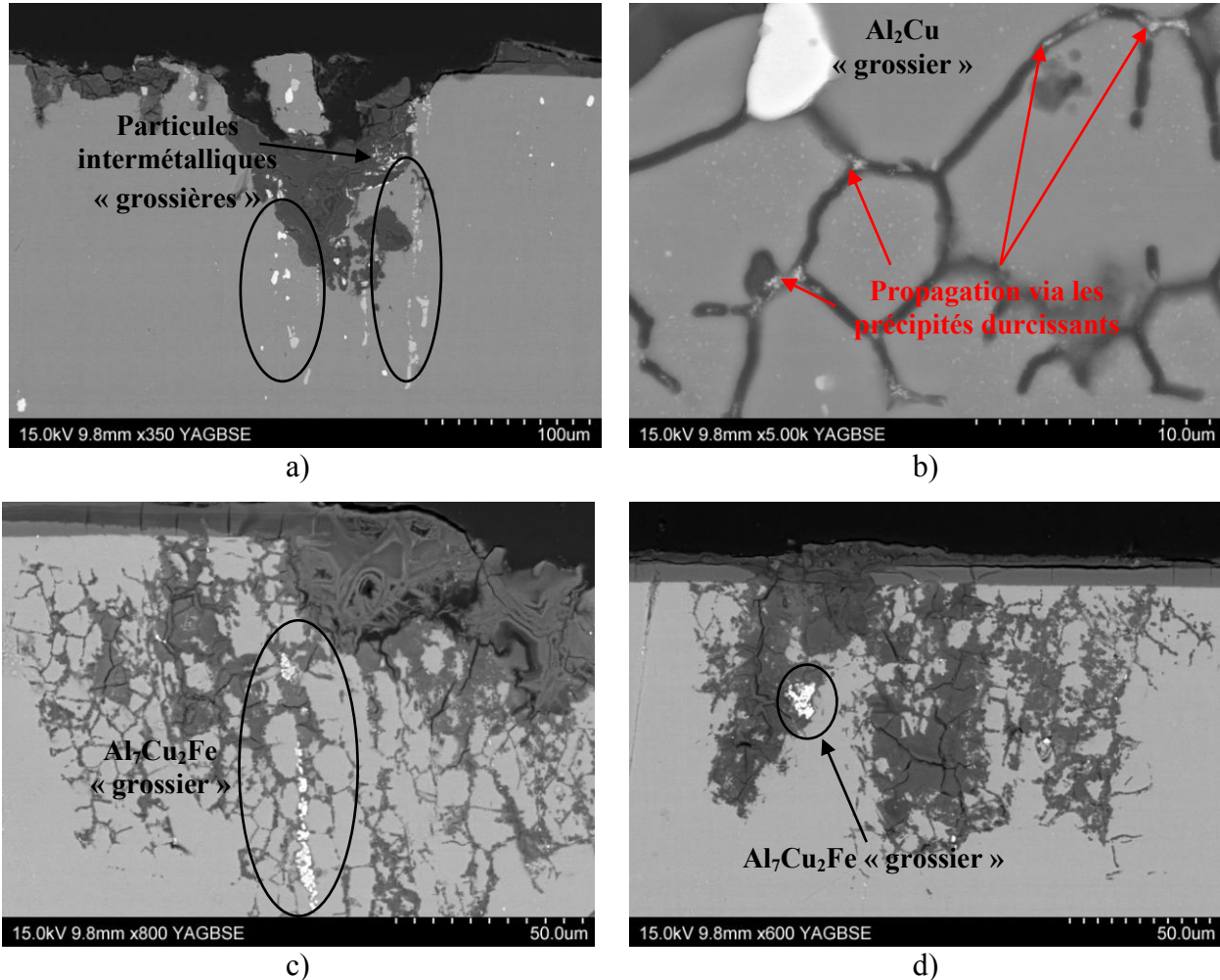
**Figure 48 : Influence des précipités durcissants et des joints de grains sur la morphologie de la couche d'alumine, alliage 2214 (a et b) et alliage 7050 (c et d)**

La couche d'oxyde apparaît parsemée de trous dont la taille (environ 50 nm) correspond approximativement à celle des précipités durcissants (photos b et d de la Figure 48). Des cavités de taille plus importante sont également formées lors du traitement de surface, probablement suite à la dissolution rapide de particules intermétalliques de taille intermédiaire situées aux joints de grains. Nous pouvons également observer une continuité des joints de grains qui se prolongent dans la couche d'oxyde.

Ces observations MEB montrent que la morphologie de la couche d'anodisation est particulièrement influencée par la microstructure initiale de l'alliage. Les espaces laissés vides suite à l'oxydation-dissolution des phases intermétalliques grossières ou durcissantes, peuvent être autant de chemins préférentiels facilitant l'accès des espèces oxydantes au substrat.

### 2.3) Influence sur le développement des piqûres

La Figure 49 montre la formation et le développement de piqûres au voisinage de particules intermétalliques après plusieurs jours d'exposition des alliages en enceinte climatique.



**Figure 49 : Piqûration des alliages 2214-T6 (a et b) et 7050-T75 (c et d) suite à une exposition de 1000h en brouillard salin**

Bien que ces observations aient été réalisées après un temps assez long, les particules intermétalliques « grossières » semblent constituer dans la majorité des cas l'amorce des piqûres. Celles-ci continueront de se développer via les précipités durcissants présents aux joints de grains et la zone adjacente appauvrie en éléments d'alliages. Les amas de particules constitueront des zones préférentielles de piqûration permettant d'atteindre des profondeurs importantes de l'ordre de la centaine de micromètres.



### 3) Elaboration des principales phases intermétalliques des alliages 2214-T6 et 7050-T74

Le projet MODELIA a pour objet de déterminer le comportement électrochimique de ces phases intermétalliques afin de connaître leurs mécanismes de dissolution à la fois en milieu chlorure de sodium et acide sulfurique.

A partir des observations précédentes, nous avons sélectionné cinq phases intermétalliques différentes :

- |  |   |                     |
|--|---|---------------------|
| ➤ La phase $\theta$ -Al <sub>2</sub> Cu,                 | } | <b>Alliage 2214</b> |
| ➤ La phase Al-Cu-Fe-Mn-Si,                               |   |                     |
| ➤ La phase $\omega$ -Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe, | } | <b>Alliage 7050</b> |
| ➤ La phase S-Al <sub>2</sub> CuMg,                       |   |                     |
| ➤ La phase $\eta$ -MgZn <sub>2</sub> .                   |   |                     |

Cette partie vise à présenter les différents protocoles expérimentaux qui nous ont permis d'élaborer des phases intermétalliques exploitables en électrochimie avec une surface active de 0,5 cm<sup>2</sup>.

#### 3.1) Elaboration de la phase $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu

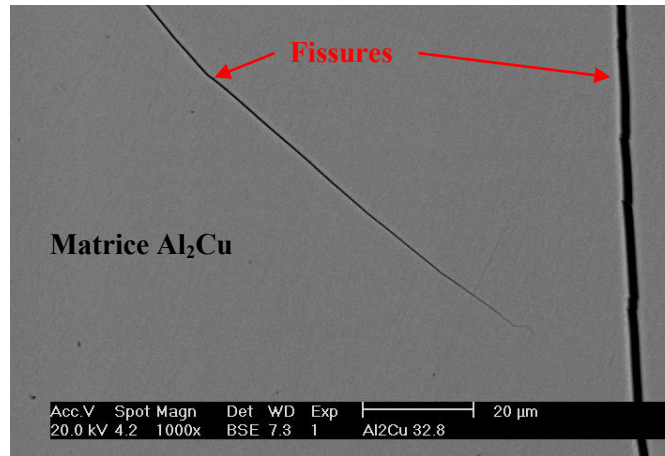
L'élaboration de cette phase a été réalisée au four à induction à haute fréquence à partir des éléments purs aluminium (99,9%) et cuivre (99,99%). Les synthèses sont réalisées en 4 fusions successives :

- L'échantillon est fondu une première fois 2 minutes à 3/4 kV puis refroidi rapidement (arrêt de la tension).
- L'échantillon est repris (augmentation rapide de la tension jusqu'à 3kV) 2 minutes puis de nouveau refroidi rapidement.
- Le système est remis à l'air puis l'échantillon est retourné.
- L'échantillon est ensuite refondu deux fois deux minutes de la même façon que précédemment pour homogénéiser la composition.

Ces nombreuses étapes permettent d'éviter les infondus notamment de cuivre et assurent une bonne homogénéité de l'échantillon à l'issue de la synthèse.

Pour éviter la formation de la phase  $\eta$ -AlCu lors du refroidissement de l'échantillon et pour compenser les pertes en aluminium par évaporation et/ou oxydation, il est nécessaire d'ajuster la composition du mélange fondu [4].

Ainsi, pour obtenir un matériau monophasé, le mélange métallique initial doit correspondre à la composition 67,2% atomique d'aluminium et 32,8% atomique de cuivre (Figure 50).



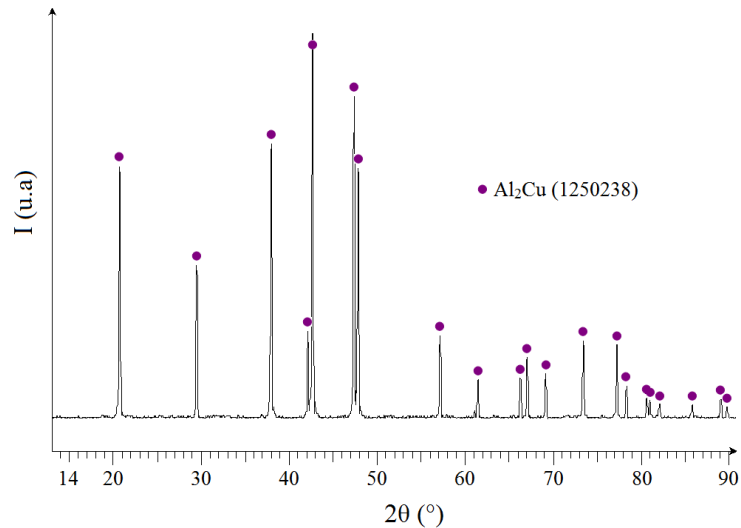
**Figure 50 : Observation MEB d'un échantillon synthétisé à partir d'un mélange de composition 67,2/32,8% atomique**

Seules quelques fissures sont présentes sur l'échantillon qui témoignent des contraintes subies par l'échantillon lors du refroidissement rapide et de sa grande fragilité.

	%at Al	%at Cu
Moyenne	66,56	33,44
Ecart-type	0,19	0,19

**Tableau 17 : Composition moyenne de la phase synthétisée à partir de la composition 67.2/32.8**

La composition de la phase synthétisée correspond à la phase recherchée aux erreurs de mesures près (Tableau 17). L'analyse par diffraction des rayons X réalisée à partir de poudre de l'échantillon correspond parfaitement à la fiche JCPDS de la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu [2].

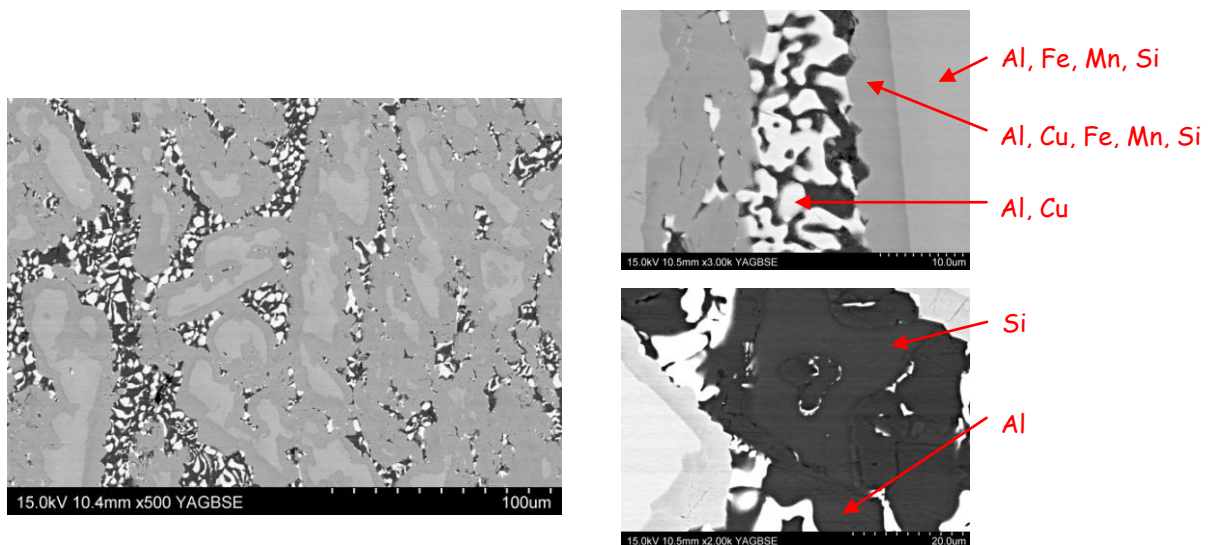


**Figure 51 : Diffractogramme de la phase élaborée à partir de la composition 67,2/32,8 [2]**

Un recuit à 530°C est réalisé pendant 24h pour relaxer les contraintes mécaniques internes engendrées par le refroidissement brutal.

### 3.2) Elaboration de la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si

L'élaboration de la phase a été entreprise au four à induction sur la base de la composition de la phase dans l'alliage 2214, déterminée à la microsonde de Castaing (Tableau 13). Comme pour Al<sub>2</sub>Cu, la fusion a été réalisée en 4 temps courts de 30 secondes suivis de refroidissements rapides (trempe). Les micrographies MEB obtenues montrent un échantillon polyphasé (Figure 52) dont les compositions des phases sont détaillées dans le Tableau 11.

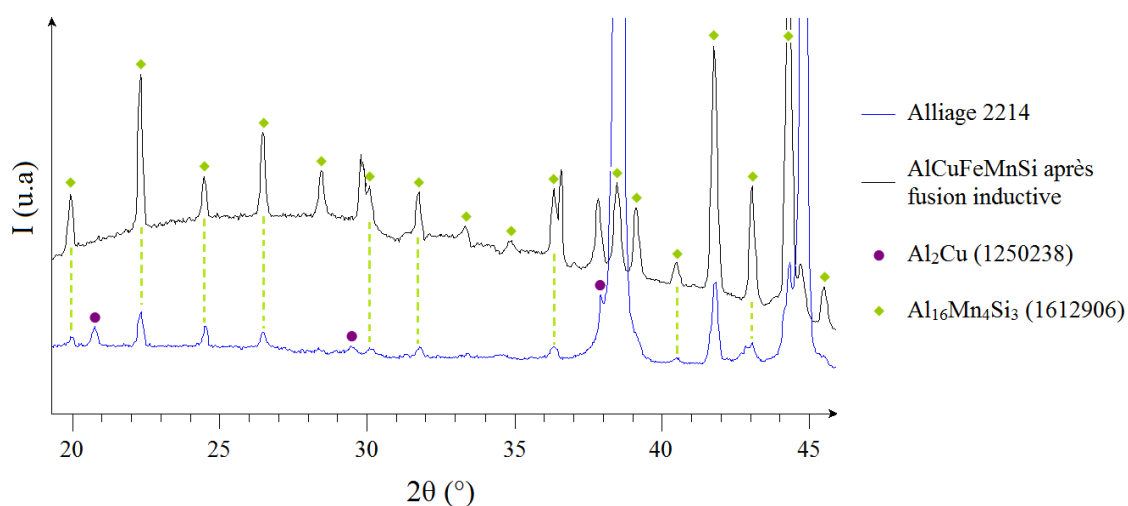


**Figure 52 : Synthèse au four à induction de la phase AlCuFeMnSi**

Phase	%at Al	%at Cu	%at Fe	%at Mn	%at Si	Phase
Al	96,28	2,72	-	-	1	$\alpha_{Al}$
Si	1,15	-	-	-	98,85	Si (infondu)
Al, Cu	68,81	29,92	-	-	1,27	$Al_2Cu$
Al, Fe, Mn, Si	64,97	-	10,38	14,64	10,01	?
Al, Cu, Fe, Mn, Si	68,4	2,5	7,3	9,7	12,2	$Al_{16}Mn_4Si_3$

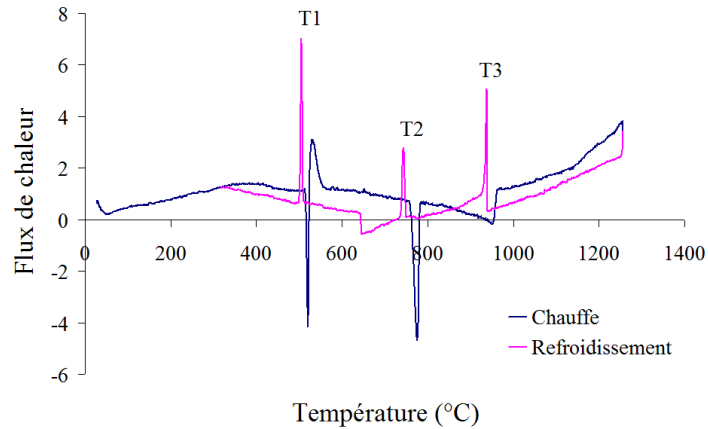
**Tableau 18 : Composition chimique des phases observées après fusion inductive**

Malgré le caractère polyphasé de l'échantillon, la phase quinaire, majoritaire après fusion (gris foncé), correspond bien à la composition de la phase présente dans l'alliage. Seul le pourcentage atomique du silicium est légèrement différent. L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 53) confirme que cette phase quinaire correspond bien à la phase référencée  $Al_{16}Mn_4Si_3$  [3].



**Figure 53 : Microdiffraction des rayons X comparative entre Al-Cu-Fe-Mn-Si élaborée par fusion inductive et l'alliage 2214-T6 [2,3]**

En l'absence des données thermodynamiques du système quinaire, une étude thermique a été réalisée après fusion à induction pour mettre en évidence les différentes températures de transition et optimiser une procédure de recuit.

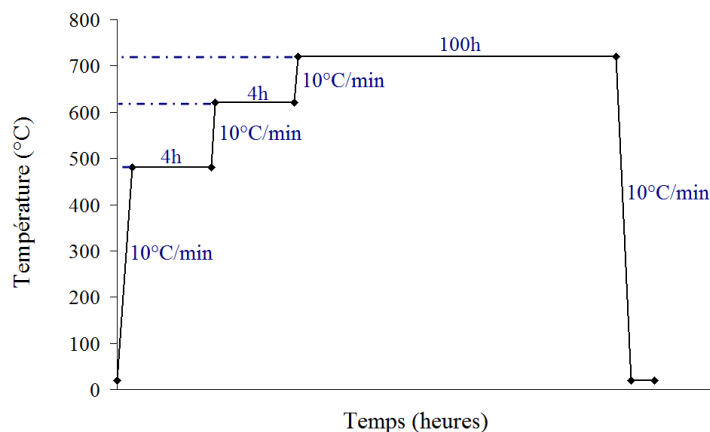


**Figure 54 : Analyse thermique réalisée à 3°C/min sous argon à partir du matériau élaboré par fusion inductive**

Trois transitions différentes ont été observées :

- vers 500 °C (T1),
- vers 750 °C (T2),
- vers 950 °C (T3).

S'il semble possible d'attribuer la transition à 500 °C à la décomposition eutectique liq donne  $\alpha_{Al} + Al_2Cu$  [4], phases identifiées dans l'échantillon après fusion à induction, il est plus délicat de définir les autres transitions. La transition à 950 °C correspond à la température où toutes les phases sont fondues, alors que la transition intermédiaire peut être attribuée à la formation de la phase AlCuFeMnSi. Un programme thermique en trois étapes a été mis en place pour favoriser la croissance de cette phase.

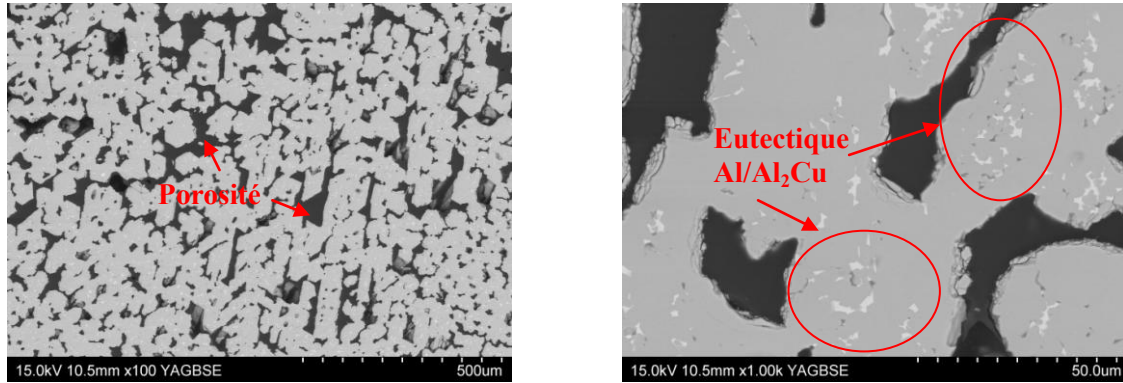


**Figure 55 : Programme thermique de recuit pour la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si après fusion inductive**

Le premier pallier à 480 °C assure la diffusion de l'aluminium et du cuivre du mélange Al +  $Al_2Cu$  et évite la formation de liquide. Le second pallier à 620 °C permet d'augmenter la

vitesse de diffusion de façon progressive et le pallier à 720 °C assure la croissance de la phase AlCuFeMnSi par diffusion.

Après ce programme de recuit, l'observation (Figure 56) montre que l'échantillon est encore bi-phasé : des particules d'Al<sub>2</sub>Cu sont dispersées dans une matrice dont la composition est proche de celle de la phase quinaire de l'alliage 2214. De nombreuses porosités se sont formées du fait de la consommation de l'aluminium et de la phase Al<sub>2</sub>Cu.



**Figure 56 : Influence de l'étape de recuit sur la phase AlCuFeMnSi élaborée selon la composition microsonde de l'alliage 2214-T6**

La composition de la phase quinaire est alors très proche de celle observée dans l'alliage 2214.

	Al	Cu	Fe	Mn	Si
<b>%at phase élaborée</b>	<b>68</b>	<b>2,3</b>	<b>7,5</b>	<b>10,6</b>	<b>11,6</b>
%at phase alliage 2214	69,7	3,4	6,9	9,6	10,4

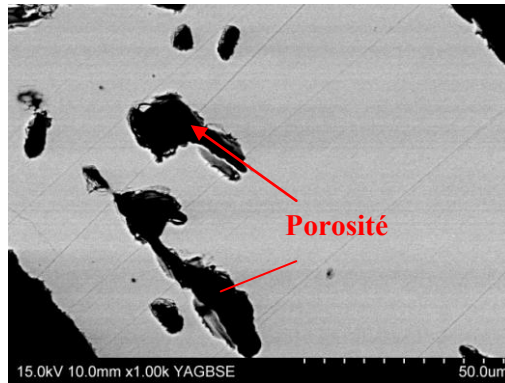
Composition réelle de la phase quinaire

**Tableau 19 : Comparaison entre la composition de la phase quinaire dans l'alliage 2214-T6 et la composition réelle déterminée à la microsonde de Castaing**

Une légère modification de la composition initiale (Tableau 20) permet d'obtenir avec le même protocole d'élaboration un échantillon monophasé dont la porosité avoisine 30% (Figure 57).

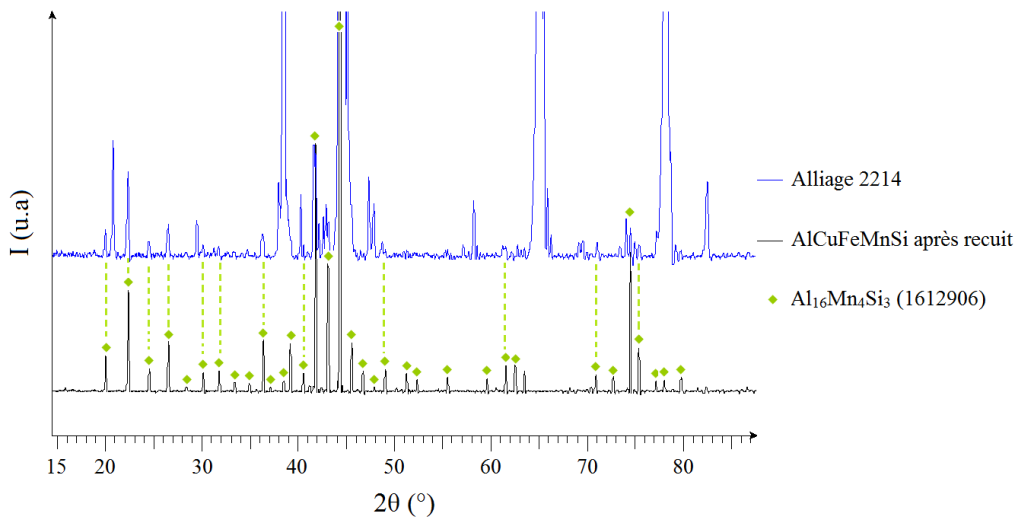
	%at Al	%a Cu	%at Fe	%at Mn	%at Si
Essai 2	68,5	2,6	7,3	10,3	11,3

**Tableau 20 : Composition optimisée pour permettre l'obtention d'un échantillon monophasé**



**Figure 57 : Observations MEB de la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si à partir de la composition optimisée**

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que la phase élaborée correspond à la phase présente dans l'alliage 2214-T6.

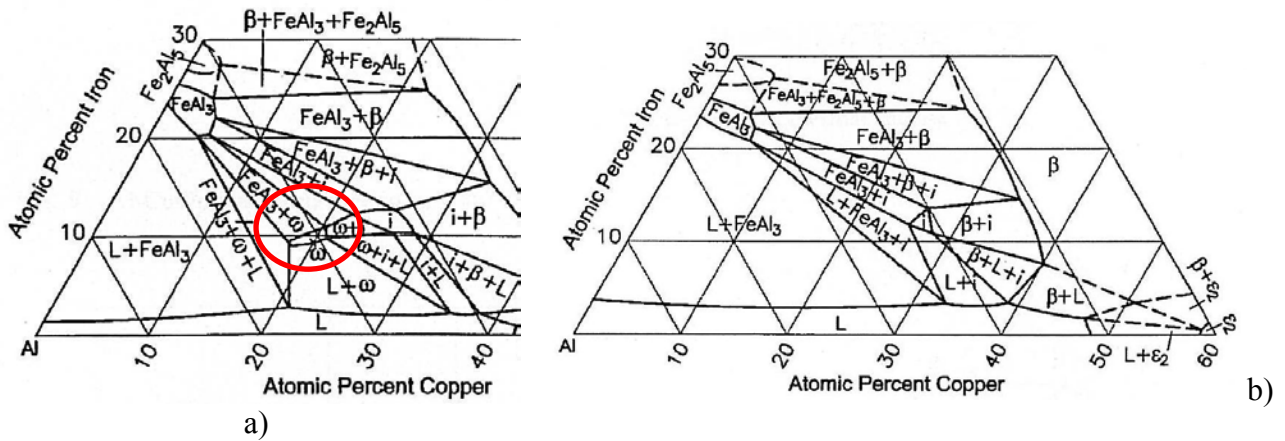


**Figure 58 : Diffractogramme de la phase Al-Cu-Fe-Mn-Si élaborée à partir de la composition optimisée**

En raison de l'importante porosité, les échantillons ont été enrobés sous vide par une résine époxy pour faciliter sa pénétration dans les trous et ainsi limiter l'influence de la porosité lors de l'étude électrochimique.

### 3.3) Elaboration de la phase $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe

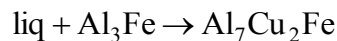
Pour ce composé ternaire à base d'aluminium, de cuivre et de fer les données diagrammatiques sont disponibles (Figure 59).



**Figure 59 : Coupe isotherme à 700 °C (a) et 800 °C (b) du diagramme ternaire Al-Cu-Fe [18]**

Toutefois, elles mettent en relief deux difficultés qui peuvent gêner l'élaboration de la phase  $\omega$  :

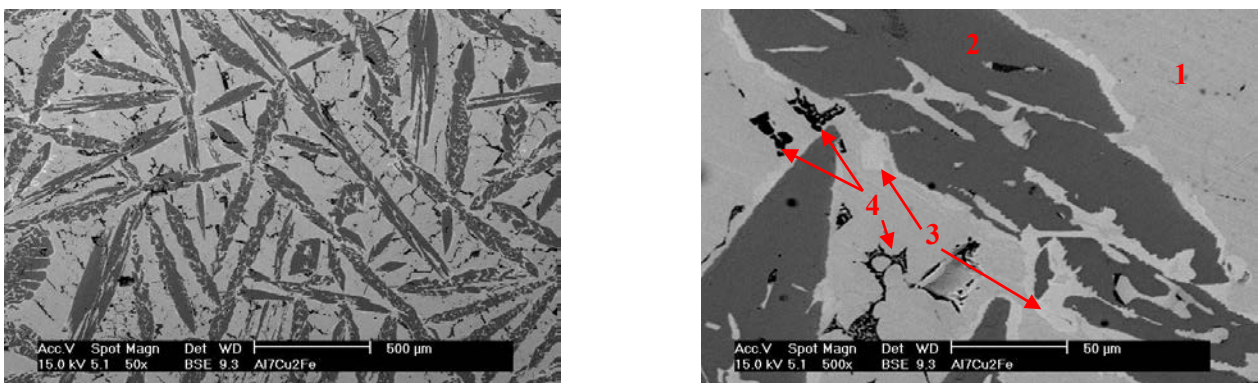
- l'étendue du domaine de composition de la phase  $\omega$  est très restreinte,
- la phase  $\omega$  apparaît lors du refroidissement entre 800 et 700°C lors de la décomposition péritectique :



L'élaboration a été entreprise au four à induction haute fréquence à partir des éléments purs avec dans un premier temps le même protocole que pour la phase Al<sub>2</sub>Cu.

La trempe rapide des échantillons permet d'obtenir un matériau homogène sur tout le volume de l'échantillon.

Après fusion par induction d'un mélange correspondant à la composition stœchiométrique, les observations MEB mettent en évidence quatre phases différentes dont les compositions ont été déterminées à la microsonde de Castaing (Figure 60 et Tableau 21).



**Figure 60 : Observations MEB à coeur du matériau après fusion à induction haute fréquence**



Phase	%at Al	%at Cu	%at Fe	Phase correspondante	Température de fusion $T_f$ en °C
Phase 1	68,4	31,3	0,3	$Al_2Cu$	548
Phase 2	73,8	3,5	22,6	$(Al,Cu)_3Fe$	1160
Phase 3	64,9	25,8	9,2	$Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$	-
Phase 4	96,3	3,4	0,2	$\alpha-Al$	660

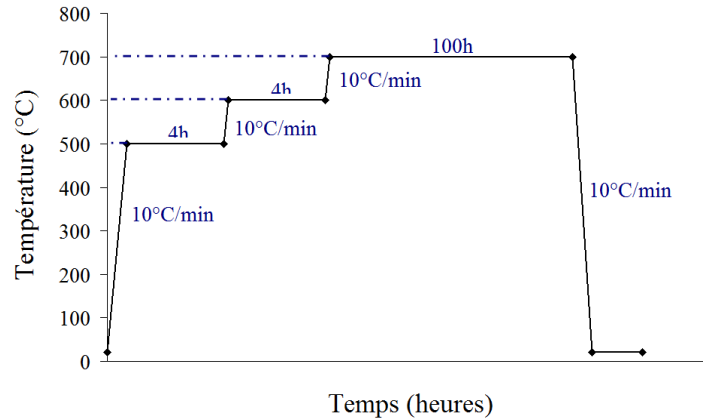
**Tableau 21 : Composition moyenne des phases observées après fusion à induction haute fréquence**

La phase 1 de composition  $Al_2Cu$  peut être définie comme la matrice de l'échantillon. La phase 2 semble correspondre à une phase du type  $(Al,Cu)_3Fe$  où le cuivre pourrait substituer l'aluminium localement (structure de type  $Al_3Fe$ ). La phase 3 est plus difficile à identifier en raison de la dispersion importante des valeurs du pourcentage atomique de cuivre et de fer. Nous pouvons néanmoins observer que cette phase possède une composition moyenne du type  $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10}$  qui pourrait correspondre à la phase isocaèdre i, domaine triangulaire qui s'étend entre les 3 points de composition 62,4-24,4-13,2 / 65-23-12 / 61-28,4-10,6 (%at Al - %at Cu - %at Fe). Enfin, la phase dendritique 4 correspond à une solution solide d'aluminium.

La phase  $\omega$  n'est donc pas formée à l'issue de ces fusions. Ceci paraît attendu puisqu'elle n'apparaît stable qu'en dessous de 800 °C. Cependant cette première fusion permet un mélange intime des éléments en vue de favoriser leur diffusion lors de l'étape de recuit.

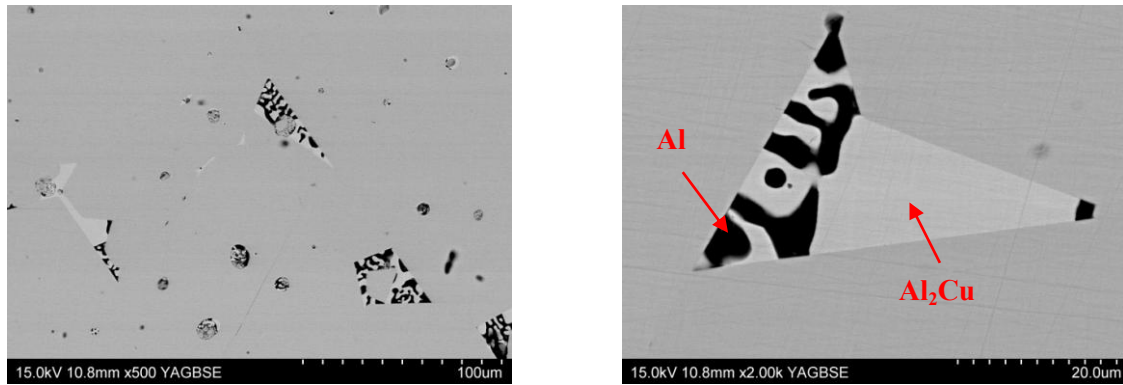
Le programme de recuit mis au point est constitué de trois étapes :

- Un palier à 500 °C de 4 heures pour éviter la fusion de l'eutectique  $Al_2Cu/Al$  et permettre la diffusion en phase solide de la phase  $Al_2Cu$ .
- Un palier de 4 heures à 600 °C qui permet d'augmenter la vitesse de diffusion progressivement.
- Un palier de 96 heures à 700 °C pour assurer la décomposition de la phase  $Al_3Fe$  et favoriser la diffusion du fer en excès de la phase  $Al_3Fe$  vers la phase  $Al_2Cu$ .



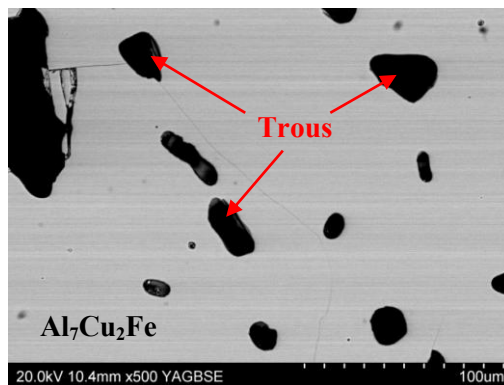
**Figure 61 : Programme thermique de recuit de la phase  $Al_7Cu_2Fe$**

Après recuit, l'analyse métallographique a permis d'identifier l'eutectique  $Al_2Cu/Al$  dispersé dans une matrice correspondante à la phase  $Al_7Cu_2Fe$ .



**Figure 62 : Equilibre  $Al_7Cu_2Fe/Al_2Cu-Al$  après fusion + recuit d'une composition stoechiométrique**

Après plusieurs essais-erreurs, la composition 69,25%at d'aluminium, 20,5%at de cuivre et 10,25%at de fer permet, en respectant le protocole décrit précédemment, d'obtenir un matériau homogène chimiquement. La diminution de la teneur en aluminium permet en effet d'éviter la formation de l'eutectique  $Al/Al_2Cu$ .



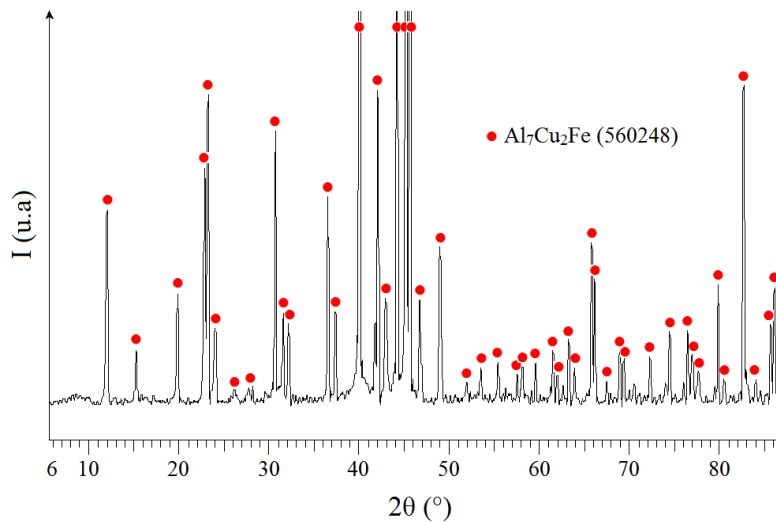
**Figure 63 : Elaboration de la phase  $Al_7Cu_2Fe$  à partir de la composition 69.25/20.5/10.25**

La composition expérimentale de la phase synthétisée correspond à  $Al_{7,17}Cu_{1,95}Fe$  très proche de la phase recherchée  $Al_7Cu_2Fe$  (Tableau 22).

Eléments	%at Al	%at Cu	%at Fe	Al/Cu	Al/Fe	Cu/Fe
Moyenne	$70,82 \pm 0,81$	$19,26 \pm 0,92$	$9,93 \pm 0,69$	3,69	7,17	1,95
Nombre de mesures	11	11	11	11	11	11

**Tableau 22 : Composition déterminée à la microsonde de Castaing après élaboration de la composition 69,25/20,5/10,25**

Ces résultats sont confirmés par l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 64) [14].



**Figure 64 : Diffractogramme de la phase  $Al_7Cu_2Fe$  élaborée à partir de la composition 69.25/20.5/10.25 [14]**

La porosité de la phase après recuit a été estimée, par traitement d'images, à environ 19%. L'échantillon sera alors enrobé sous vide pour être utilisé en électrochimie, de la même manière que pour l'échantillon de type  $AlCuFeMnSi$  décrit précédemment.

### 3.4) Elaboration de la phase $Al_2CuMg$

La phase  $Al_2CuMg$  se retrouve à la fois dans les alliages des séries 2XXX et des séries 7XXX. Ils peuvent faire partie des précipités durcissants de petites tailles selon la teneur dans l'alliage et/ou des particules intermétalliques de tailles importantes. Dans les alliages de cette étude, la phase S a été clairement identifiée à la microsonde de Castaing dans l'alliage 7050

(larges précipités de 1 à 10  $\mu\text{m}$ ) contrairement à l'alliage 2214 où cette phase ne semble pas présente.

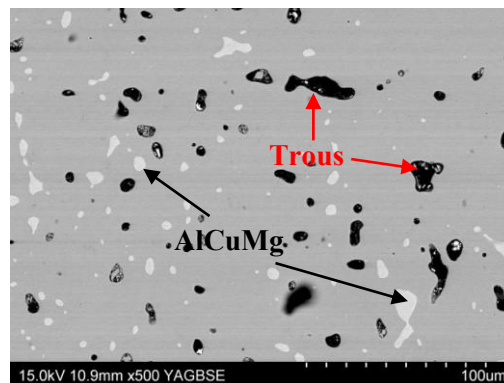
De même que pour la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , cette phase n'apparaît pas directement lors de la solidification [25,26] si bien qu'un protocole en deux étapes a été mis en place :

- fusion du mélange au four à induction haute fréquence,
- recuit à 510 °C en accord avec le diagramme de phase ternaire Al-Cu-Mg pendant 100 heures.

Cependant, il est important de souligner que la fusion inductive du mélange est rendue difficile par la présence du magnésium. En effet, celui-ci tend à s'oxyder et/ou s'évaporer très rapidement lors de la chauffe. Dans le but de contourner ces difficultés, l'élaboration a été entreprise de la manière suivante :

Le mélange Al-Cu est placé dans le creuset en cuivre du four à induction puis fondu selon le protocole déterminée pour la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . A l'issue de la deuxième fusion, le magnésium sous forme de lingots, est ajouté à chaud dans le mélange Al-Cu en fusion via un système de bascule. Après une homogénéisation de quinze secondes environ, l'échantillon est refroidi rapidement.

La microstructure de l'échantillon élaboré a été observée au microscope électronique à balayage après fusion à induction et recuit à 510 °C pendant 96 heures. Les résultats sont présentés à travers la Figure 65.

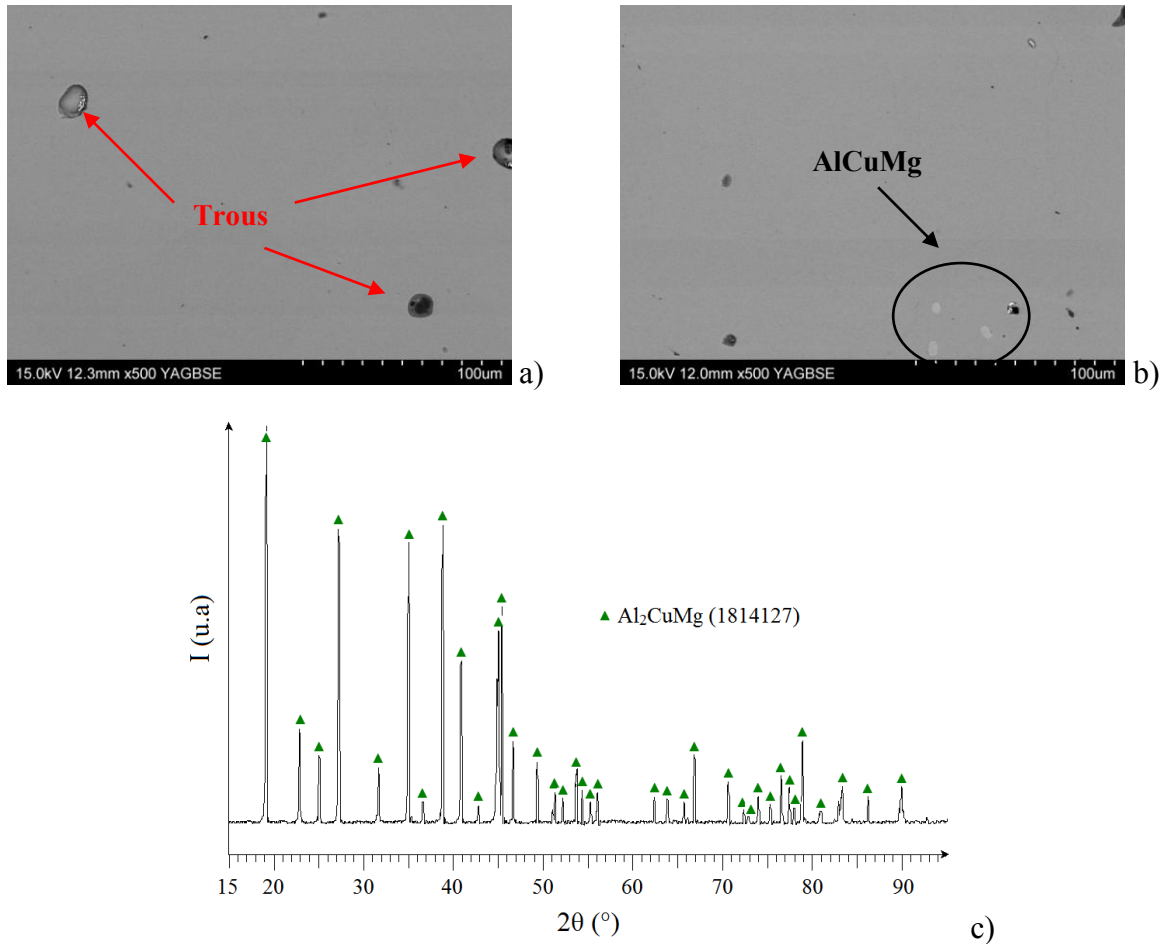


**Figure 65 : Observations MEB d'un échantillon d' $\text{Al}_2\text{CuMg}$  de composition stoechiométrique après fusion + recuit**

L'échantillon présente un équilibre entre deux phases :

- Une matrice correspondant à la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,
- Une phase dispersée de taille comprise entre 1 et 20  $\mu\text{m}$  correspondant à la phase  $\text{AlCuMg}$ .

L'optimisation de la composition du mélange de départ permet d'éviter la formation de la phase AlCuMg lors de la synthèse comme le montre la Figure 66a. L'observation MEB montre un échantillon globalement monophasé correspondant à la phase Al<sub>2</sub>CuMg. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la structure obtenue [15].



**Figure 66 : Observations MEB (a et b) et DRX (c) d'un échantillon de composition 50.5/24.75/24.75 [15]**

Quelques impuretés de type AlCuMg sont observées et la porosité reste faible. Pour l'étude électrochimique l'échantillon sera enrobé sous vide pour colmater les trous avec de la résine et ainsi limiter l'influence des hétérogénéités de la surface sur le signal électrochimique.

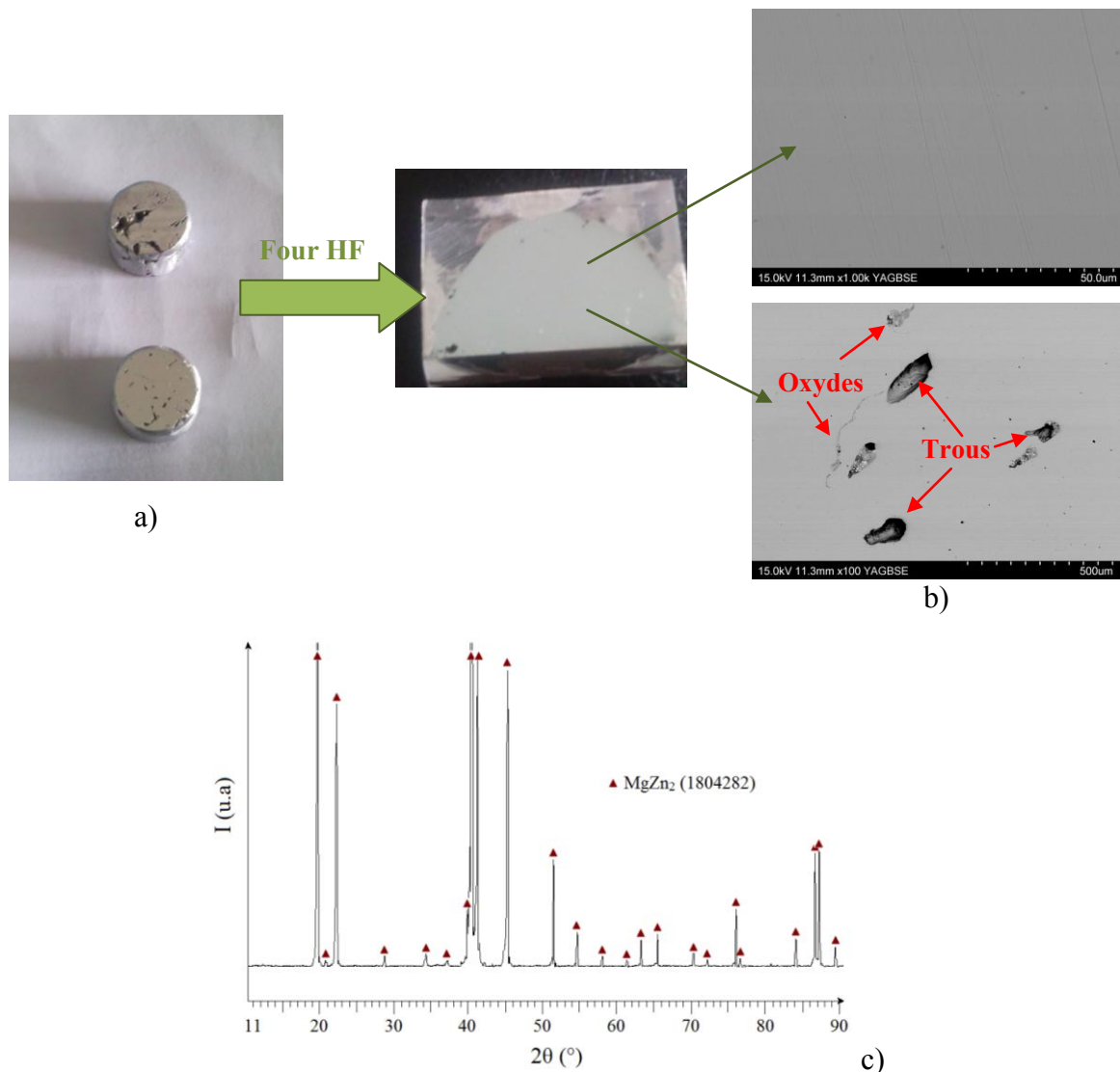
### 3.5) Elaboration de la phase $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>

La phase MgZn<sub>2</sub> est répartie de façon homogène en fins précipités dans tout l'alliage 7050. L'élaboration de cette phase a été entreprise dans un four vertical sous balayage d'argon. L'élaboration au four à induction est impossible en raison de la volatilisation du zinc lors de la chauffe.

La phase  $MgZn_2$  est un composé défini à fusion congruente [27,28,29]. Sa température de fusion est de l'ordre de 600 °C. Le programme thermique déterminé comporte deux étapes :

- palier d'une heure à 700 °C qui assure la fusion du mélange,
- palier de 12 heures à 400 °C, pour homogénéiser le matériau et le soulager des contraintes mécaniques internes liées au refroidissement (éviter la formation de fissures).

La fusion d'un mélange magnésium/zinc correspondant à la composition stœchiométrique conduit à l'obtention d'un matériau monphasé bien que quelques oxydes (phase noire) soient présents. Pour réduire la porosité de l'échantillon, celui-ci est refondu rapidement au four à induction haute fréquence. Au cours de cette étape, les oxydes présents après fusion au four vertical forment un laitier superficiel diminuant la teneur en oxyde à l'intérieur de l'échantillon.



**Figure 67 : Evolution de la structure de l'échantillon (a), observations MEB après reprise au four à induction haute fréquence (b) et diffraction des rayons X (c) [17]**

Les quelques oxydes restant à l'intérieur de l'échantillon se trouvent à proximité des défauts de surface résiduels tels que les trous. Néanmoins la porosité est faible et estimée à environ 1%.

L'échantillon est homogène à la phase  $MgZn_2$  comme le confirme l'analyse par diffraction des rayons X [17]. Cette étape au four à induction est donc indispensable afin d'obtenir un échantillon exploitable en électrochimie.

#### 4) Bilan du chapitre

L'étude de la microstructure des alliages via des techniques de caractérisation microscopique (MEB-FEG, DRX et micro-DRX, microsonde de Castaing) a permis d'identifier les particules intermétalliques « grossières » des deux alliages étudiés. Ainsi, l'alliage 2214 T6 contient deux phases majoritaires de type  $\theta-Al_2Cu$  et  $(Al,Cu)_{16}(Mn,Fe)_4Si_3$  alors que l'alliage 7050-T74 en contient trois de type  $\omega-Al_7Cu_2Fe$ ,  $S-Al_2CuMg$  et  $Mg_2Si$ . La fraction surfacique de la phase  $Mg_2Si$  étant inférieure à 0,1%, celle-ci n'a pas été étudiée dans la suite de ce travail. Pour l'alliage 2214, le durcissement structural est assuré par la précipitation fine et cohérente de précipités de composition  $Al_2Cu$  alors que pour l'alliage 7050 les propriétés mécaniques seront associées à la répartition homogène de précipités de composition  $MgZn_2$ . La présence des composés intermétalliques grossiers est problématique pour la résistance à la corrosion car ils facilitent l'apparition de piqûres dont la propagation profonde (100 à 200  $\mu m$ ) est assurée par les précipités présents aux joints de grains.

De ce fait, nous avons entrepris d'étudier le comportement électrochimique de ces phases intermétalliques pour comprendre les mécanismes de corrosion des alliages. Nous avons dans un premier temps élaboré chacune d'entre elles via les techniques de synthèse disponibles au laboratoire. Il a été possible d'obtenir, selon un protocole bien établi, des matériaux massifs et homogènes. Néanmoins, certains composés ( $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_{16}(Mn,Fe)_4Si_3$  et  $Al_2CuMg$ ) présentent une porosité importante. Des enrobages sous vide permettront de s'affranchir de ces porosités et de rendre ces échantillons compatibles avec les techniques de caractérisation électrochimiques. Les phases  $Al_2Cu$  et  $MgZn_2$  pourront être utilisées sans précaution particulière à l'issue de leur élaboration.





## Références bibliographiques

- 
- [1] B. Kewu, W. Ping, *Ab initio study of phase stability for  $(Mg_{1-x}Al_x)_2Sn$  alloys*, Materials Science Forum 488/489 (2005) 253-256
- [2] A. Meetsma, J.L De Boer, S. Van Smaalen, *Refinement of the crystal structure of tetragonal  $Al_2Cu$* , Journal of Solid State Chemistry 83 (1989) 370-372
- [3] K. Sugiyama, N. Kaji, K. Hiraga, *Re-Refinement of  $\alpha$ - $(AlMnSi)$* , Acta Crystallographica C54 (1998) 445-447
- [4] J.L Murray, *The Aluminium-Copper system*, International Metals Reviews 30 (5) (1985) 211-233
- [5] A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie inorganique (2ème cycle)*, Ed. Hachette Supérieur (1993) 182-183
- [6] E. Balitchev, T. Jantzen, I. Hurtado, D. Neuschütz, *Thermodynamic assessment of the quaternary system Al-Fe-Mn-Si in the Al-rich corner*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 27 (2003) 275-278
- [7] J. Idrac, *Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2005)
- [8] S. Minhua, F. Yan, H. Ronggang, L. Changjian, *A study on pitting corrosion of aluminium alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique*, Materials Science and Engineering A344 (2003) 323-327
- [9] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pébère, *Characterisation of sealed anodic films on 7050 T74 and 2214 T6 aluminium alloys*, Surface and Coatings Technology 154 (2001) 94-103
- [10] R.G Buchheit, R.K Boger, M.C Caroll, R.M Leard, C. Paglia, J.L Searles, *The electrochemistry of intermetallic particles and localized corrosion in Al alloys*, JOM (2001) 29-33
- [11] R. Ayer, J.Y Koo, J.W Steeds, B.K Park, *Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A16A (1985) 1925-1936
- [12] M. Warmuzek, G. Mrowka, J. Sieniawski, *Influence of the heat treatment on the precipitation of the intermetallic phases in commercial AlMnFeSi alloy*, Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 624-632
- [13] J.L Murray, *Alloy phase diagrams provisional - Al-Mg (Aluminium/Magnésium)*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 3(1) (1982) 106-130

- [14] Z.M Stadnik, G. Stroink, *Electronic structure of icosahedral  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  and crystalline  $Al_7Cu_2Fe$  studied by photoemission spectroscopy*, Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics 47 (1) (1993) 100-106
- [15] B. Heying, R.D Hoffmann, R. Pöttgen, *Structure refinement of the S-phase precipitate  $MgCuAl_2$* , Zeitschrift fur Naturforschung B: Chemical Sciences 60 (5) (2005) 491-494
- [16] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A Nishida, K. Masumoto, *Preparation and thermoelectric properties of  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  ( $x = 0.0-0.4$ ) solid solution semiconductors*, Materials Transactions – JIM 33 (9) (1992) 845-850
- [17] D. Sun, H. Enoki, F. Gingl, E. Akiba, *New approach for synthesizing Mg-based alloys*, Journal of Alloys and Compounds 285 (1999) 279-283
- [18] V. Raghavan, *Al-Cu-Fe (Aluminium-Copper-Iron)*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 26 (1) (2005) 59-64
- [19] A. Bigot, F. Danoix, P. Auger, D. Blavette, A. Reeves, *Tomographic atom probe study of age hardening precipitation in industrial AlZnMgCu (7050) alloy*, Materials Science Forum, 217-222 (1996) 695-700
- [20] M. Tanaka, R. Dif, T. Warner, *Chemical composition profiles across grain boundaries in T6, T79 and T76 tempered AA7449 alloy*, Materials Science Forum 396-402 (2002) 1449-1454
- [21] Y. Komura, M. Mitarai, I. Nakatani, H. Iba, T. Shimizu, *Structural changes in the alloy systems of Mg-Zn-Cu and Mg-Zn-Ag related to the Friauf-laves phases*, Acta Crystallographica B 26 (1970) 666-668
- [22] H. Liang, S.L Chen, Y.A Chang, *A thermodynamic description of the Al-Mg-Zn System*, Metallurgical and Materials Transactions A 28 (1997) 1725-1734
- [23] J.S Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur (2008)
- [24] A. Pernot, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés*, Thèse de l'université de Nancy (2008) 76-77
- [25] V. Raghavan, *Al-Cu-Mg (Aluminium-Copper-Magnesium)*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 28(2) (2007) 174-179
- [26] S.L Chen, Y. Zuo, H. Liang, Y.A Chang, *A thermodynamic description for the ternary Al-Mg-Cu System*, Metallurgical and Materials Transactions 28A (1997) 435-446
- [27] J.B. Clark, L. Zabdyr, Z. Moser, *Mg-Zn (Magnesium-zinc)*, Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM International, Metals Park (1988) 353-364
- [28] H. Okamoto, *Comment on Mg-Zn (Magnesium-Zinc)*, Journal of Phase Equilibria 15(1) (1994) 129-130

[29] R. Agarwal, T.G chart, G. Effenberg, *Assessment of the Mg-Zn System*, Zeitschrift Fur Metallkunde 83 (4) (1992) 216-223



## **Chapitre IV : Comportement électrochimique des phases intermétalliques au potentiel de corrosion**

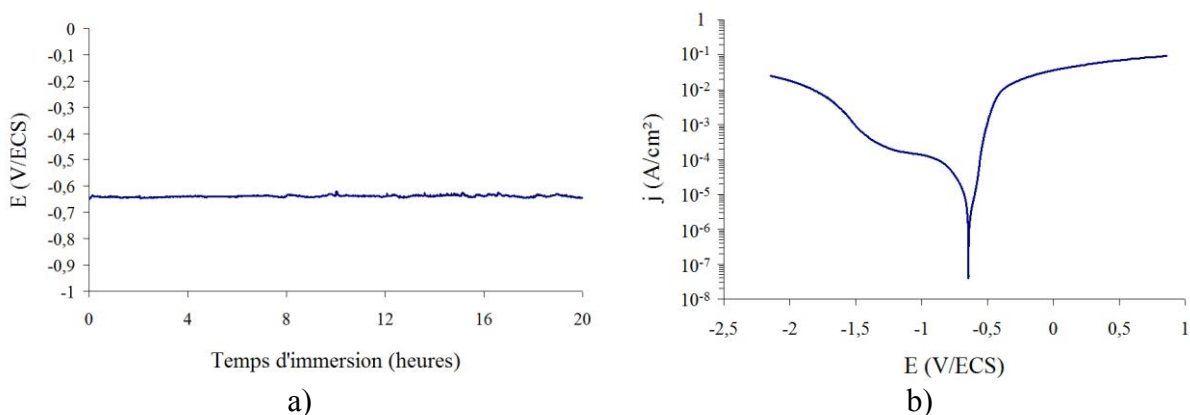
Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement électrochimique au potentiel de corrosion des phases intermétalliques élaborées selon le protocole décrit dans le chapitre III à la fois en milieu chlorure de sodium à 35 g/l afin de simuler la corrosion atmosphérique et également en milieu acide sulfurique à 200 g/l, électrolyte du procédé d'anodisation. Au cours de ce chapitre, cinq phases intermétalliques représentatives des alliages 2214 T6 et 7050 T74 ont été étudiées.

### 1) Comportement électrochimique des phases intermétalliques riche en cuivre au potentiel de corrosion

#### 1.1) Phase Al<sub>2</sub>Cu

##### 1.1.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l

Le potentiel de corrosion de la phase Al<sub>2</sub>Cu en milieu NaCl 35 g/l est stable dès les premiers instants d'immersion à -0,640 V/ECS (Figure 68). Néanmoins, celui-ci est supérieur à celui de l'aluminium dont le potentiel de corrosion, dans NaCl 35 g/l est compris entre -0,800 et -0,850 V/ECS [1]. De ce fait, en considérant que l'aluminium pur est représentatif de la matrice de l'alliage 2214, le couplage galvanique entre la phase Al<sub>2</sub>Cu et la matrice d'aluminium périphérique qui s'établit, conduit à la dissolution de la matrice.



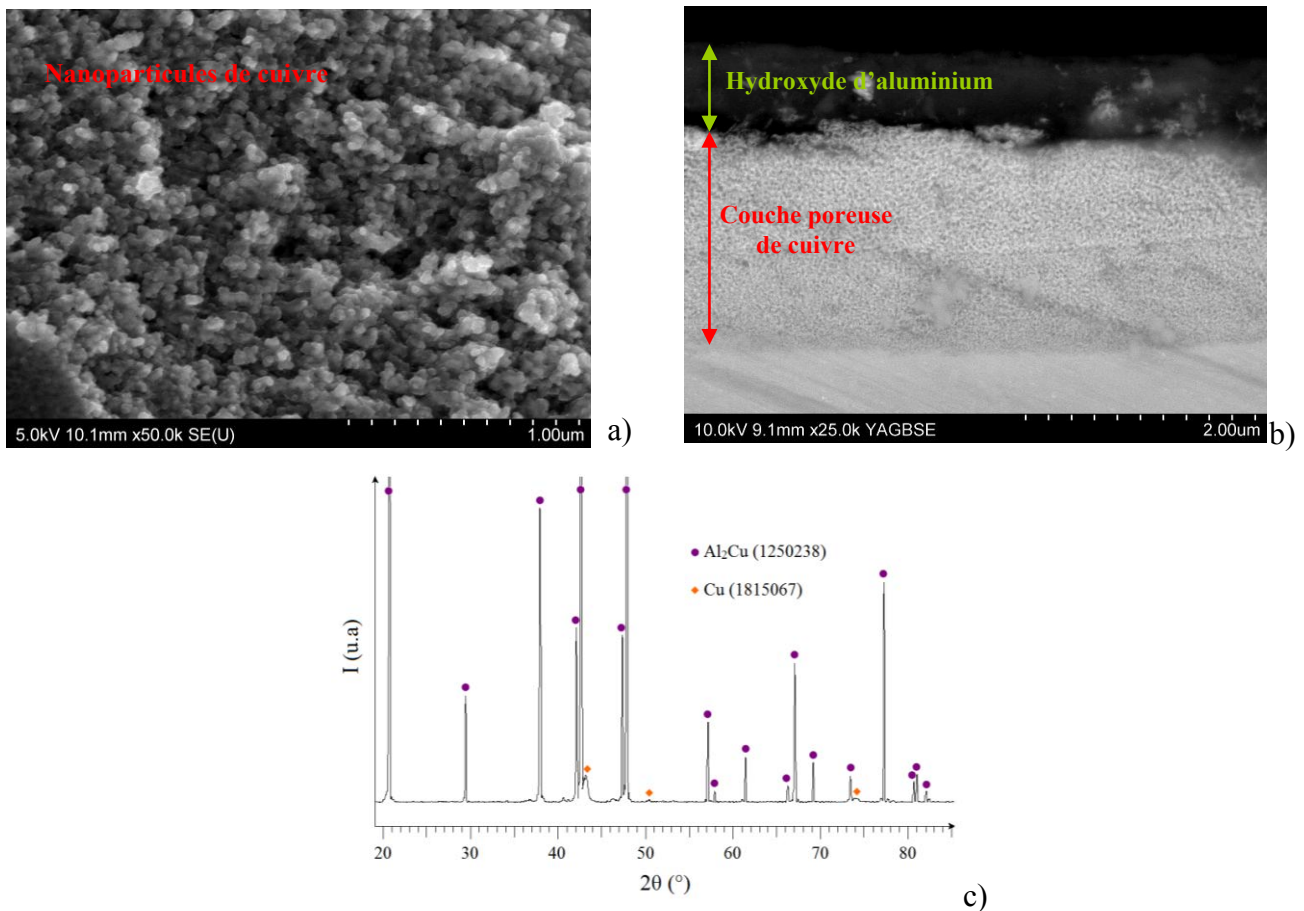
**Figure 68 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbe de polarisation (b) après 20 heures d'immersion de la phase Al<sub>2</sub>Cu dans NaCl 35g/l**

La partie anodique de la courbe de polarisation montre une densité de courant qui augmente rapidement avec le potentiel appliqué pour atteindre des valeurs autour de  $0,1 \text{ A/cm}^2$  ce qui traduit une dissolution progressive de l'échantillon dans l'électrolyte.

La partie cathodique de la courbe de polarisation montre un palier en densité de courant lié au courant limite de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte. Pour les surtensions cathodiques importantes ( $E < -1,20 \text{ V/ECS}$ ), le « mur » de réduction de l'eau est atteint.

L'exploitation des droites de Tafel permet d'estimer le courant de corrosion à environ  $100 \mu\text{A/cm}^2$ .

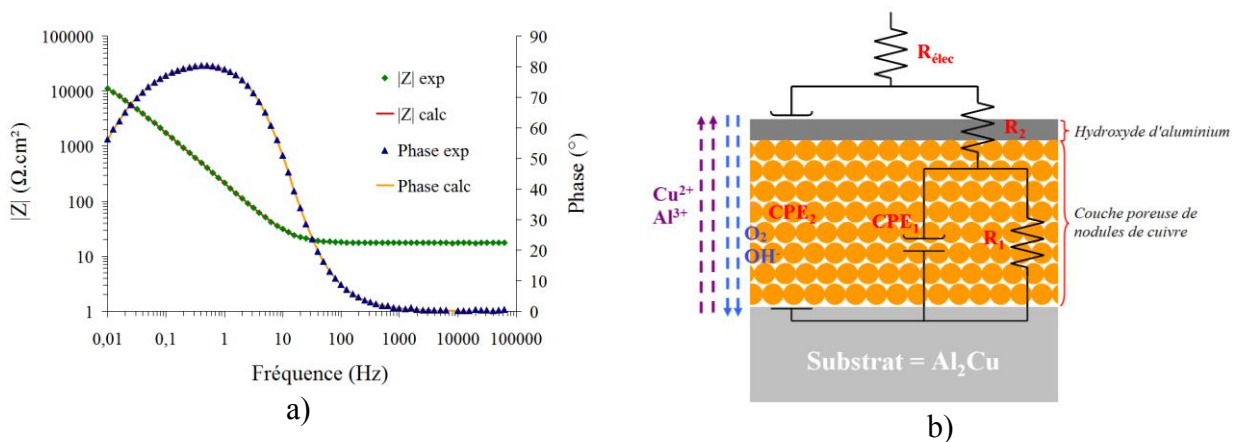
La micrographie MEB de surface (Figure 69a) de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  après 1 semaine d'immersion en milieu  $\text{NaCl}$  révèle la formation de nanoparticules de cuivre d'environ  $50 \text{ nm}$  de diamètre piégées dans un « gel » d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium. Celui-ci n'est pas totalement couvrant, ce qui a permis de réaliser des observations en surface des nodules nanométriques de cuivre. L'observation en coupe de l'échantillon (Figure 69b) permet d'estimer l'épaisseur de la couche de nanoparticules de cuivre à environ  $1,85 \mu\text{m}$ . L'épaisseur du film d'hydroxyde d'aluminium est d'environ  $700 \text{ nm}$  après 1 semaine d'immersion.



**Figure 69 : Micrographies MEB en surface (a) et en coupe (b) et analyse par diffraction des rayons X (c) de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  après 1 semaine d'immersion dans  $\text{NaCl}$  35 g/l**

L'analyse par diffraction des rayons X après 1 semaine d'immersion confirme l'enrichissement en cuivre métallique pur (Figure 69c) [2]. Il est à noter que la précipitation de chlorure de cuivre (+I et/ou +II) n'est pas observée en raison de la solubilité relativement importante de ces sels ( $S_{\text{CuCl}} = 4,14 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  et  $S_{\text{CuCl}_2} = 5,4 \text{ mol/l}$ ) dans l'eau à 20°C.

Afin de préciser le mécanisme de corrosion de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée. La modélisation des données expérimentales après 20 heures d'immersion dans NaCl, à l'aide d'un circuit électrique équivalent, permet de dissocier les deux constantes de temps principales observées dans la représentation de Bode de la Figure 70a.



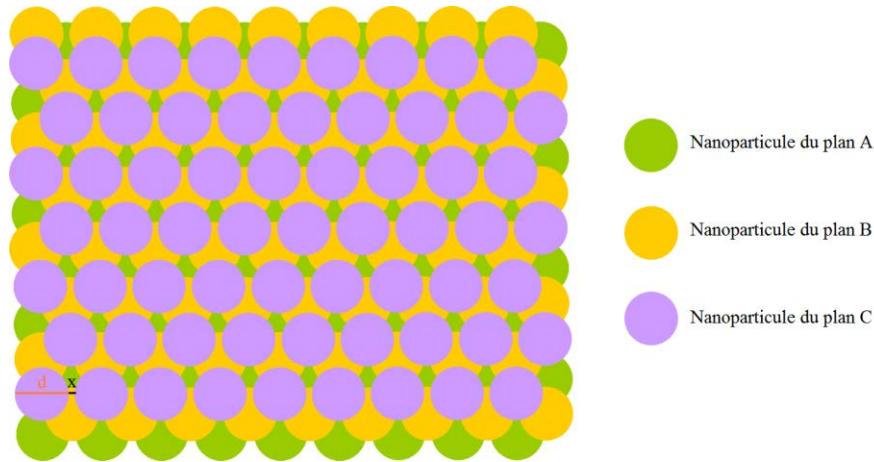
**Figure 70 : Modélisation du spectre expérimental de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  après 20h d'immersion dans NaCl 35 g/l (a) – Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les résultats et schématiser le mécanisme de corrosion de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dans NaCl 35 g/l (b)**

Ainsi, il est possible d'attribuer la constante de temps observable à hautes fréquences entre 0,2 et 1000 Hz ( $R_1/\text{CPE}_1$ ) aux phénomènes de transfert de charge se déroulant sur les nanoparticules de cuivre observés à travers la micrographie de la Figure 69a.  $\text{CPE}_1$  s'apparente à une capacité de double couche ( $C_{\text{dl Cu}}$ ) et  $R_1$  à la résistance au transfert de charge ( $R_{\text{tc}}$ ) sur la surface métallique. Les principales réactions de transfert électronique observées en milieu NaCl correspondent aux réactions d'oxydo-réductions de la phase et de réduction de l'oxygène dissous.

Après 20 heures d'immersion, la valeur de  $\text{CPE}_1$  caractéristique du transfert de charge est très élevée : 819  $\mu\text{F}$  pour une surface immergée de 0,5  $\text{cm}^2$ . Généralement, pour les métaux, la capacité de double couche est comprise entre 10 et 50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [3].

Cette surestimation est due à une sous-estimation de la surface réelle développée par les nanoparticules de cuivre. En effet, en considérant la formation d'un réseau compact

d'épaisseur finie où les nanoparticules sont empilées selon une structure de type ABCABC, il est possible d'estimer la surface réelle développée (Figure 71).

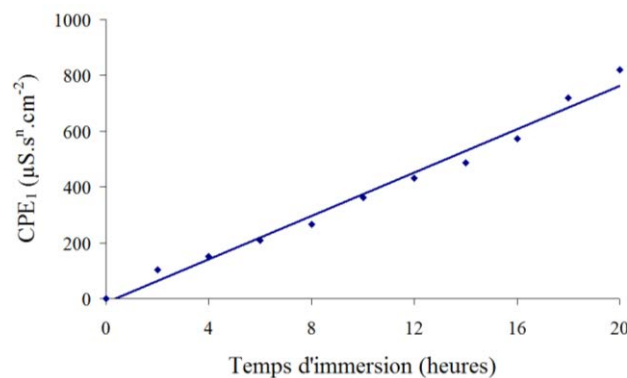


d représente le diamètre des nanoparticules et x la distance entre deux nanoparticules de cuivre

**Figure 71 : Modèle d'empilement ABCABC des nanoparticules de cuivre de diamètre d espacées d'une distance x**

En considérant un modèle de compacité maximale, c'est-à-dire pour  $x = 0$ , un diamètre moyen d'environ 50 nm et une épaisseur de 264 nm après 24 heures d'immersion, la surface réelle développée d'environ 23,2 cm<sup>2</sup> par cm<sup>2</sup> d'électrode immergée. La capacité réelle de double couche associée aux nanoparticules de cuivre est de 35 μF/cm<sup>2</sup> en corrigeant la valeur mesurée expérimentalement après 24 heures d'immersion par la surface réelle. Cette valeur corrigée est plus cohérente avec la capacité de double couche attendue sur les métaux.

L'augmentation linéaire de  $CPE_1$  (Figure 72) traduit une augmentation linéaire de la surface développée des nodules de cuivre avec le temps. Ainsi, la vitesse de « de-alloying » de la phase est constante en fonction du temps d'immersion en milieu NaCl au potentiel de corrosion.



**Figure 72 : Evolution de  $CPE_1$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 35g/l pour la phase  $Al_2Cu$  par cm<sup>2</sup> de surface d'électrode**



La constante de temps détectée à basse fréquence ( $f < 0,1\text{Hz}$ ), caractérisée par  $CPE_2/R_2$ , est plus délicate à interpréter puisqu'elle représente sans doute, à la fois :

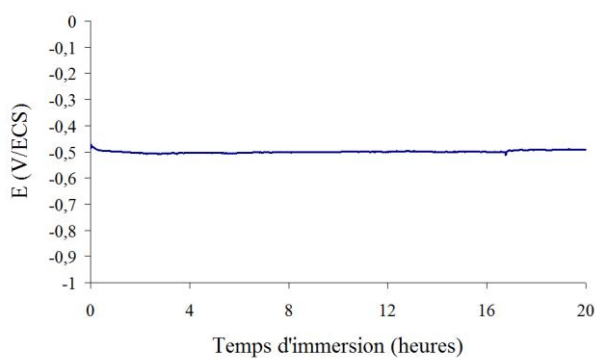
- les phénomènes de diffusion liés à la migration des espèces dissoutes  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{OH}^-$  produit par la réduction de l'oxygène dissous pour permettre l'entretien du phénomène de « de-alloying »,
- le phénomène de diffusion des espèces ioniques vers le cœur de l'électrolyte puisque les vitesses de dissolution de la phase sont relativement élevées.

Cependant, on peut supposer que la contribution de la couche d'hydroxyde d'aluminium à l'impédance globale de la couche est très faible au regard de son caractère très poreux voire parcellaire en surface des nodules.

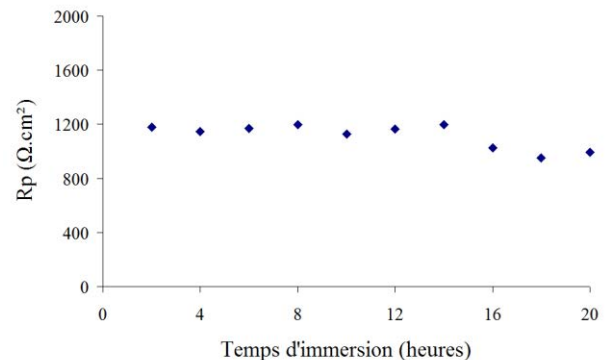
Les valeurs des paramètres ajustés des constantes de temps utilisées pour décrire les spectres d'impédance sont répertoriées en Annexe 1.

### 1.1.2) Etude en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ 200 g/l

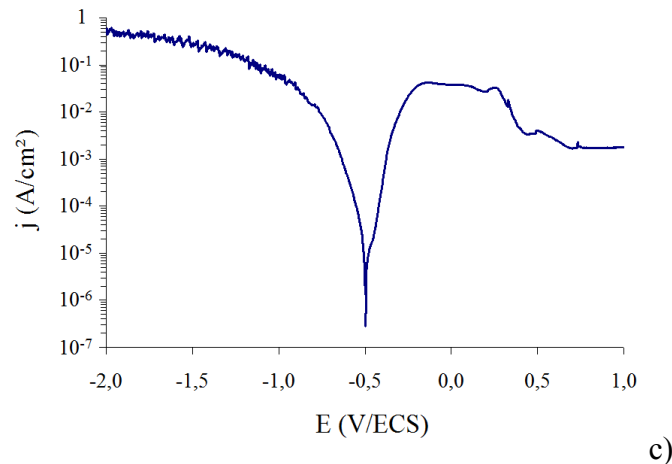
En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200g/l, le potentiel de corrosion de la phase est constant à  $-0,5$  V/ECS sur la totalité de la durée d'immersion. Néanmoins, la mesure de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l montre une valeur relativement élevée et stable à  $1200 \Omega.\text{cm}^2$  (Figure 73b). Dans ce type d'électrolyte, très agressif ( $\text{pH} \sim 0$ ) et conducteur, une telle valeur de  $R_p$  peut supposer la formation d'une couche passive à la surface de la phase.



a)



b)



c)

**Figure 73 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et de la résistance de polarisation de la phase Al<sub>2</sub>Cu au cours du temps d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l – Courbe de polarisation de la phase Al<sub>2</sub>Cu réalisée après 20 heures d'immersion (c)**

La partie cathodique de la courbe de polarisation (Figure 73c) traduit principalement la réaction de réduction des ions H<sup>+</sup> en dihydrogène. Pour les surtensions cathodiques élevées, le dégagement gazeux important à la surface de la phase intermétallique provoque des instabilités dans la mesure du courant.

Concernant la partie anodique, un large pic d'oxydation entre -0,5 et 0,5 V/ECS est observé. La chute du courant au-delà vers 0,5 V/ECS traduit un phénomène de pseudo-passivation avec une densité de courant de passivation assez élevée autour 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>. Le comportement de la phase Al<sub>2</sub>Cu sous potentiel sera discuté dans le chapitre V.

D'un point de vue macroscopique, la surface paraît quasiment inchangée après 3 semaines d'immersion (Figure 74).

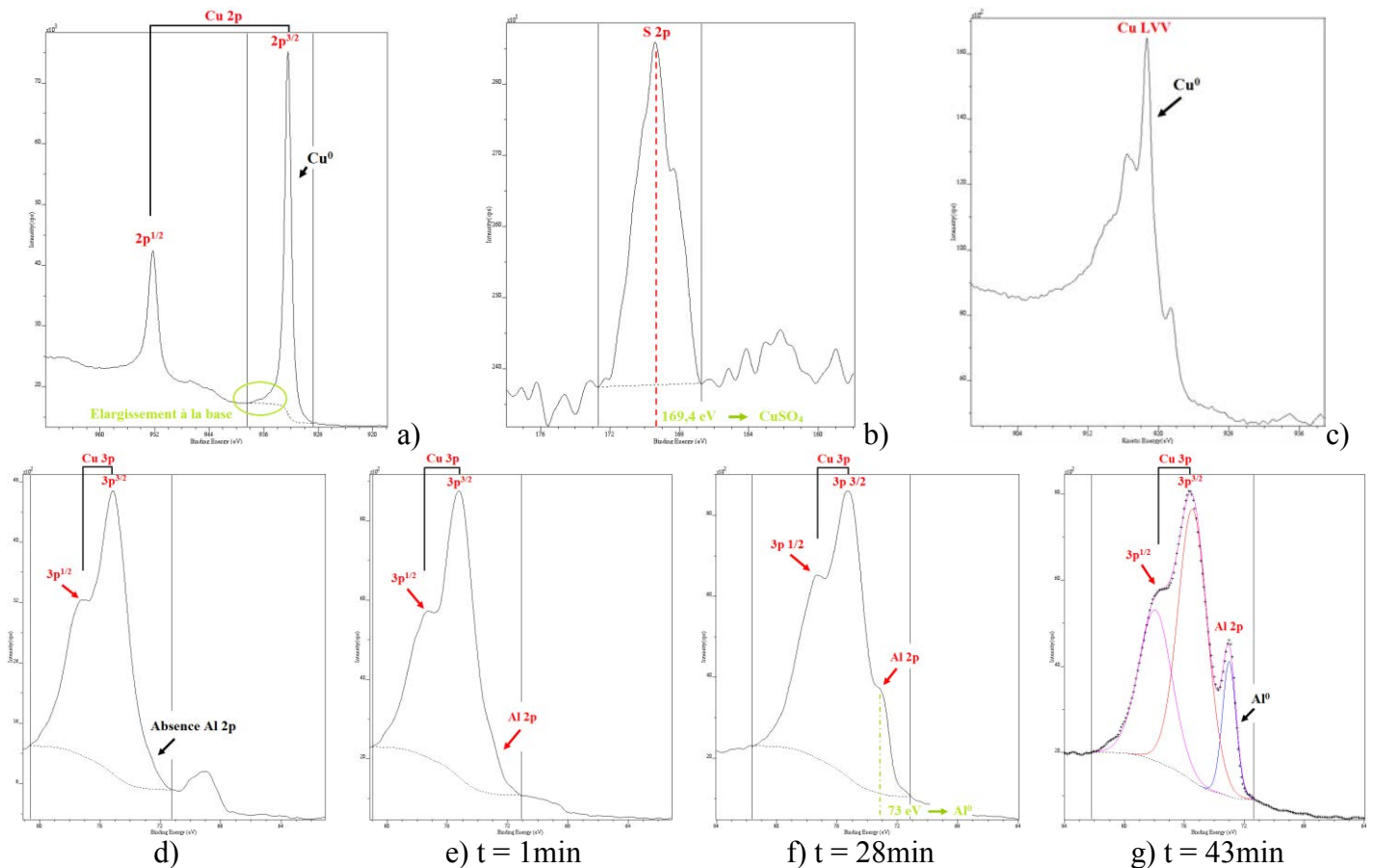


**Figure 74 : Phase Al<sub>2</sub>Cu après immersion 3 semaines dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Cependant, les analyses XPS, menées après 45 heures d'immersion dans l'électrolyte (Figure 75), montrent la présence d'une couche très fine de cuivre métallique en surface de l'échantillon. En effet, avant bombardement ionique, le pic photoélectrique à 932 eV correspondant à l'orbitale 2p du cuivre et le pic Auger à 918,6 eV correspondant à la

transition LVV du cuivre montrent que la surface est principalement formée de cuivre métallique. Il est intéressant de noter l'absence d'aluminium métallique. De plus, la composante 2p du soufre vers 169,5 eV suggère la présence de sulfates adsorbés (environ 2,7 %at) et exclut l'hypothèse de sulfure de cuivre (Figure 75b). La présence de cuivre sous forme de sulfate de cuivre est également confirmée par l'élargissement du pic 2p du cuivre à sa base (Figure 75a).

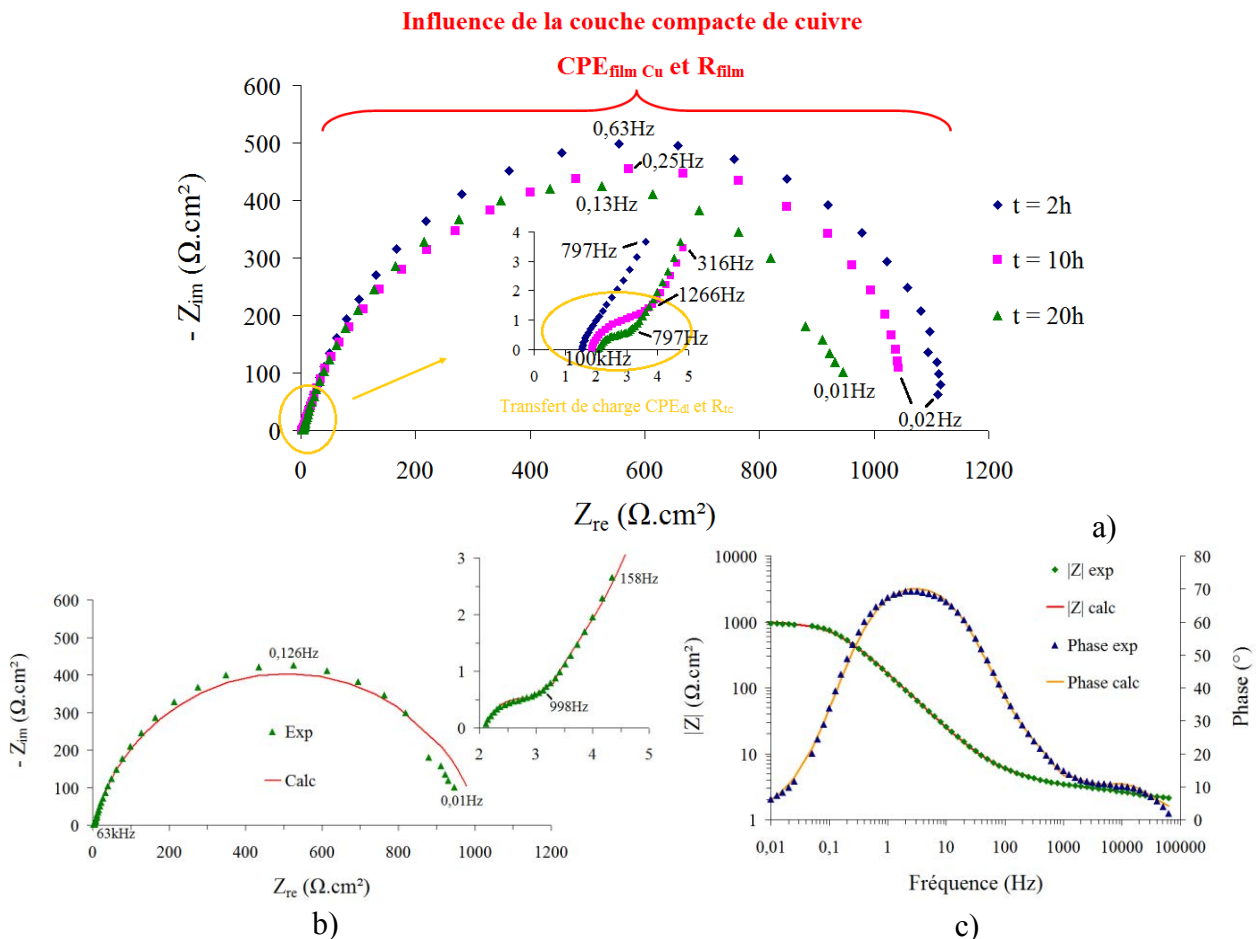
Après bombardement ionique par un faisceau d'ions argon, un pic apparaît à 73 eV correspondant à la contribution de l'orbitale 2p de l'aluminium à l'état métallique (Figures 75e à 75g). La désomation des signaux après 43 min de bombardement ionique permet d'estimer le rapport atomique Al/Cu à 0,75, ce qui laisse supposer que le bombardement ionique effectué a été insuffisant pour atteindre complètement le substrat (Al/Cu=2). Cela est sans doute dû à la difficulté d'abraser les métaux avec ce faisceau d'argon.



**Figure 75 : Analyse XPS de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  après 45 heures d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l, avant bombardement (a, b, c et d) et pour différents temps de bombardement (e, f et g)**

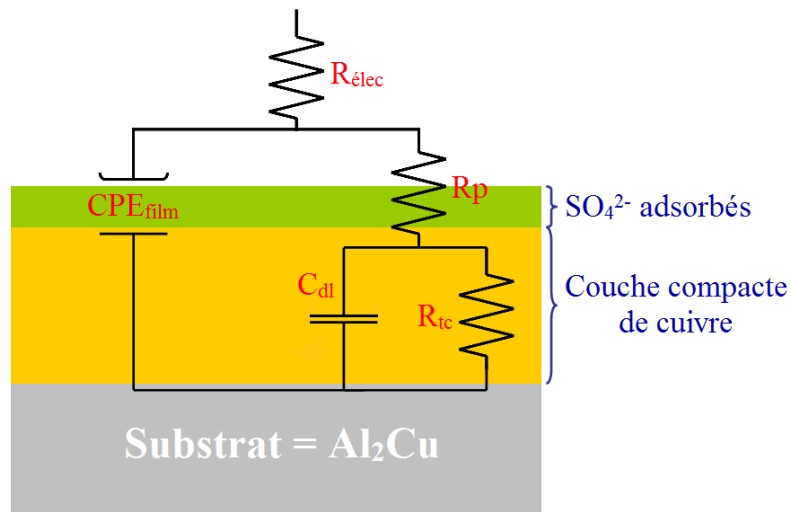
Les résultats d'analyses de surface permettent de proposer une interprétation des spectres d'impédance électrochimique de la Figure 76. Ceux-ci peuvent être décomposés en deux parties:

- Une partie « hautes-fréquences », entre 1 et 50 kHz, que nous pouvons attribuer à la capacité de double couche du cuivre à la surface de la phase  $Al_2Cu$ , notée  $C_{dl}$ . Celle-ci est comprise entre 15 et 30  $\mu F/cm^2$ . La résistance associée aux phénomènes de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) est faible dans ce type d'électrolyte (entre 1 et 2  $\Omega.cm^2$ ), d'autant que le cuivre favorise les échanges électroniques (catalyseur).
- Une partie à moyennes et basses fréquences, entre 0,01 et 1000 Hz, est attribuable à la formation d'un film superficiel riche en sulfates qui contribue à bloquer le processus de dissolution de la phase et représenté par une CPE de film ( $CPE_{film}$ ) et par une résistance de film,  $R_{film}$ . La valeur de la résistance du film déterminée par impédance est similaire à celle déterminée par la technique de la résistance de polarisation.



**Figure 76 : Etude par SIE après 2h, 10h et 20 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l, représentation Nyquist (a) – Spectres expérimentaux et modélisés de la phase  $Al_2Cu$  après 20 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l (b et c)**

La valeur importante de  $CPE_{\text{film}}$  comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  F/cm<sup>2</sup> corréle l'hypothèse de formation d'un film mince adsorbé à la surface, probablement riche en sulfates comme le montrent les analyses XPS. De ce fait, le mécanisme de corrosion peut être schématisé selon :



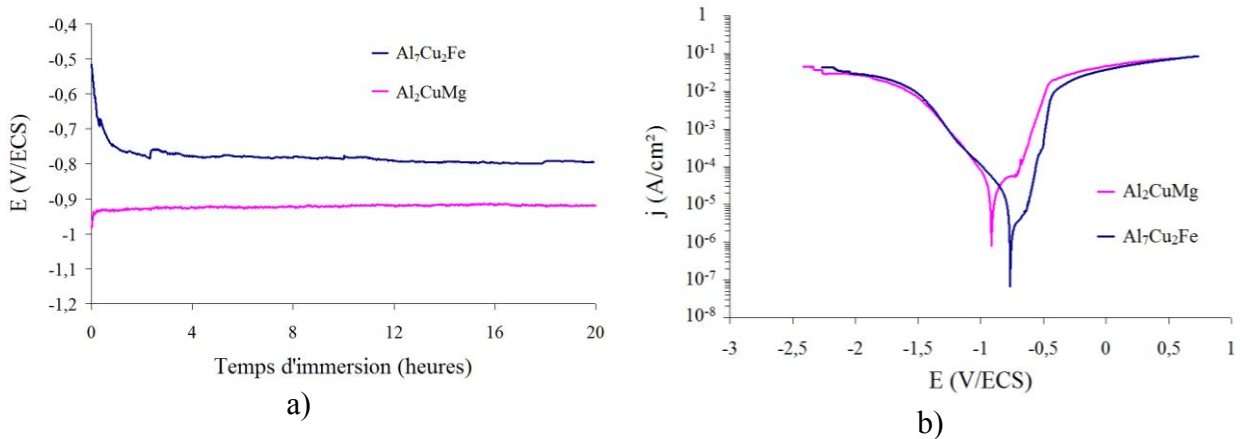
**Figure 77 : Mécanisme de corrosion de la phase  $Al_2Cu$  en milieu  $H_2SO_4$  2M**

Dès les premiers instants d'immersion, l'aluminium de la phase  $Al_2Cu$  est dissous sélectivement entraînant la formation d'une structure enrichie en cuivre. Dans le cas de la phase  $Al_2Cu$ , la teneur en cuivre est suffisante pour couvrir totalement la surface et ainsi former une couche barrière de quelques nanomètres qui bloque le processus de corrosion. L'adsorption des sulfates sur la couche de cuivre constitue une couche supplémentaire contre la propagation de la corrosion et notamment la possible oxydation du cuivre par l'oxygène dissous pour des temps longs d'immersion.

## 1.2) Phases $Al_2CuMg$ et $Al_7Cu_2Fe$

### 1.2.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l

Pour ces deux phases riches en cuivre, le potentiel de corrosion atteint rapidement une valeur constante dans ce milieu. Il apparaît que la phase  $Al_2CuMg$  est moins noble que la phase  $Al_7Cu_2Fe$ . Bien qu'elle contienne davantage de cuivre, la présence de magnésium entraîne une diminution du potentiel de corrosion comme le montre la Figure 78a.



**Figure 78 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbes de polarisation (b) après 20 heures d'immersion des phases intermétalliques  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  dans NaCl 35g/l**

Le potentiel de corrosion de la phase  $Al_7Cu_2Fe$  est supérieur ( $\sim -0,750$  V/ECS) à celui de l'aluminium pur, dont le potentiel de corrosion est compris entre -0,800 et -0,850 V/ECS dans NaCl 35g/l si bien que le couplage galvanique qui s'établit dans l'alliage 7050 favorisera la dissolution de la matrice adjacente [1]. Dans le cas de la phase  $Al_2CuMg$ , le potentiel de corrosion est inférieur à celui de l'aluminium pur et de ce fait, le couplage galvanique favorisera la dissolution de la phase intermétallique.

De manière générale, l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel est comparable pour les deux phases, ce qui leur confère des propriétés électrochimiques très proches (Figure 78b). En effet, les courbes anodiques montrent un palier de passivation d'une longueur d'environ 120 mV pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  et à 200 mV pour la phase  $Al_2CuMg$  ce qui suppose que les phases, à l'issue des 20 heures d'immersion, sont à l'état passif. Cependant, au-delà de -0,5 V/ECS, les phases intermétalliques sont dissoutes avec des densités de courant très élevées autour 0,1 A/cm<sup>2</sup>.

Comme pour la phase  $Al_2Cu$ , la partie cathodique de la courbe révèle la réduction de l'oxygène dissous avec un « palier » de densité de courant, puis la réduction de l'eau à partir de -1,3 V/ECS.

La densité de courant de corrosion, déterminée à partir de la branche cathodique est estimée à  $10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  et à  $3 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> pour la phase  $Al_2CuMg$ .

Les observations MEB de surface de la Figure 79a et c, après 1 semaine d'immersion dans NaCl, associées à l'analyse par diffraction des rayons X de la Figure 80 montrent :

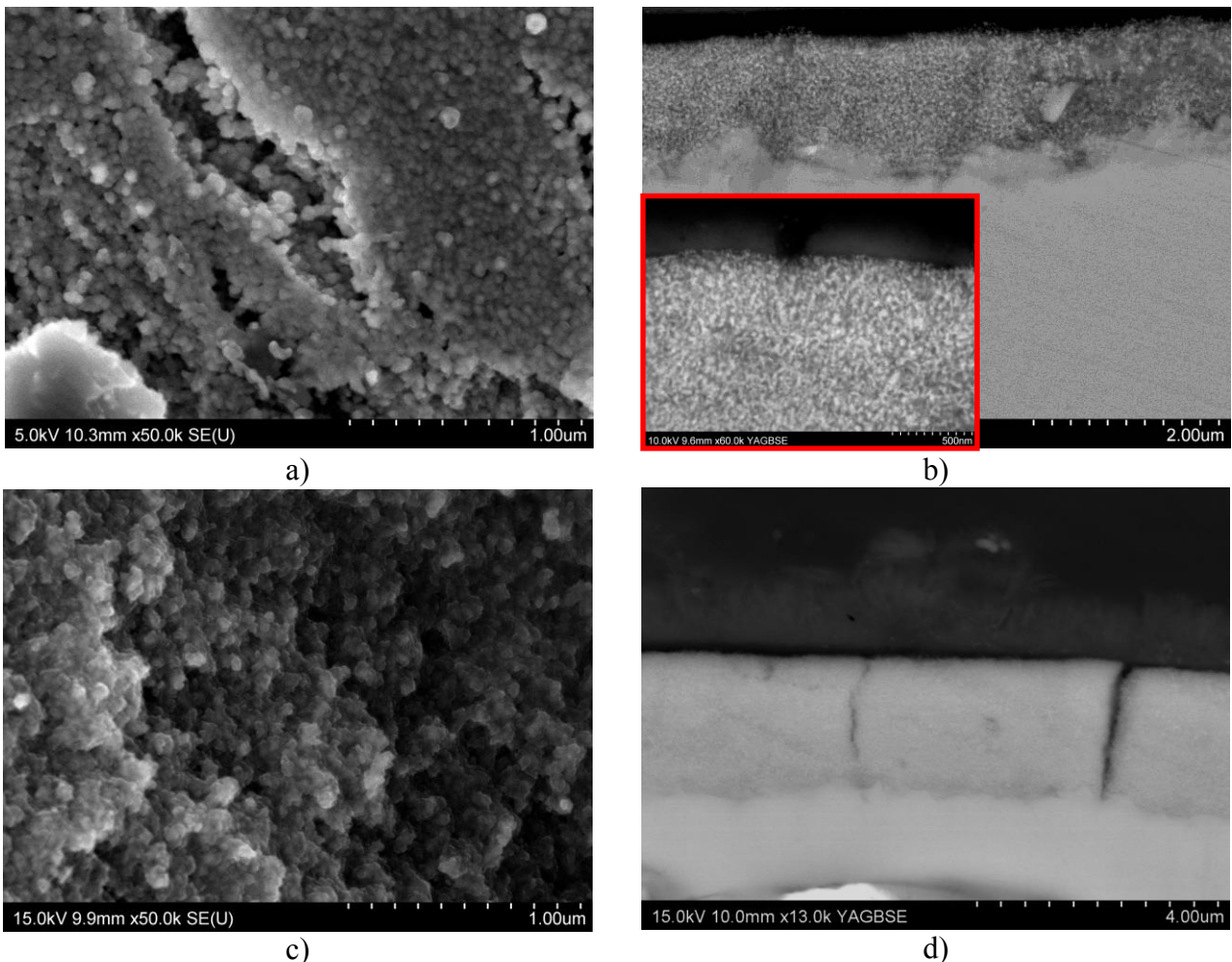
- la présence de nodules de cuivre nanométriques.
- une couche externe très poreuse voire parcellaire en surface des nodules de cuivre.

Les caractéristiques dimensionnelles des couches de corrosion sont résumées dans le Tableau 23 après 1 semaine d’immersion dans NaCl.

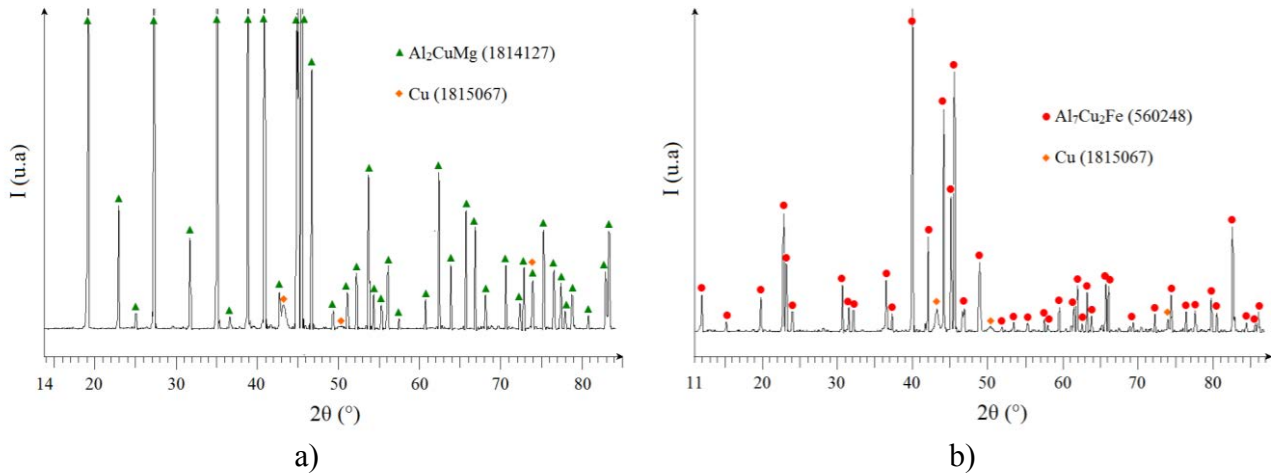
Phases	Epaisseur de la couche de nodules de Cu	Taille moyenne des nodules de cuivre	Epaisseur moyenne de la couche externe d’hydroxyde d’Al
Al <sub>2</sub> CuMg	2,3 μm	10 à 30 nm	1 μm
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	1,2 μm	40 à 50 nm	0,17 μm

**Tableau 23 : Caractéristiques dimensionnelles des couches de corrosion obtenues après 1 semaine d’immersion dans NaCl 35g/l des phases intermétalliques Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg**

La formation de telles structures résulte dans le cas de la phase Al<sub>2</sub>CuMg, de la dissolution sélective au cours du temps d’immersion dans NaCl 35g/l de l’aluminium et du magnésium. Dans le cas de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, l’enrichissement en cuivre nanométrique est du à la dissolution sélective de l’aluminium et du fer.



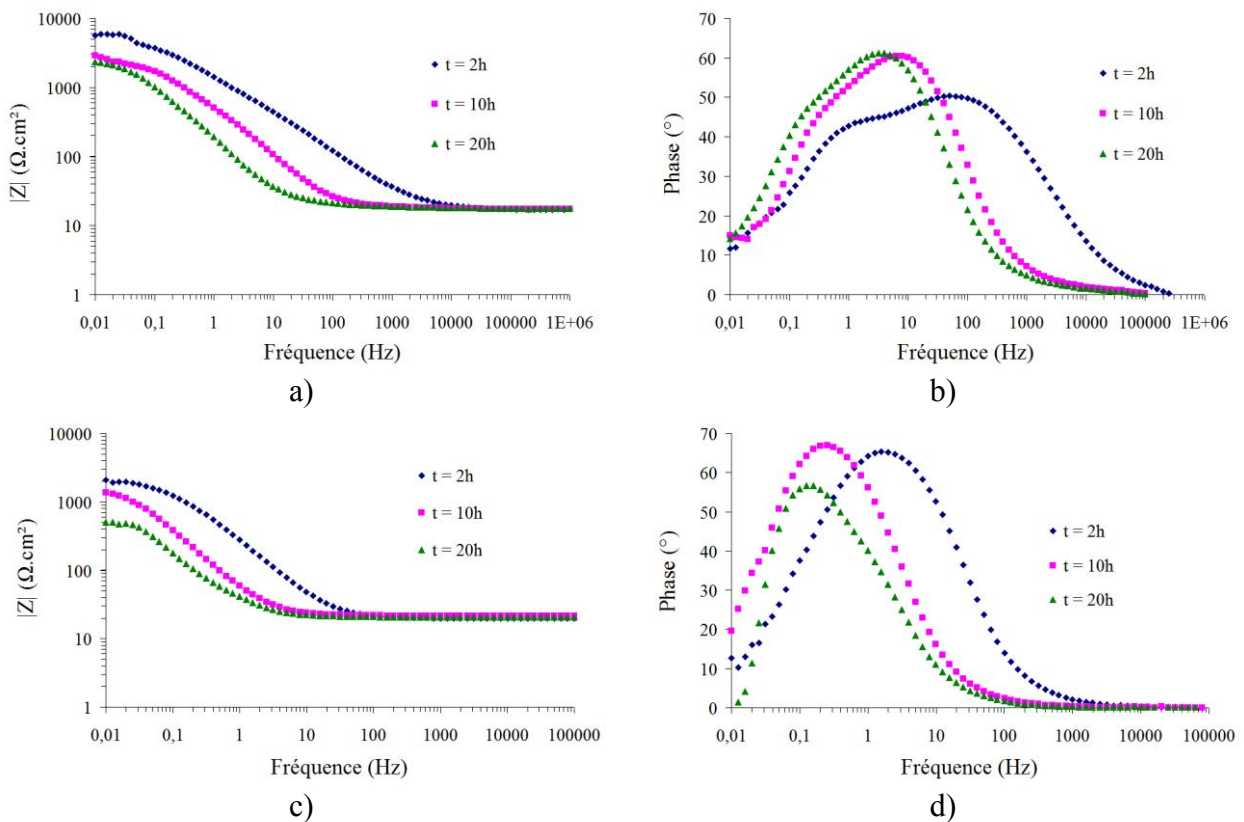
**Figure 79 : Observations MEB en surface et en coupe des phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (a et b) et Al<sub>2</sub>CuMg (c et d) après 1 semaine d’immersion dans NaCl 35 g/l**



**Figure 80 : Diffraction des rayons X des phases  $Al_2CuMg$  (a) et  $Al_7Cu_2Fe$  (b) après 1 semaine d’immersion dans  $NaCl$  35 g/l**

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion, les spectres d’impédance électrochimique peuvent être interprétés à la lumière des analyses de surface.

Globalement, le module à basse fréquence de la phase  $Al_2CuMg$  est environ 2 fois supérieur à celui relevé sur les spectres de la phase  $Al_7Cu_2Fe$ , ce qui corrobore l’écart de densité de courant de corrosion observé sur les courbes intensité-potentiel de la Figure 78b.



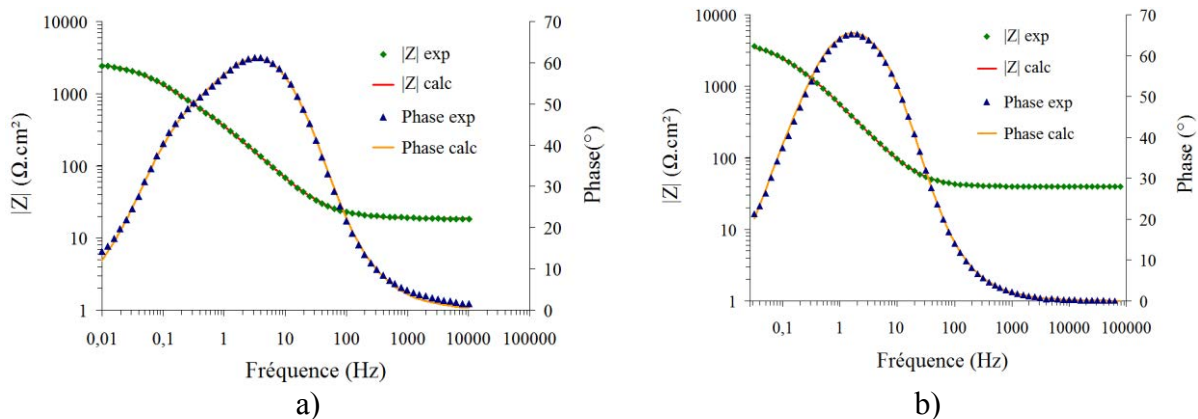
**Figure 81 : Représentation de Bode pour trois temps d’immersion différents dans  $NaCl$  35g/l des phases  $Al_7Cu_2Fe$  (a,b) et  $Al_2CuMg$  (c,d)**



Les spectres d'impédance peuvent être modélisés avec un circuit équivalent avec deux constantes de temps (R, CPE) en parallèle, circuit identique à celui employé pour la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  en milieu  $\text{NaCl}$  35 g/l.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer un décalage de la constante haute fréquence ( $R_1$ ,  $\text{CPE}_1$ ) en fonction du temps d'immersion vers les basses fréquences, qui peut être attribuable à l'enrichissement progressif de la phase en cuivre en surface (Figures 81b et 81d).

Le graphe présenté Figure 82 correspond à la modélisation des données obtenues après vingt heures d'immersion pour la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et après deux heures d'immersion pour la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ .



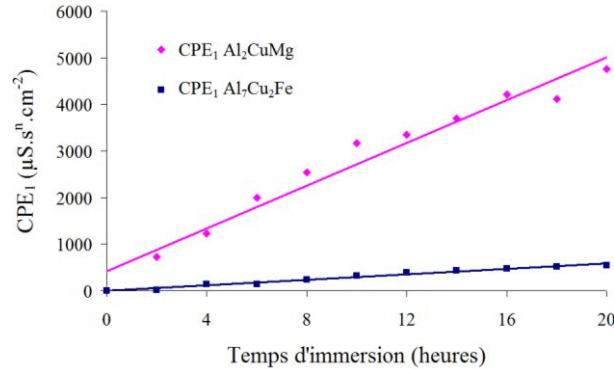
**Figure 82 : Modélisation des résultats expérimentaux après 20 heures d'immersion dans  $\text{NaCl}$  35 g/l pour  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (a) et 2 heures d'immersion pour  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (b)**

Les paramètres du circuit équivalent, tabulés en Annexe 1 déduits de cette modélisation montrent des valeurs importantes pour les CPE associées à la constante de temps haute fréquence ( $\text{CPE}_1$ ,  $R_1$ ). L'augmentation considérable de la surface développée par les nodules de cuivre par rapport à la surface immergée au départ (0,5  $\text{cm}^2$ ) explique également les valeurs élevées des CPE comme pour  $\text{Al}_2\text{Cu}$  dans  $\text{NaCl}$ .

Comme la structure poreuse de cuivre est similaire à celle observée pour la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (Figure 69), la surface réelle développée par les nodules de cuivre a été déterminée à partir du même modèle d'empilement de la Figure 71. Ainsi, en considérant un modèle de compacité maximale, la surface réelle estimée pour 1  $\text{cm}^2$  d'électrode est d'environ 16  $\text{cm}^2$  pour la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (diamètre moyen d'environ 45 nm et épaisseur de la couche de cuivre de 171 nm) et de 71  $\text{cm}^2$  pour la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (diamètre moyen d'environ 20 nm et épaisseur de 330 nm) après 24 heures d'immersion. La capacité réelle de double couche associée aux nanoparticules de cuivre, corrigée par la surface réelle, est donc de 34,2  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et de 67  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . La surestimation de la capacité de double couche dans le

cas de la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  s'explique en partie par la difficulté à déterminer la taille exacte des nanoparticules à partir des observations MEB de surface.

L'évolution linéaire de  $\text{CPE}_1$  pour les deux phases étudiée montre que la vitesse du processus de « de-alloying » est également constante au cours du temps d'immersion dans NaCl.



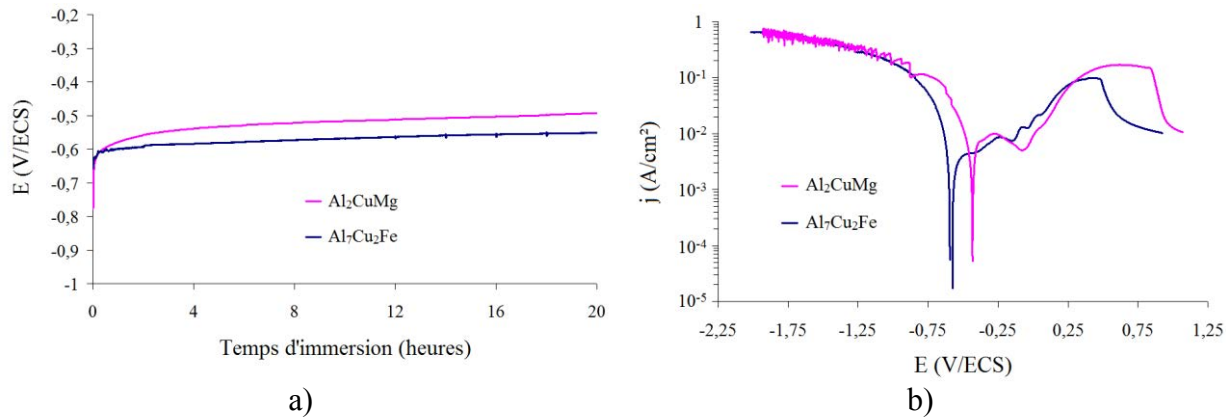
**Figure 83 : Evolution de  $\text{CPE}_1$  au cours du temps d'immersion dans NaCl 35 g/l pour les phases  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  déterminée par  $\text{cm}^2$  de surface d'électrode**

L'interprétation de la constante de temps à basse fréquence ( $f < 0,5$  Hz) est plus délicate. En effet, comme pour la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , il est fort probable que celle-ci combine plusieurs phénomènes diffusionnels : la migration des espèces métalliques dissoutes et la diffusion des ions  $\text{OH}^-$  produit par la réduction de l'oxygène dissous. La couche d'oxyde d'aluminium, visible Figure 79, n'étant pas totalement couvrante, il est probable que sa contribution à l'impédance globale du système soit faible.

En définitive, le processus de corrosion des phases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  est similaire à celui de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  et conduit à un enrichissement surfacique en cuivre dont l'épaisseur peut varier en fonction du type de phase. La vitesse d'enrichissement en cuivre peut varier d'une phase à l'autre et est globalement comprise entre 5 et 15 nm/h au potentiel de corrosion.

### 1.2.2) Etude en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ 200 g/l

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , le potentiel de corrosion (Figure 84) des deux phases se stabilise rapidement des valeurs autour de -0,5 à -0,6 V/ECS, comparables au potentiel de corrosion de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Le potentiel légèrement plus élevé de la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  est probablement dû à la présence de fer.



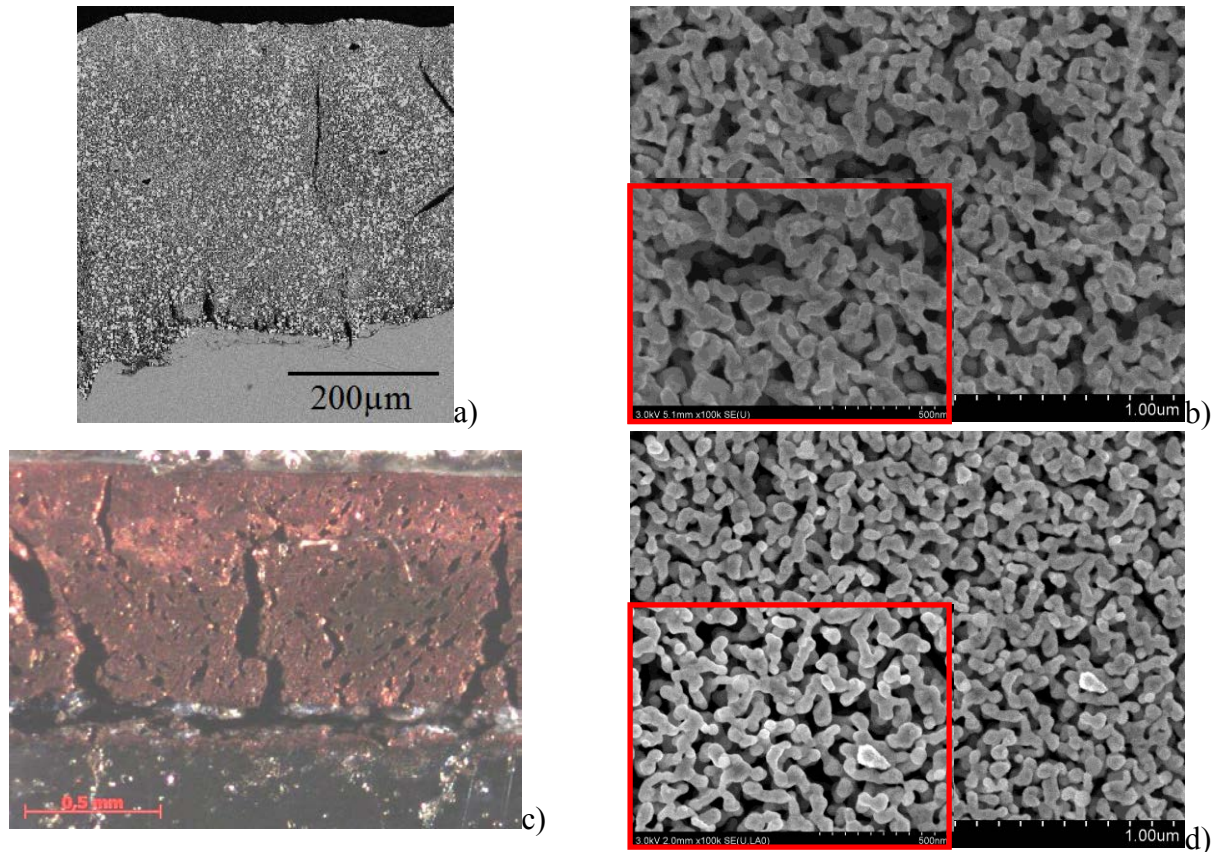
**Figure 84 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbes de polarisation après 20 heures d'immersion des phases  $Al_2CuMg$  et  $Al_7Cu_2Fe$  en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

Après vingt heures d'immersion, les courbes de polarisation réalisées en milieu acide sulfurique, sont similaires ce qui confèrent à ces deux phases, comme en milieu NaCl, des propriétés en corrosion comparables.

La partie anodique de la courbe montre deux pics d'oxydation à environ -0,25 et +0,4 V/ECS pouvant correspondre à l'oxydation du cuivre métallique en Cu (I) puis Cu (II) suivie d'une chute de la densité de courant au-delà de 0,8 V/ECS autour  $10^{-2} A/cm^2$ . Le comportement de ces phases sous potentiel sera discuté dans le chapitre V.

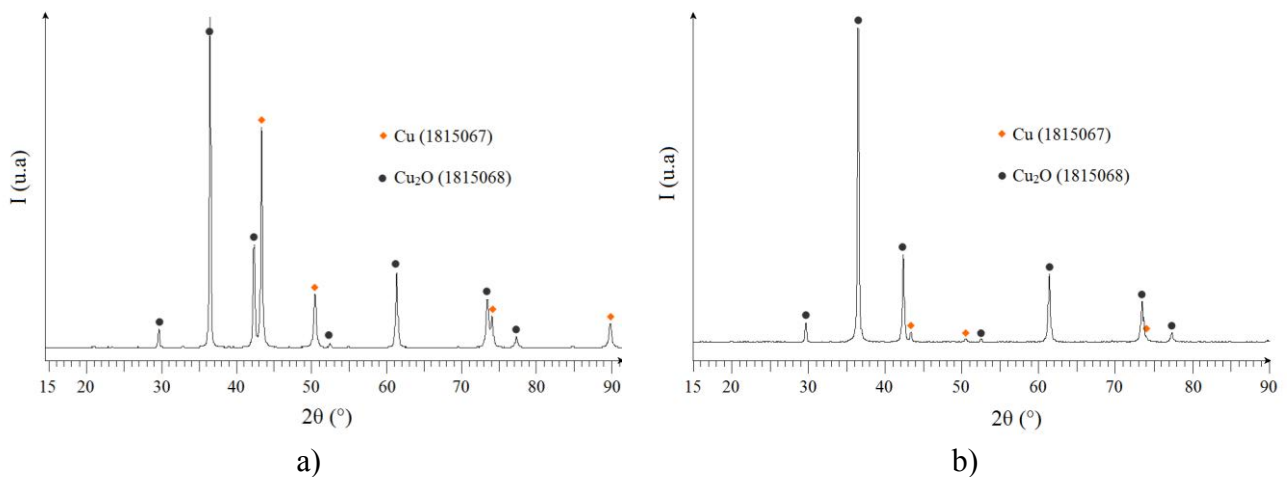
La partie cathodique de la courbe de polarisation traduit principalement la réaction de réduction des ions  $H^+$ . Pour des fortes surtensions cathodiques, le dégagement gazeux conduit à un engorgement de la surface qui peut provoquer des instabilités dans la mesure du courant comme nous pouvons le voir pour la phase  $Al_2CuMg$ .

Après 45 heures d'immersion, les micrographies MEB de surface (Figure 85) montrent la formation d'une structure poreuse composée de nanoparticules de cuivre métallique. Les observations en coupe permettent d'estimer l'épaisseur du réseau poreux à environ  $218 \mu m \pm 175 \mu m$  pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  et de  $567 \mu m \pm 70 \mu m$  pour la phase  $Al_2CuMg$  après 20 heures d'immersion.



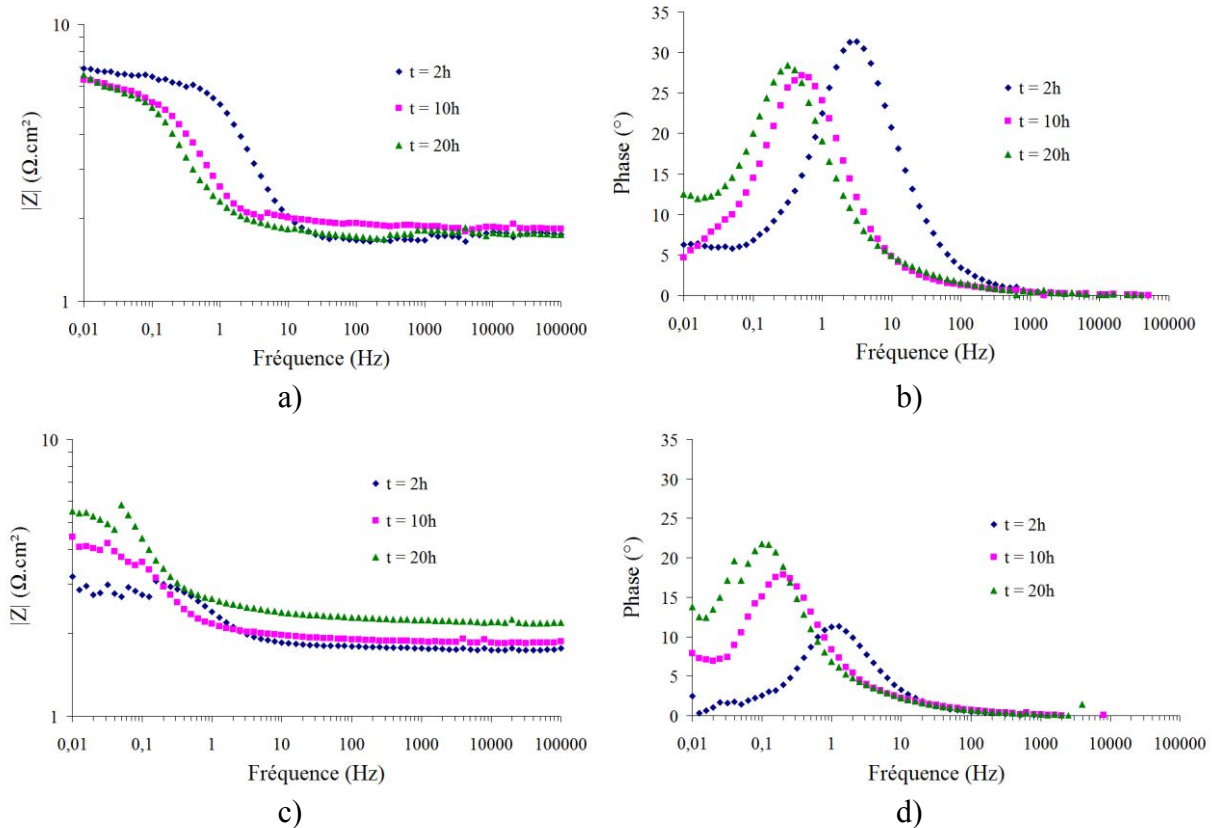
**Figure 85 : Observations MEB et optique des phases  $Al_7Cu_2Fe$  (a et b) et des phases  $Al_2CuMg$  (c et d) après 45 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

L'élargissement des pics de diffractions associés au cuivre métallique (Figure 86) permet d'estimer, à partir de la relation de Debye-Scherrer, à environ 50 nm le diamètre moyen des nodules de cuivre. La formation de  $Cu_2O$ , confirmée également par DRX, résulte probablement de l'oxydation en surface des nanoparticules de cuivre par l'oxygène dissous pour des temps longs d'immersion [2]. D'ailleurs, il est à noter que l'analyse après quelques heures d'immersion dans l'électrolyte ne montre pas la présence de  $Cu_2O$ .



**Figure 86 : Diffraction des rayons X des phases  $Al_2CuMg$  (a) et  $Al_7Cu_2Fe$  (b) après 45 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Au potentiel de corrosion dans l'acide sulfurique, la représentation du module  $Z$  en fonction de la fréquence pour différents temps d'immersion permet de remarquer que le module à basse fréquence est très faible ( $< 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) indiquant une vitesse de corrosion importante de la phase dans ce milieu.

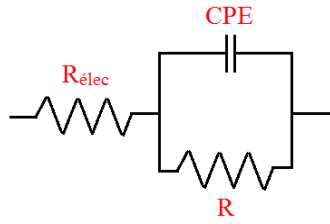


**Figure 87 : Représentation de Bode pour trois temps d'immersion différents dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l des phases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  (a,b) et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  (c,d)**

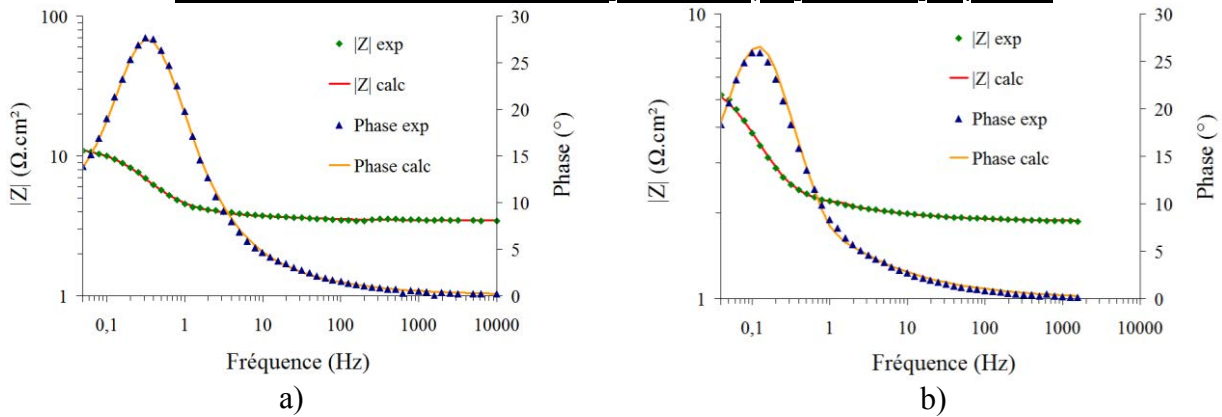
La représentation de la phase en fonction de la fréquence et pour 3 temps d'immersion différents montre deux constantes de temps (Figures 87b et 87d) :

- l'une à hautes fréquences, qui couvre une grande partie des spectres (entre 0,05 et 10000 Hz) et dont le décalage vers le domaine des basses fréquences traduit probablement l'enrichissement surfacique en cuivre des phases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  au cours de l'immersion,
- l'autre pour les fréquences inférieures à 0,05 Hz.

Cependant, en raison du peu de points expérimentaux dans le domaine des basses fréquences, la modélisation des résultats a été limitée à la constante de temps hautes fréquences. De ce fait, l'utilisation d'un circuit équivalent simple associant en parallèle un CPE et une résistance  $R$  a été utilisée (Figure 88). Les résultats en fonction du temps d'immersion sont tabulés dans l'Annexe 1.



**Figure 88 : Circuits équivalents utilisés pour modéliser la constante de temps hautes fréquences des spectres d'impédance réalisés sur les phases  $Al_2CuMg$  et  $Al_7Cu_2Fe$  dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

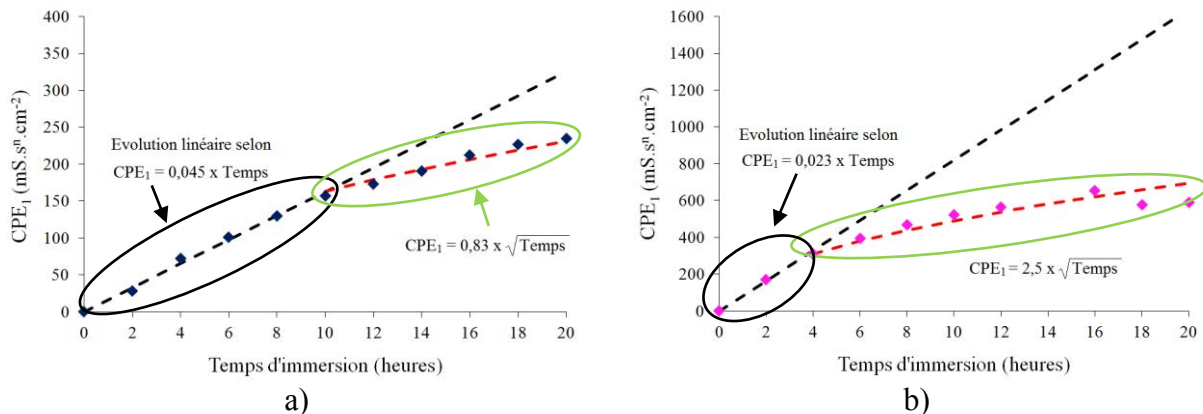


**Figure 89 : Résultats modélisés après 18 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  (a) et la phase  $Al_2CuMg$  (b)**

Comme dans les cas précédents, la valeur de  $n$  pour la constante de temps à haute fréquence ( $R$ ,  $CPE$ ) est supérieure à 0,90 traduisant un phénomène capacitif lié aux réactions de transfert de charges lié principalement à la réaction de réduction des ions  $H^+$  sur les nanoparticules de cuivre et à la réaction de dissolution des phases  $Al_2CuMg$  et  $Al_7Cu_2Fe$  conduisant à la production d'ions  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ .

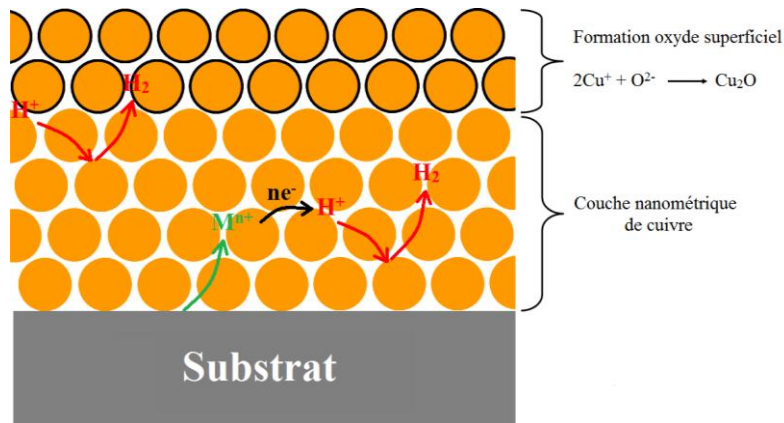
A l'aide des valeurs de  $CPE$ , il est possible d'estimer la surface réelle développée par les nanoparticules de cuivre et de remonter à la capacité de double couche du cuivre en utilisant le même modèle d'empilement qu'en milieu  $NaCl$  (Figure 71). Ainsi, en considérant une distance moyenne entre deux nanoparticules de 15 nm, un diamètre moyen de 50 nm et une épaisseur moyenne de cuivre nanométrique formée de 218  $\mu m$  pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  et de 567  $\mu m$  pour la phase  $Al_2CuMg$ , les surfaces réelles valent respectivement 8700  $cm^2$  et 22500  $cm^2$  par  $cm^2$  d'électrode immergée après 20 heures d'immersion. La capacité de double couche pour le cuivre, corrigée par la surface réelle est de 27  $\mu F/cm^2$  à partir des données expérimentales collectées pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  et de 26  $\mu F/cm^2$  dans le cas de la phase  $Al_2CuMg$ . Bien sûr, ces valeurs constituent un ordre de grandeur dans la mesure où la compacité de la structure est difficile à déterminer. L'ordre de grandeur de ces valeurs est néanmoins cohérent avec les capacités de double couche obtenues sur les métaux « nus » [3].

Dans le cas de la constante de temps observable dans le domaine des basses fréquences ( $f < 0,05$  Hz), bien que celle-ci soit difficile à interpréter, nous pouvons supposer que l'évolution de la phase (Figures 87b et 87d) est probablement représentative d'un phénomène de diffusion lié à la croissance de la couche nanométrique de cuivre. En effet, on peut supposer qu'au cours des premières heures d'immersion, la croissance de cette couche est indépendante du transport des ions  $H^+$  comme le confirme l'évolution linéaire de la CPE caractéristique de la réaction faradique de réduction des ions  $H^+$  ( $CPE_1$ , Figures 90a et 90b). Cette évolution linéaire de  $CPE_1$  pour les temps d'immersion courts suppose que la croissance de la couche poreuse de cuivre dépend uniquement de la cinétique de la réaction électrochimique de dissolution de la phase à l'interface phase intermétallique/couche poreuse de cuivre. En revanche, la rupture de linéarité observée pour les temps d'immersion prolongés traduit un ralentissement de la croissance de la couche poreuse de cuivre qui devient dépendante du transport des ions  $H^+$  à travers cette couche. Comme la cinétique de croissance de la couche poreuse de cuivre est plus élevée dans le cas de la phase  $Al_2CuMg$ , l'effet du transport des ions  $H^+$  sur la valeur de  $CPE_1$  est plus rapidement observable sur les graphes, après 4 heures d'immersion pour la phase  $Al_2CuMg$  contre 10 heures d'immersion pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$ .



**Figure 90 : Evolution de la  $CPE_1$  en fonction du temps d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l pour la phase  $Al_7Cu_2Fe$  (a) et la phase  $Al_2CuMg$  (b) par  $cm^2$  d'électrode immergée**

En résumé, le mécanisme de corrosion des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  en milieu  $H_2SO_4$  est présenté à travers la Figure 91. Il est identique à celui proposé en milieu  $NaCl$ , seule l'oxydation superficielle des nanoparticules par l'oxygène dissous, pour des temps d'immersion longs, est ajoutée au mécanisme.



**Figure 91 : Mécanisme de corrosion des phases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l**

### 1.3) Bilan

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , les phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  subissent un phénomène de dissolution préférentielle appelée « de-alloying » qui entraîne un enrichissement en cuivre en surface avec des cinétiques très élevées dans certains cas. Cet enrichissement de la surface résulte probablement de la diffusion à l'état solide des atomes de cuivres comme ce fut précédemment observé dans le cas d'alliage or-cuivre [4].

Dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , ce phénomène conduit à la formation d'un simple film compact de cuivre qui bloque la cinétique de dissolution de la phase, alors que, dans le cas des autres phases, le phénomène de « de-alloying » conduit à la formation de nodules nanométriques de cuivre cristallisés. Cette différence majeure de comportement est directement liée à :

- la densité volumique du cuivre dans les phases considérées,
- la densité surfacique des plans denses en cuivre ainsi que la distance entre deux plans denses en cuivre,
- la distance entre les atomes de cuivre.

	Densité volumique (atomes/ $\text{nm}^3$ )	Plan dense en cuivre		
		h,k,l	Densité surfacique (atomes/ $\text{nm}^2$ )	Distance entre deux plans denses (Å)
$\text{Al}_2\text{Cu}$	22,3	(1,1,0)	7,2	4,3
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	13,6	(0,0,2)	10,1	14,8
$\text{Al}_2\text{CuMg}$	15,1	(0,0,4)	5,4	3,6

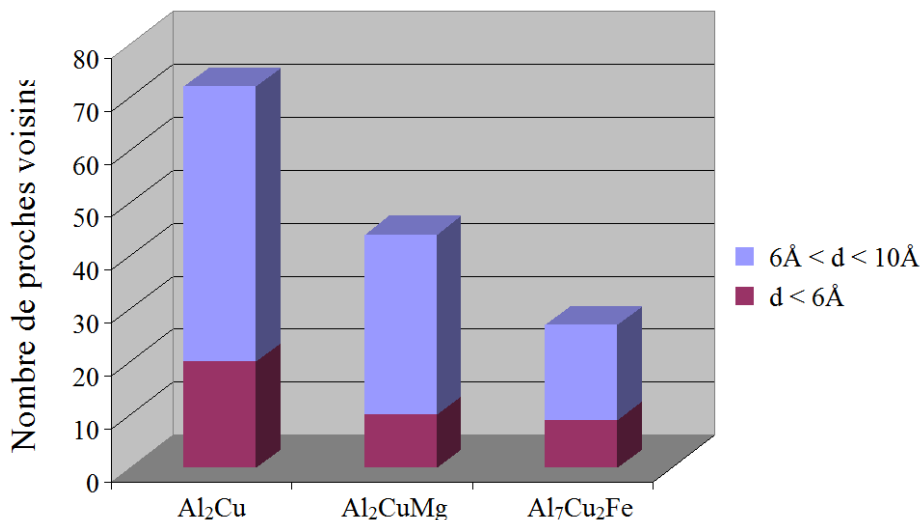
**Tableau 24 : Données cristallographiques des phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$**



Dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , la densité volumique du cuivre est très importante. De plus, le nombre d'atomes de cuivre voisins d'un autre atome de cuivre ( $< 6\text{\AA}$ ) est plus important pour cette phase que pour les autres (Figure 92). Ainsi, une fois que les atomes d'aluminium sont dissous, la diffusion en surface à courte distance des atomes de cuivre les uns par rapport aux autres permet facilement de former une couche dense et couvrante de cuivre.

Par contre, dans le cas de la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , malgré une densité du cuivre importante dans les plans denses (0,0,2), la distance entre deux plans denses est considérable ( $> 14,5\text{\AA}$ ), ce qui ne permet pas de former une couche couvrante de cuivre par diffusion des atomes en surface. On assiste donc à une recristallisation du cuivre en nodules nanométriques non couvrants formant une éponge nanoporeuse.

Dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , la distance entre deux plans denses en cuivre est faible mais la densité de cuivre dans ces plans est également très faible. On assiste également à la formation de nodules de cuivre nanométriques non couvrants d'autant que le nombre de proches voisins est deux fois plus faible dans cette structure cristalline.



**Figure 92 : Répartition des atomes de cuivre autour d'un atome de cuivre dans les structures cristallines associées aux phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$**

En milieu  $\text{NaCl}$ , les phases intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  ont un comportement électrochimique similaire qui conduit également à la formation de nanoparticules de cuivre. La cinétique d'enrichissement pour les trois phases est généralement comprise entre 5 et 15 nm/h. Dans ce milieu, une partie du cuivre est dissoute en raison de la présence des ions chlorures qui permet de stabiliser en solution le cuivre +I sous la forme de complexe de type  $[\text{CuCl}_2]^-$  et  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  de constante de formation  $K_f$  respective  $10^{5,5}$  et  $10^{5,7}$ , ce qui limite la croissance des nanoparticules de cuivre. Par conséquent, dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , la dissolution d'une partie du cuivre ne permet plus de former une couche

couvrante de cuivre et on observe alors la formation de nodules nanométriques par diffusion surfacique du cuivre restant.

Pour chaque phase, la cinétique d'enrichissement en cuivre a été estimée à partir des mesures d'épaisseurs réalisées au MEB (Tableau 25).

Phases intermétalliques	Cinétique d'enrichissement en cuivre ( $\mu\text{m/h}$ )	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 200g/l	NaCl 35g/l
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	9	0,007
$\text{Al}_2\text{CuMg}$	24	0,014
$\text{Al}_2\text{Cu}$	/	0,011

**Tableau 25 : Estimation de la cinétique d'enrichissement en cuivre en  $\mu\text{m/heure}$  des phases  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l et comparaison avec les valeurs obtenues en milieu NaCl 35 g/l**

## 2) Comportement électrochimique des phases $\text{AlCuFeMnSi}$ et $\text{MgZn}_2$ au potentiel de corrosion

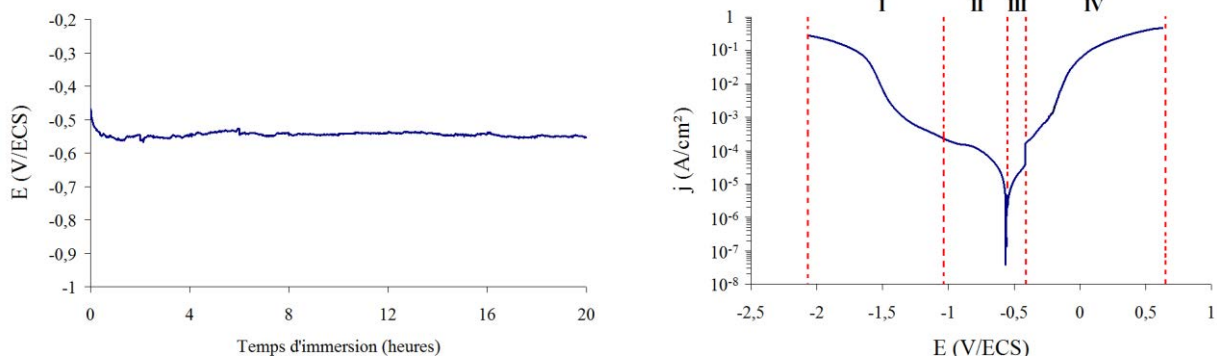
### 2.1) Phase $\text{AlCuFeMnSi}$ (alliage 2214)

#### 2.1.1) Etude en milieu NaCl 35 g/l

Le potentiel de corrosion est stable dès les premiers instants d'immersion à environ -0,550 V/ECS. Cette valeur de potentiel confère à la phase  $\text{AlCuFeMnSi}$  un caractère cathodique prononcé par rapport à la matrice d'aluminium.

La courbe de polarisation réalisée après 20 heures d'immersion dans NaCl peut être décomposée en cinq parties différentes :

- deux dans le domaine cathodique,
- deux dans le domaine anodique.



**Figure 93 : Evolution du potentiel de corrosion et courbe de polarisation de la phase  $\text{AlCuFeMnSi}$  après 20 heures d'immersion en milieu NaCl 35 g/l**

Au niveau de la **zone I**, l'augmentation brutale du courant cathodique correspond à la réduction de l'eau en dihydrogène.

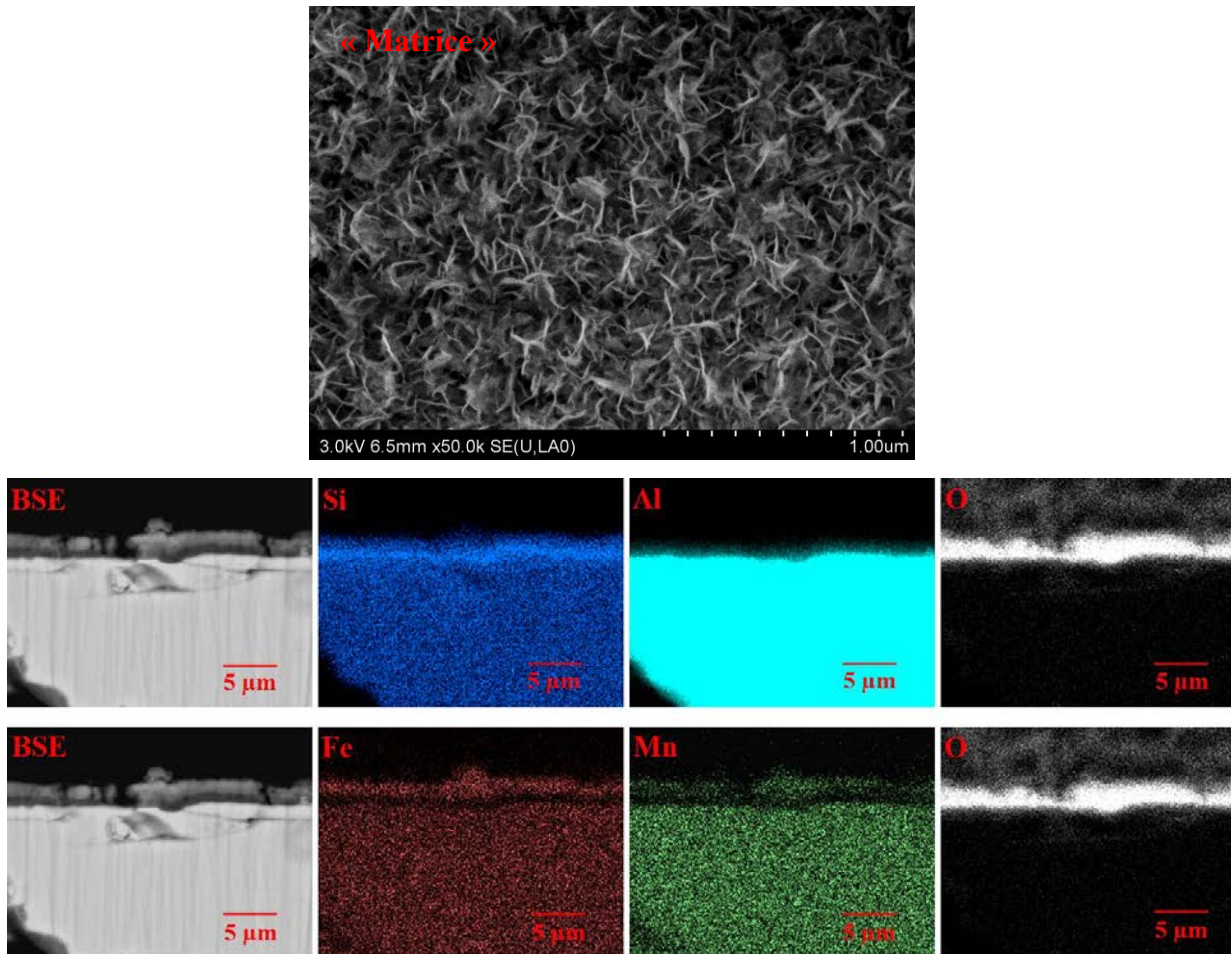
La **zone II** correspond à la réduction de l'oxygène dissous. La stabilisation du courant vers  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> est liée au courant limite de diffusion de l'oxygène O<sub>2</sub> vers la surface métallique.

Dans le domaine anodique, la **zone III** pour des potentiels légèrement supérieurs à  $E_{\text{corr}}$  correspond à un domaine passif où le courant anodique mesuré est compris entre 5 et 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La présence d'un tel domaine suggère la formation, au cours des 20 heures d'immersion (avant la réalisation de la courbe de polarisation), d'un film protecteur qui ralentit le processus de dissolution de la phase AlCuFeMnSi. Ensuite, l'augmentation brutale du courant à environ -0,420 V/ECS au niveau de la **zone IV** correspond à la rupture du film passif superficiel probablement dû à la présence des ions Cl<sup>-</sup> et la création de piqûres. Il est à noter que ce potentiel, appelé potentiel de pique  $E_{\text{piq}}$  est supérieur de 140 mV par rapport à  $E_{\text{corr}}$  (-0,560 V/ECS), ce qui montre que le domaine de passivation est relativement réduit. Au delà de ce potentiel de piqûre, la phase se dissout avec des cinétiques importantes et entraîne la production de cations métalliques en solution (zone IV).

Après plusieurs jours d'immersion au potentiel de corrosion dans NaCl, la surface montre une structure organisée en feuillets, généralement caractéristique de la formation d'oxyde ou d'hydroxyde (Figure 94). Il est à noter la présence de particules de cuivre métallique isolées par endroit sur la surface.

Les cartographies X réalisées en section après 8 jours d'immersion mettent en évidence deux couches distinctes :

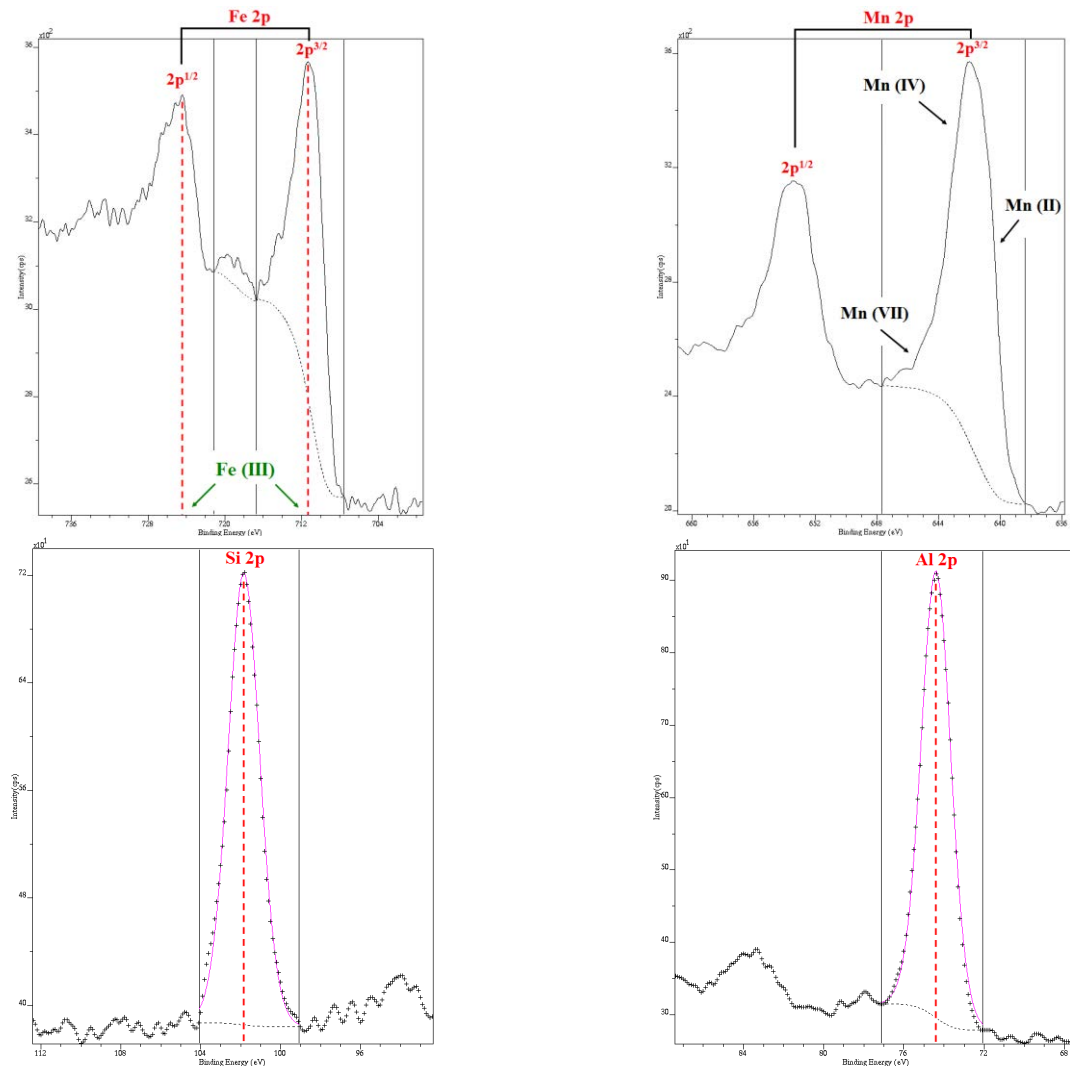
- l'une à l'interface avec le substrat est riche en Al, en Si et en O, probablement un oxyde hydraté similaire à celui formé avec les phases à forte teneur en cuivre, d'épaisseur 500 nm environ,
- l'autre à l'interface avec l'électrolyte est riche en fer, en manganèse et en oxygène de même épaisseur.



**Figure 94 : Observations MEB de surface et cartographies X en section après 8 jours d'immersion en milieu NaCl 35 g/l de la phase AlCuFeMnSi**

L'analyse XPS sur poudre des couches superficielles après 3 semaines d'immersion dans NaCl, permet d'identifier le degré d'oxydation du fer et du manganèse notamment (Figure 95). Ainsi, la position du pic photoélectrique correspondant à l'orbitale 2p du fer (711,5 eV) montre que celui-ci est exclusivement au degré d'oxydation +III.

Le pic photoélectrique de l'orbitale 2p du manganèse suggère une contribution majeure du manganèse au degré d'oxydation +IV ( $\text{MnO}_2$ ) à 642 eV. L'élargissement du pic vers 641 eV traduit la présence de Mn (II). Des traces de Mn (VII) sont également observées vers 645 eV. Enfin, l'énergie de liaison de l'orbitale 2p du silicium, vers 101,8 eV, est légèrement plus faible que dans le cas d'une structure  $\text{SiO}_2$  (vers 103 eV). La présence d'aluminium au degré d'oxydation +III vers 74,4 eV suggère la formation au cours de l'immersion dans NaCl d'un composé de type aluminosilicate.



**Figure 95 : Analyse XPS sur poudre de la phase AlCuFeMnSi après 3 semaines d'immersion dans NaCl 35 g/l**

Il est à noter que le cuivre n'a pas été détecté dans les couches d'oxydes. Il est fort probable que la faible quantité de cuivre présente dans la phase ait été dissoute par complexation dans le milieu NaCl.

Les caractéristiques électrochimiques de ces couches de passivation ont été étudiées plus précisément par impédance électrochimique pour différents temps d'immersion. Les spectres en représentation de Bode sont comparables et présentent (Figure 97) :

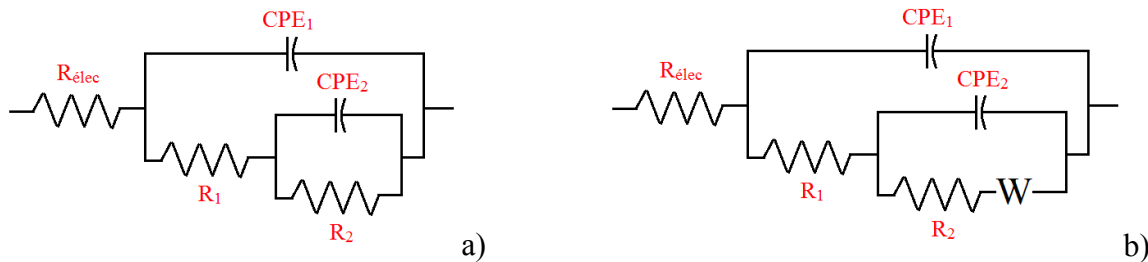
- deux constantes de temps majoritaires à moyennes et hautes fréquences entre 300 kHz et 0,1Hz, attribuables à la présence des deux couches d'oxydes observées en surface,
- ainsi qu'une composante de diffusion qui apparaît plus nettement après 20 heures d'immersion ( $f < 0,1$  Hz).

Seul le spectre après 2h d'immersion semble différent avec la présence d'une constante de temps à plus hautes fréquences qui correspond probablement à la capacité de double couche de la phase métallique nue. Celle-ci a pu être estimée à environ  $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  avec un indice  $n$  proche de 0,90.

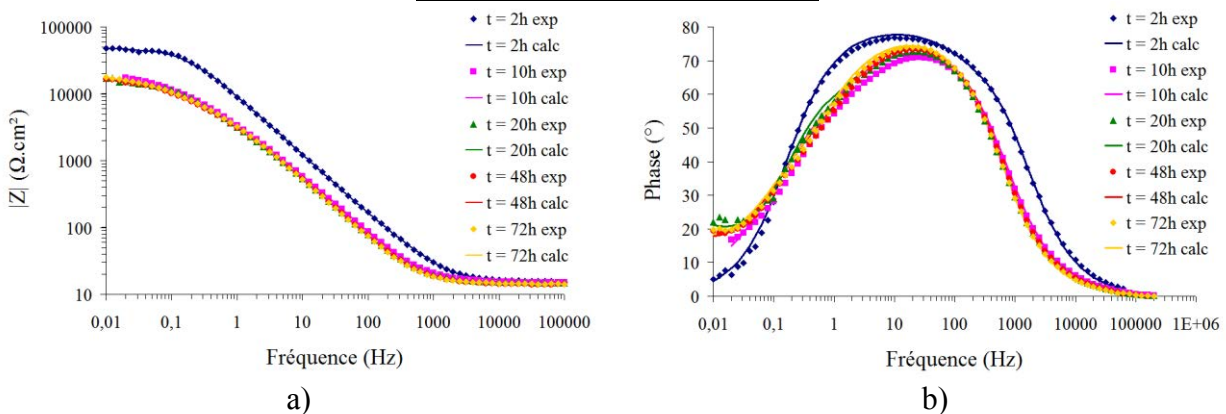
Ces mesures ont ainsi été modélisées en utilisant un circuit électrique équivalent (Figure 96) composé de deux CPE et deux résistances en parallèle associées à la résistance de l'électrolyte lors des temps courts d'immersion, jusqu'à 16 heures d'immersion. L'ajout d'une composante de diffusion (Warburg) au circuit équivalent a été nécessaire à partir de 18 heures d'immersion pour modéliser les points expérimentaux à basses fréquences. Les spectres modélisés sont représentés en traits continus sur la Figure 97. Il est impossible d'attribuer avec certitude les constantes de temps définies par CPE1, R1 et par CPE2, R2 à une des deux couches observées au MEB.

Cependant, les résultats numériques de la simulation (Annexe 1) permettent de montrer que la CPE<sub>1</sub> atteint rapidement une valeur constante après 20h d'immersion, ce qui suggère que la couche caractérisée par CPE<sub>1</sub> et R<sub>1</sub> atteint une épaisseur constante. De même la valeur constante de la résistance associée tend à confirmer cette hypothèse.

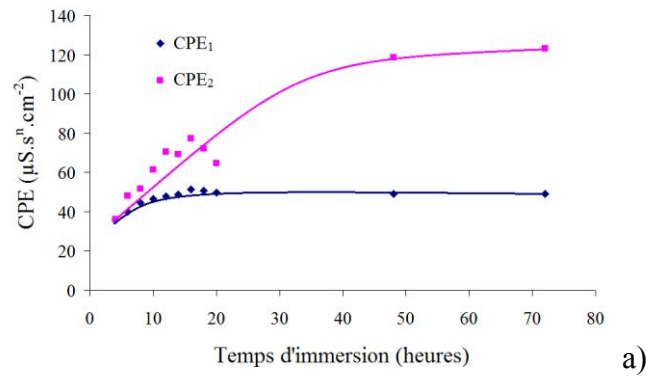
Par contre, la CPE<sub>2</sub> augmente progressivement, ce qui est le signe d'une croissance progressive de la couche (caractérisée par CPE<sub>2</sub> et R<sub>2</sub>) et/ou d'une variation de composition jusqu'à 48 heures d'immersion puis se stabilise.



**Figure 96 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les résultats à  $t < 18$  heures d'immersion (a) et  $t > 18$  heures d'immersion (b)**



**Figure 97 : Représentation de Bode module (a) et phase (b) pour différents temps d'immersion – résultats expérimentaux et modélisés (trait continu)**



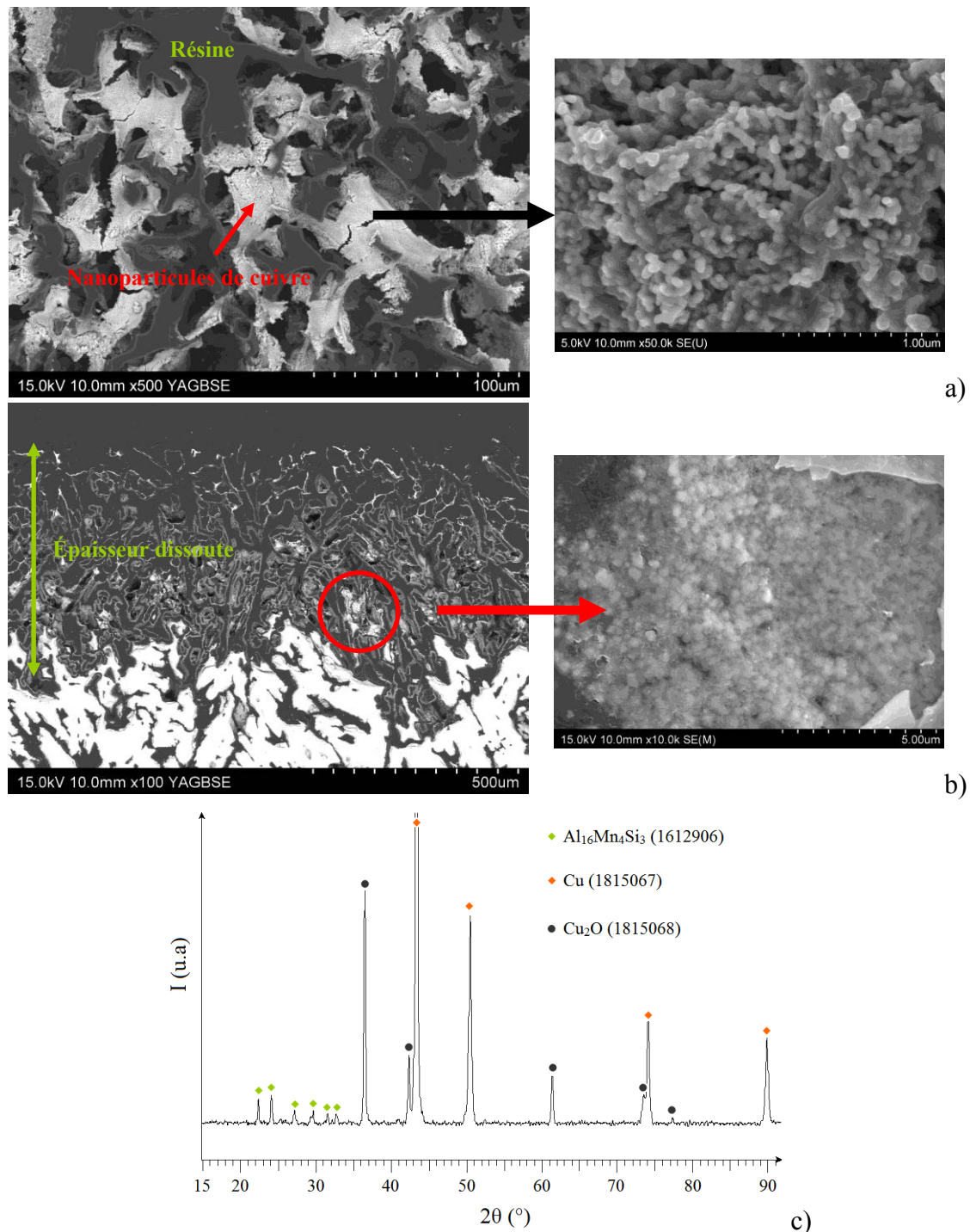
**Figure 98 : Evolution de CPE<sub>1</sub> et CPE<sub>2</sub> en fonction du temps d'immersion dans NaCl 35 g/l**

En définitive, l'immersion prolongée de la phase AlCuFeMnSi au potentiel de corrosion conduit à la formation de deux couches superficielles de composition différentes mais dépourvues de cuivre qui lui confère un caractère passif. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimiques ont montré que l'épaisseur de ces couches n'évoluait plus après 48 heures d'immersion. Enfin, la cinétique de dissolution de la phase, estimée à partir de la valeur du courant de corrosion ( $\sim 4 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>), est similaire à celle déterminée sur les phases riches en cuivre.

### 2.1.2) Etude en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l

En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la cinétique très élevée de dissolution de la phase et le caractère poreux des échantillons n'ont pas permis de réaliser des mesures électrochimiques fiables.

En revanche, des analyses de surface ont pu être réalisées après plusieurs heures d'immersion dans la solution à 200 g/l d'acide sulfurique. Ces observations microscopiques de surface révèlent la présence de nanoparticules de cuivre d'environ 50 nm à l'instar des observations réalisées sur les phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg dans ce milieu malgré la faible teneur en cuivre dans cette phase (< 3% atomique). La dissolution de la majorité des éléments présents (Al, Si, Fe et Mn) augmente considérablement la porosité globale de l'échantillon. L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon après immersion permet de confirmer la présence de cuivre métallique ainsi que de cuivre oxydé (+I) sous la forme Cu<sub>2</sub>O [2]. En utilisant la relation de Debye-Sherrer, énoncée dans le chapitre II, la taille des nanoparticules de cuivre a été estimée à environ 45 nm.



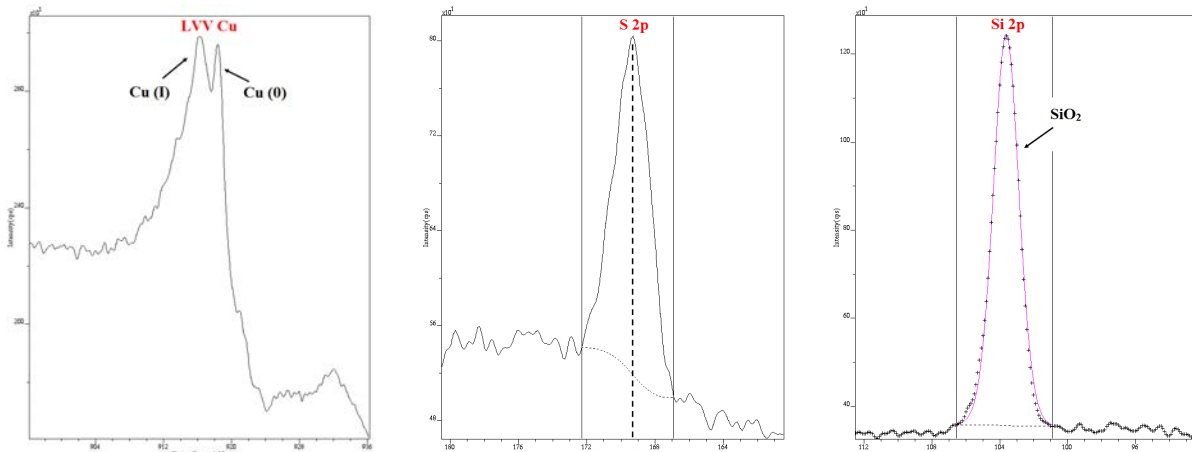
**Figure 99 : Observations MEB superficielle (a) et transversale (b) de la phase AlCuFeMnSi après 45h d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l – Analyse par DRX (c)**

La vitesse de dissolution de la phase a été estimée à environ  $11 \mu\text{m h}^{-1}$  après 45 heures d'immersion.

Les analyses XPS sur la poudre de produits de corrosion grattés confirment, via les électrons Auger du cuivre, l'analyse DRX et la présence de cuivre métallique et de cuivre au degré d'oxydation +I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Par ailleurs, le pic photoélectrique de l'orbitale 2p du soufre vers



169eV suppose l'adsorption des sulfates probablement à la surface du cuivre. Les analyses XPS mettent également en évidence la présence de silicium sous forme oxydé SiO<sub>2</sub>.



**Figure 100 : Analyse XPS sur poudre de la phase AlCuFeMnSi après 45 heures d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Afin de confirmer le mécanisme de dissolution, des analyses complémentaires par AESEC ont été réalisées durant 32 minutes d'immersion. Le Tableau 26 compare les rapports atomiques initiaux dans la phase et dans la solution après 32 minutes d'immersion en considérant la stœchiométrie suivante Al<sub>68,5</sub>Cu<sub>2,6</sub>Fe<sub>7,3</sub>Mn<sub>10,3</sub>Si<sub>11,3</sub>.

Al/Fe		Al/Mn		Mn/Fe		Si/Fe	
Phase	Solution	Phase	Solution	Phase	Solution	Phase	Solution
9,38	8,60	6,65	6,50	1,41	1,32	1,55	1,12

**Tableau 26 : Comparaison entre le rapport atomique initial dans la phase et le rapport atomique dans la solution après 32 minutes d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Les rapports Mn/Fe, Al/Fe et Al/Mn dans la solution sont proches des rapports atomiques dans le métal (aux erreurs de mesure près < 10%) indiquant la dissolution quasi totale du fer, du manganèse et de l'aluminium au cours de l'immersion. En revanche, l'écart entre le rapport Si/Fe dans le métal et dans la solution indique un enrichissement en surface en silicium, probablement sous forme oxydé, ce qui confirme les analyses XPS.

La Figure 101 présente l'évolution du nombre de moles instantanément dissoutes de chaque élément en fonction du temps d'immersion de la phase en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l. La cinétique de dissolution de la phase, proportionnelle à la quantité dissoute, augmente très légèrement au fur et à mesure de l'immersion. Cependant, l'évolution erratique du signal d'émission atomique au cours de l'immersion (augmentation brutale du nombre de moles instantanées), suppose que la cinétique de dissolution élevée entraîne parfois le décrochement de la couche

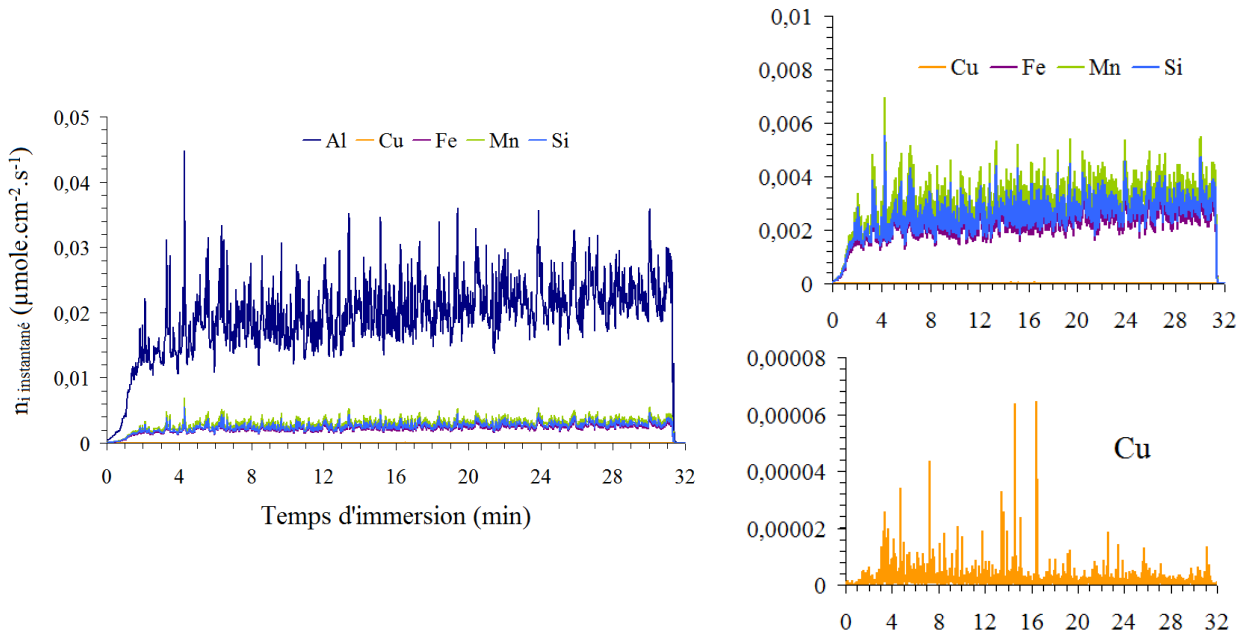
et/ou de particules de phase. Dans le cas du cuivre, l'augmentation brutale correspond probablement au décrochement puis à l'oxydation des nanoparticules de cuivre, observées au MEB FEG (Figure 99).

En considérant que la cinétique de dissolution des éléments est globalement constante au cours du temps d'immersion, il est possible d'estimer l'épaisseur totale dissoute ainsi que l'épaisseur de cuivre formée à partir des relations :

$$n_{\text{diss AlCuFeMnSi}} = \frac{n_{\text{diss Fe}}}{7,3} \text{ et } e_{\text{diss}} = \frac{n_{\text{diss AlCuFeMnSi}} \times M_{\text{AlCuFeMnSi}}}{\rho_{\text{AlCuFeMnSi}}}$$

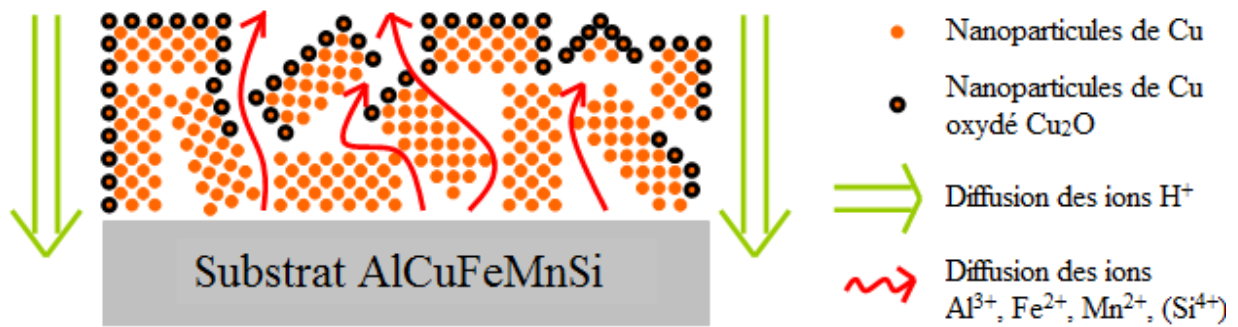
$$n_{\text{Cu}^0} = \left( \frac{2,6}{7,3} \times n_{\text{diss Fe}} \right) - n_{\text{diss Cu}} \text{ et } e_{\text{Cu}^0} = \frac{n_{\text{Cu}^0} \times M_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}}}$$

Ainsi, l'épaisseur totale dissoute après 32 minutes d'immersion est d'environ 5,4  $\mu\text{m}$  soit 10,9  $\mu\text{m/h}$ . Cette valeur corrobore les mesures réalisées par métallographie, et confirme que la cinétique de dissolution est bien constante dans le temps (Figure 99b).



**Figure 101 : Evolution du nombre de mole instantané dissous des éléments constitutifs de la phase AlCuFeMnSi en fonction du temps d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l**

En définitive, le mécanisme de dissolution de la phase AlCuFeMnSi est similaire à celui des phases  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et conduit à un enrichissement de la surface en cuivre sous forme de nanoparticules. Cependant, la faible teneur en cuivre de la phase conduit à la formation d'une couche très poreuse de cuivre limitée à quelques micromètres (Figure 102).



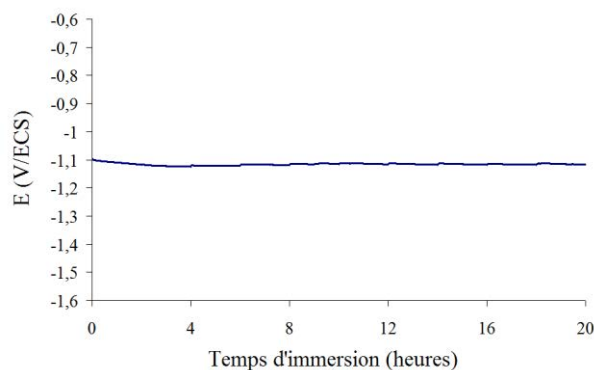
**Figure 102 : Mécanisme de dissolution de la phase AlCuFeMnSi en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

## 2.2) Phase MgZn<sub>2</sub> (alliage 7050)

La précipitation de formes transitoires (zones de Guinier-Preston) du composé MgZn<sub>2</sub> assure le durcissement structural des alliages 7XXX. Le comportement électrochimique de cette phase intermétallique a naturellement été étudié puisqu'il s'agit du composé présent majoritairement à la surface de l'alliage 7050.

### 2.2.1) Milieu NaCl 35 g/l

Le potentiel de corrosion de la phase MgZn<sub>2</sub> est constant sur la durée de l'immersion à environ -1,11 V/ECS, ce qui confère à la phase, au sein de l'alliage 7050, un caractère anodique prononcé vis-à-vis de la matrice d'aluminium (dont le potentiel de corrosion est compris entre -0,800 et -0,850 V/ECS) qui se caractérisera par l'oxydation locale préférentielle de la particule.

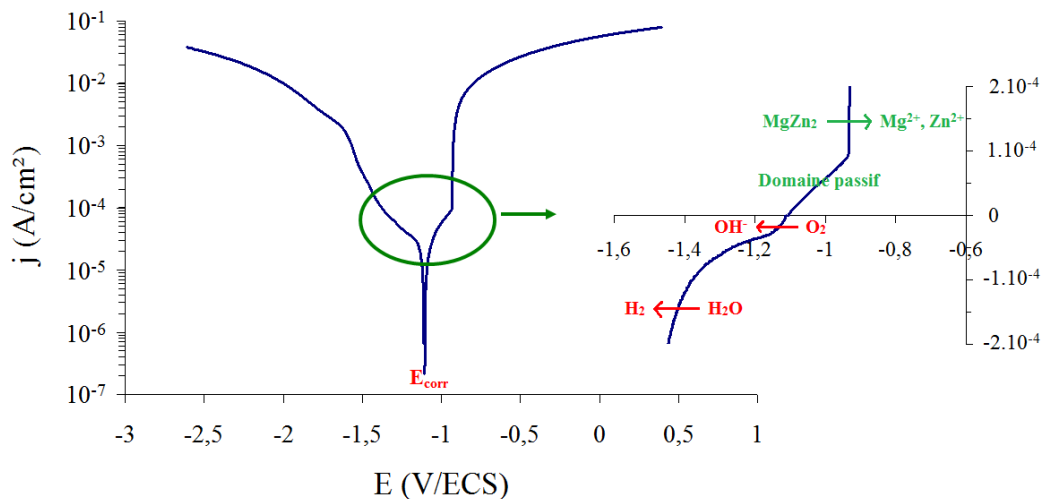


**Figure 103 : Evolution du potentiel de corrosion de la phase MgZn<sub>2</sub> en milieu NaCl 35 g/l**

Après 24 d'immersion en solution, l'échantillon a été polarisé à partir du potentiel de corrosion jusqu'à ±1,5 V. La courbe de polarisation ainsi obtenue est présentée à travers la Figure 104. La partie cathodique de la courbe montre le palier de réduction de l'oxygène

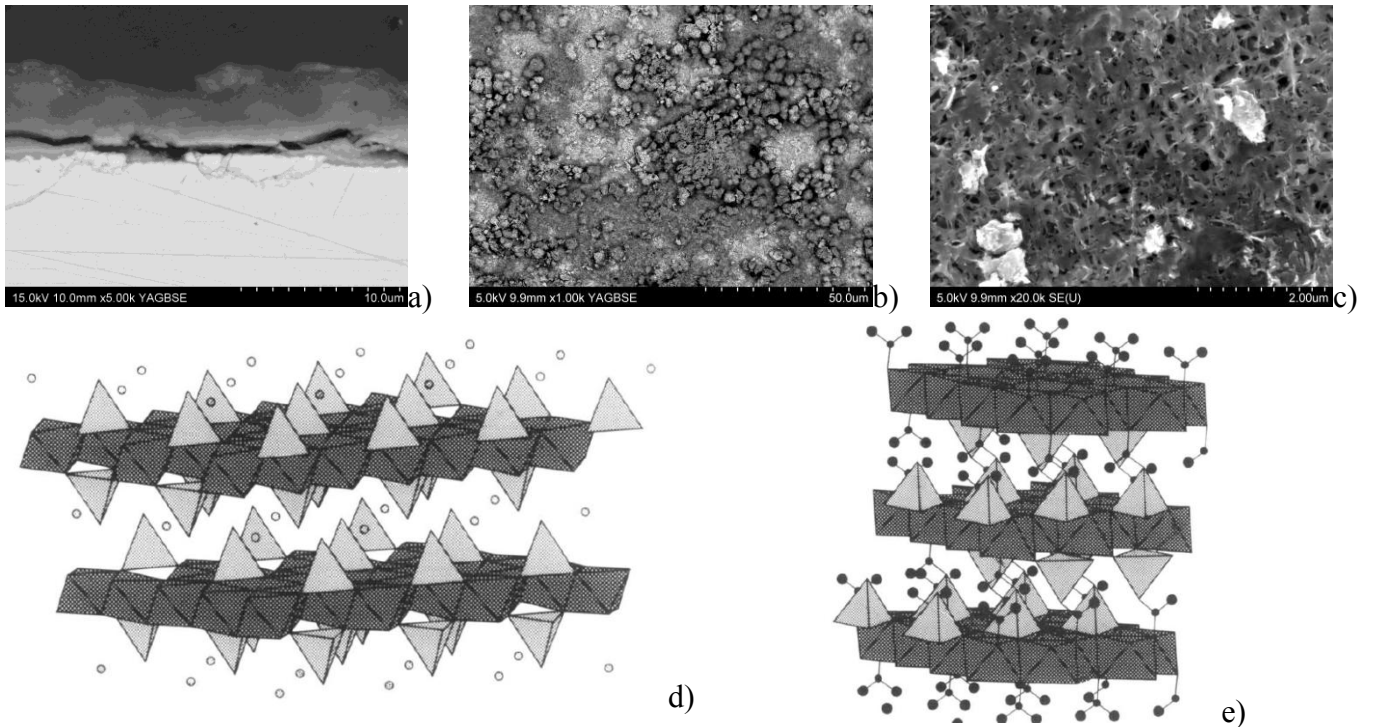
dissous entre le potentiel de corrosion et environ -1,5 V/ECS, puis la réduction de l'eau en dihydrogène au-delà de -1.5 V/ECS.

Dans le domaine anodique,  $MgZn_2$  a un caractère passif sur un domaine restreint de potentiel, entre -1,1V et -0,93 V/ECS. Puis une augmentation brutale de densité de courant est observée, liée à un phénomène de destruction ou piqûration de la couche passive et une importante production d'ions  $Zn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  en solution.



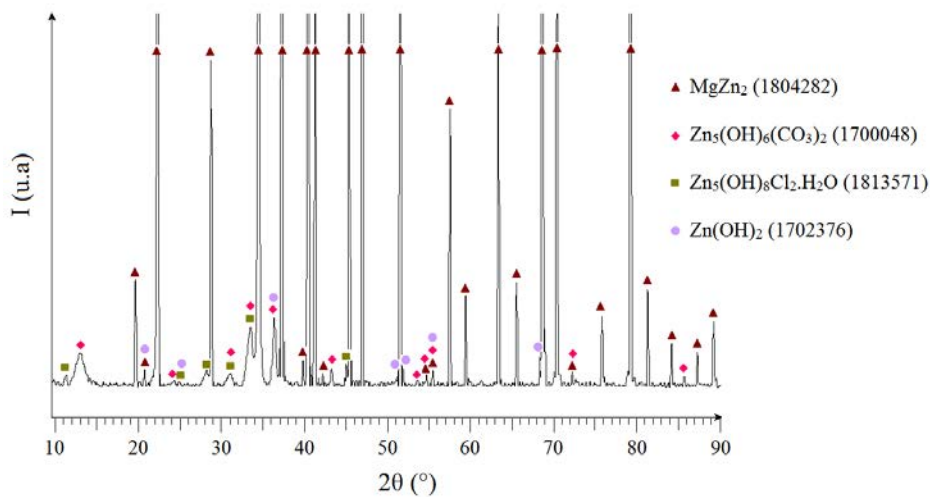
**Figure 104 : Courbes de polarisation de la phase  $MgZn_2$ , après 24 heures d'immersion en milieu NaCl 35 g/l**

Ces résultats sont en accord avec les observations de surface réalisées après 1 semaine d'immersion en milieu NaCl 35 g/l au potentiel de corrosion. En effet, l'observation MEB en coupe de l'échantillon confirme la présence d'une couche d'oxyde d'environ 4  $\mu m$  d'épaisseur. L'analyse EDS effectuée dans la couche révèle la présence de zinc, d'oxygène, de carbone, de chlore et l'absence de magnésium. La morphologie de la couche révèle une structure assez poreuse composée de feuillets caractéristiques des cristaux d'hydrozincite  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  ou d'hydroxychlorure de zinc  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , classiquement rencontrés dans les produits de corrosion du zinc [5].



**Figure 105 : Observations MEB en coupe (a) et en surface (b et c) de la phase  $MgZn_2$  après 1 semaine d'immersion dans NaCl 35 g/l. Structure de l'hydroxycarbonate de zinc (d) et de l'hydroxychlorure de zinc (e)**

D'ailleurs, les analyses par diffraction des rayons X confirment la présence de ces composés :  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (souvent présents en milieu chlorure) et dans une moindre mesure  $ZnO$  ou  $Zn(OH)_2$  [6,7,8,9].



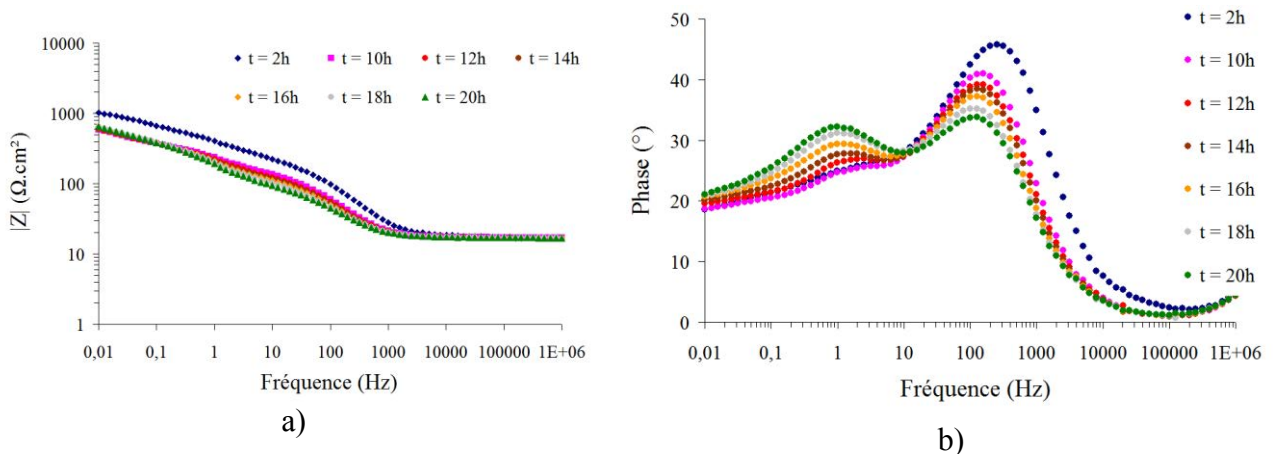
**Figure 106 : Diffraction des rayons X de la phase  $MgZn_2$  après 1 semaine d'immersion dans NaCl 35 g/l**

Par ailleurs, les mesures d'impédance électrochimique confirment que le système est rapidement stable dans le temps avec une impédance à basse fréquence autour de  $650 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Il est possible de distinguer 3 constantes de temps :

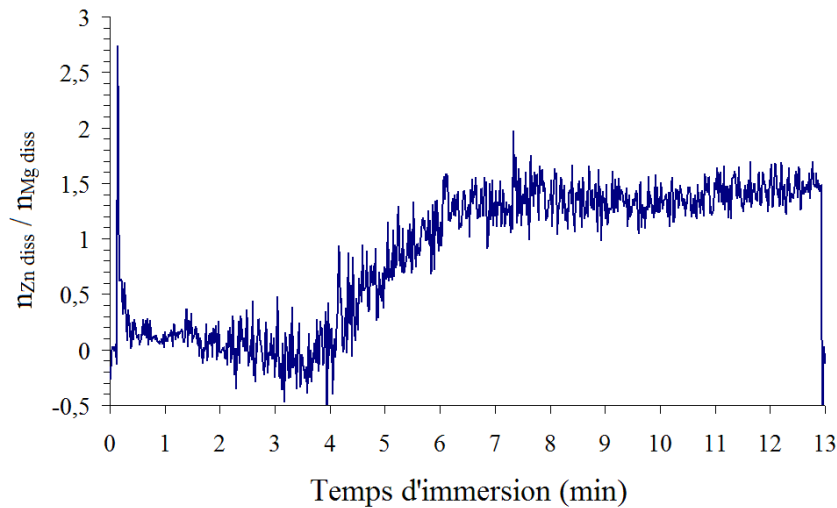
- à haute fréquence autour de 1000 Hz, attribuable à la capacité de double couche de la phase (la capacité de double couche peut être estimée à environ  $35 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$  et la résistance aux transferts de charge à  $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,
- à moyenne fréquence ( $0,3 < f < 10 \text{ Hz}$ ), attribuable à la couche de produits de corrosion,
- à basse fréquence ( $< 0,1 \text{ Hz}$ ) liée probablement à un phénomène de diffusion à travers la couche.

Comme l'indique la courbe de polarisation, les mesures d'impédance confirment que la couche passive formée est relativement poreuse et peu protectrice dans ces conditions.



**Figure 107 : Représentation de Bode pour différents temps d'immersion dans NaCl 35 g/l de la phase  $\text{MgZn}_2$**

Des analyses par AESEC, menées au potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion et représentées sur la Figure 108, montrent que le rapport molaire  $n_{\text{Zn diss}}/n_{\text{Mg diss}}$  est proche de 0 pendant environ 4 minutes puis augmente progressivement pour se stabiliser à environ 1,4. Ce rapport diffère de la stœchiométrie de la phase  $\text{MgZn}_2$  et suppose un enrichissement en zinc en surface de l'échantillon, ce qui corrobore avec les observations de surface montrant une couche passive formée principalement de produits de corrosion du zinc.



**Figure 108 : Mesures ICP in situ du rapport  $n_{Zn\ diss}/n_{Mg\ diss}$  en fonction du temps d'immersion dans NaCl 35 g/l**

Finalement, d'après les analyses de surface et les mesures AESEC effectuées, la phase  $MgZn_2$  a un comportement assez proche celui du zinc pur en milieu NaCl. Le comportement du zinc pur en milieu NaCl a largement été étudié et le mécanisme associé à la dissolution du zinc [10,11].

La composition de la couche et notamment l'équilibre entre l'hydroxychlorure et l'hydroxycarbonate de zinc dépend de la quantité d'ions hydroxydes produits par réduction de l'oxygène dissous et de la concentration locale en ions chlorures et carbonates [12,13].

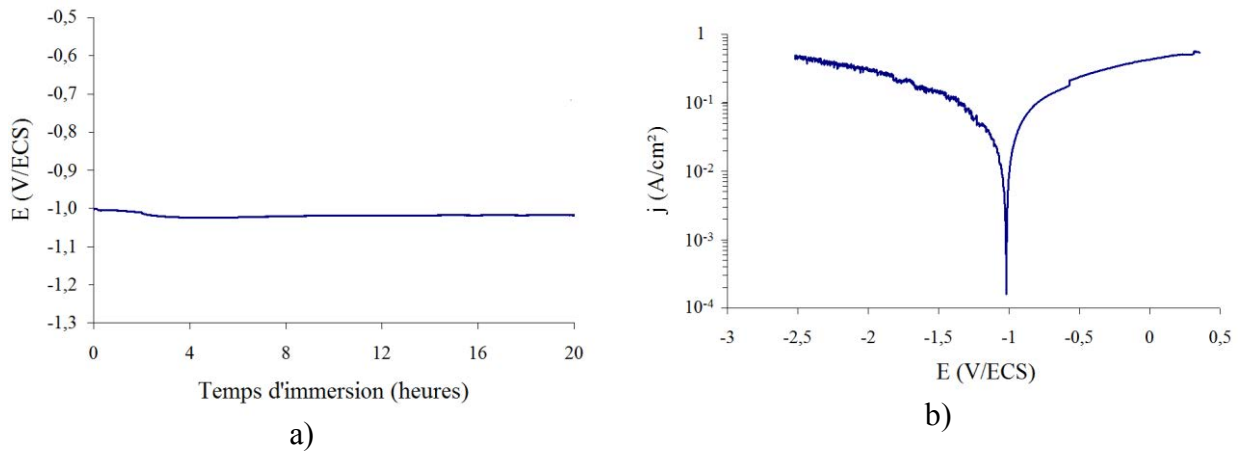
Suite à la dissolution du zinc, les produits de corrosion principalement rencontrés (hydroxyde de zinc, hydroxychlorure de zinc et hydroxycarbonate de zinc) résultent de la réaction des espèces adsorbées à la surface avec les ions hydroxydes produits par réduction de l'oxygène dissous, les ions chlorures et les ions carbonates.

Bien que les analyses de surface ne révèlent pas la présence de magnésium dans les différentes couches rencontrées, plusieurs auteurs supposent que celui-ci joue un rôle non négligeable dans la résistance de la couche superficielle contre la corrosion d'alliage Mg-Zn en favorisant la croissance de l'hydroxychlorure de zinc, par formation préférentielle de  $Mg(OH)_2$  ou de carbonate de magnésium [13,13].

### 2.2.2) Etude en milieu $H_2SO_4$ 200 g/l

L'étude du comportement électrochimique de la phase  $MgZn_2$  en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l a été difficile en raison de sa cinétique de dissolution très élevée dans ce milieu au potentiel de

corrosion. L'étude de la phase  $MgZn_2$  dans ce milieu a donc été limitée à des mesures de potentiel de corrosion et des courbes de polarisation.



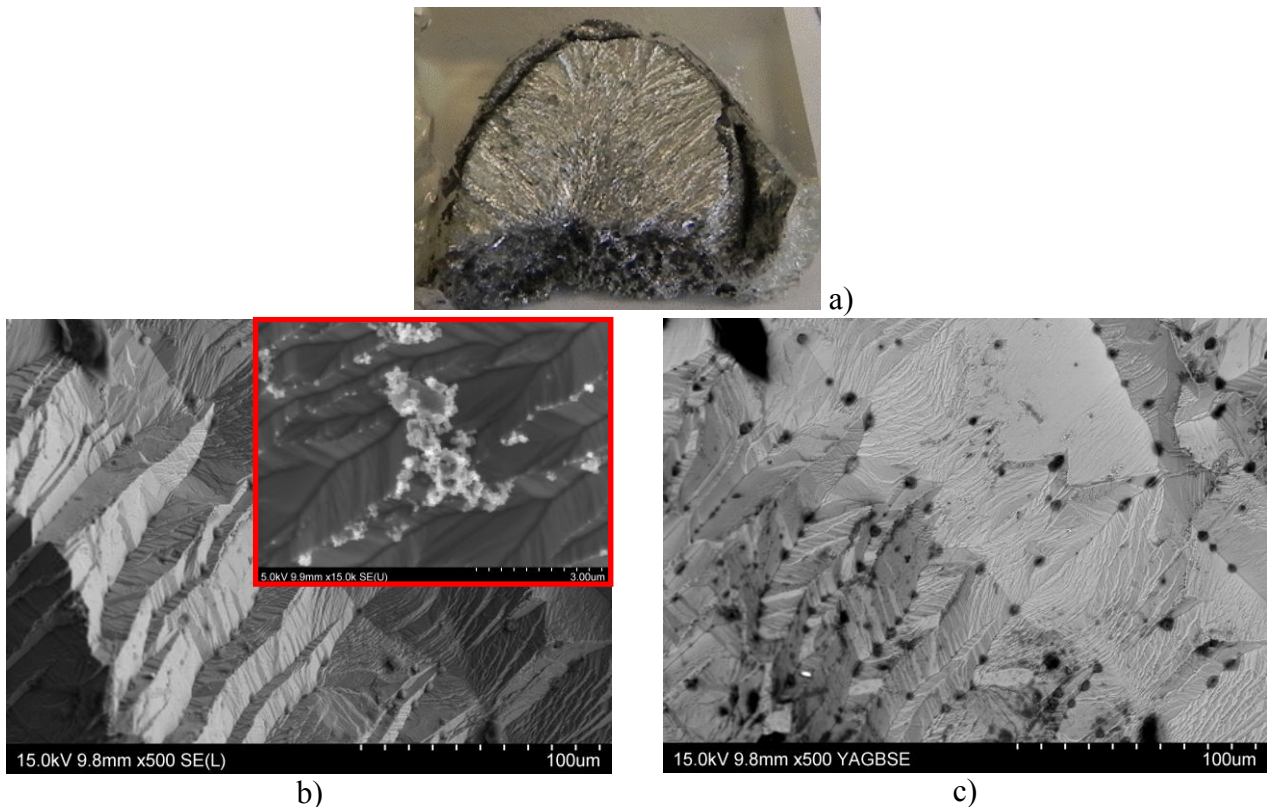
**Figure 109 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbe de polarisation (b) de la phase  $MgZn_2$  après 20 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

La Figure 109a montre que le potentiel de corrosion de la phase  $MgZn_2$  est très stable durant les 20 heures d'immersion et est associé à un très fort courant de corrosion, d'environ 80  $mA/cm^2$  (Figure 109b).

La partie cathodique de la courbe de polarisation est bien sûr gouvernée par la réaction de réduction des ions  $H^+$  entraînant un important dégagement gazeux de dihydrogène. Aucun phénomène de passivation n'est observé. La partie anodique est semblable à un « mur » d'oxydation avec une augmentation très rapide du courant au fur et à mesure que la surtension appliquée augmente.

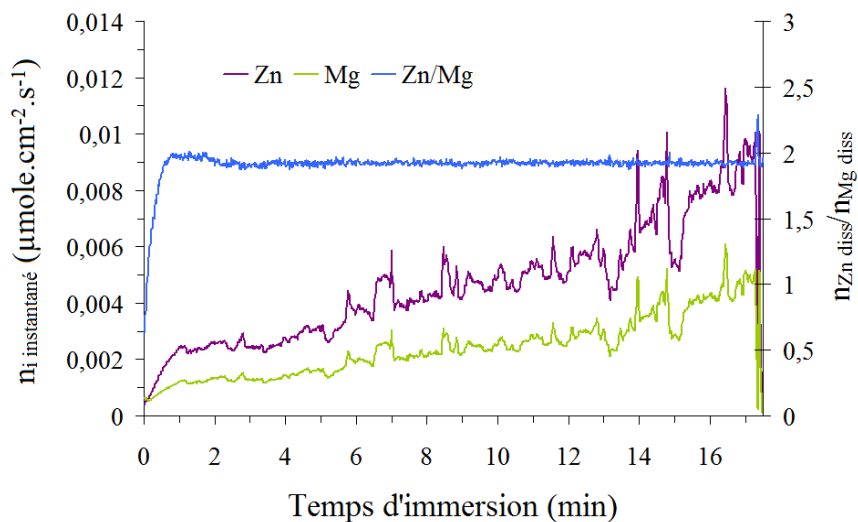
L'observation optique de la phase après 24 heures d'immersion montre un faciès classique de dissolution totale du métal (Figure 110). Néanmoins, des petites particules sphériques, de taille inférieure à 2  $\mu m$  et composées principalement de carbone, d'oxygène et de zinc ont pu être détectées par microscopie électronique (Figure 110c). Cependant, ces particules restent très minoritaires (moins de 2% de la surface).





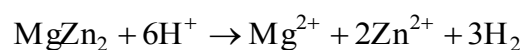
**Figure 110 : observations optique (a) et MEB (b et c) de la phase  $MgZn_2$  après 12 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Les mesures AESEC réalisées au potentiel de corrosion confirment la dissolution totale de la phase dans ce milieu. Rapidement, après 30 secondes d'immersion, le rapport molaire entre les éléments atteint une valeur stable supérieure à 1,9 en surface de l'échantillon.



**Figure 111 : Evolution du nombre de mole instantané de  $Zn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  et du rapport molaire Zn/Mg en fonction du temps d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

De ce fait, la réaction de dissolution peut alors s'écrire simplement :



Il est à noter que la quantité dissoute instantanée de zinc (courbe violette) et du magnésium (courbe verte) augmente progressivement en fonction du temps d'immersion, ce qui tend à démontrer que la surface active de l'échantillon augmente au fur et à mesure de la dissolution. Cela corrobore les observations macroscopiques et microscopiques de la surface qui montrent une surface très rugueuse après dissolution.

### 3) Bilan du chapitre : conséquences sur les alliages 2214 et 7050

Le comportement électrochimique des phases intermétalliques au potentiel de corrosion peut être décomposé en deux classes :

- les phases riches en cuivre qui sont soumises, aussi bien en milieu NaCl qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, à un phénomène de dissolution sélective ou « de-alloying » qui conduit à un enrichissement superficiel en cuivre,
- les phases dépourvues de cuivre qui ont un comportement passif ou pseudo-passif en milieu NaCl et qui subissent une dissolution rapide, relativement homogène en milieu acide.

Le Tableau 27 résume les ordres de grandeur des cinétiques de dissolution des différentes phases intermétalliques étudiées dans NaCl 35 g/l et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l (à partir du courant de corrosion) ainsi que celui de la vitesse d'enrichissement en cuivre (à partir des micrographies MEB en section) pour les phases concernées.

Ainsi, dans le cas des Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>2</sub>CuMg, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et AlCuFeMnSi, la cinétique moyenne de dissolution est proche de 60 nm.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, ce qui correspond à environ 0,5 mm par an dissous. Dans le cas de la phase MgZn<sub>2</sub>, celle-ci est d'environ 100 nm/h. De ce fait, dans les alliages, la corrosion localisée en milieu marin sera favorisée par la dissolution rapide des précipités durcissants de type Al<sub>2</sub>Cu (alliage 2214) et de type MgZn<sub>2</sub> (alliage 7050) à des profondeurs importantes, ce qui facilitera la rupture mécanique des pièces.

	NaCl 35g/l		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200g/l	
	V <sub>dissolution</sub> (nm.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sub>enrichissement</sub> (nm.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sub>dissolution</sub> (nm.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	V <sub>enrichissement</sub> (nm.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> Cu	12 < V < 130	6 < V < 18	0,06	-
Al <sub>2</sub> CuMg	15 < V < 150	6 < V < 18	1,5 < V < 15	25
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	12 < V < 130	6 < V < 18	1 < V < 12	10
AlCuFeMnSi	12 < V < 120	-	1 < V < 12	0,2
MgZn <sub>2</sub>	20 < V < 200	-	150	-

**Tableau 27 : Vitesse de corrosion des phases intermétalliques Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>2</sub>CuMg, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et MgZn<sub>2</sub> sous polarisation en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l et au potentiel libre en milieu NaCl 35 g/l**

En définitive, le mécanisme de corrosion localisée repose majoritairement sur :

- un phénomène d'amorce qui favorise la création de défauts majeurs dans la couche et qui aboutit à la mise à nu localement de l'alliage (chapitre III),
- un phénomène de propagation assuré par la dissolution rapide des précipités durcissants dans un environnement agressif.

L'influence des phases intermétalliques s'additionne donc au phénomène de piqûration de l'aluminium pur, décrit dans le chapitre I et engendré par la migration des ions Cl<sup>-</sup> à travers la couche d'oxyhydroxyde d'aluminium.

Il est à noter que le couplage galvanique qui s'établit entre les phases intermétalliques (notamment les précipités durcissants) et la matrice (aluminium) influence également le processus de dissolution. Ainsi, dans le cas de la phase MgZn<sub>2</sub>, nous avons montré (Annexe 2), que le courant de couplage favorise la dissolution de la phase MgZn<sub>2</sub> alors que dans le cas de la phase Al<sub>2</sub>Cu celui-ci tend à la protéger cathodiquement. Néanmoins, comme le courant de corrosion est généralement supérieur au courant de couplage, celui-ci ne bloquera pas le processus de dissolution de la phase mais pourra ralentir sa cinétique de dissolution. D'autant que l'enrichissement en cuivre de la particule augmente le courant de couplage d'un facteur 2 et amplifie le phénomène.

Cette compétition entre le courant de couplage et le courant de corrosion peut expliquer le fait que l'alliage 7050 est généralement plus sensible à la corrosion localisée que l'alliage 2214.



## Références bibliographiques

- 
- [1] N. Birbilis, R.G Buchheit, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys : an experimental survey and discussion*, Journal of the Electrochemical Society 152 (4) (2005) B140-B151
- [2] P. Scardi, M. Leoni, *On the crystal structure of nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O*, Materials Science Engineering 393 (2005) 396-397
- [3] M.E Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Ed. Wiley (2008) 95
- [4] Y. Ding, M. Chen, J. Erlebacher, *Nanoporous gold leaf : ancient technology/advanced material*, Advance Materials 16 (2004) 1897-1900
- [5] I. Odnevall , C. Leygraf, *Formation of NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O in a marine atmosphere*, Corrosion Science 34 (8) (1993) 1213-1229
- [6] S. Ghose, *The crystal structure of hydrozincite Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, Acta Crystallographica 17 (1964) 1051-1057
- [7] F.C Hawthorne, E. Sokolova, *Simonkolleite Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O), a decorated interrupted-sheet structure of the form [Mφ<sub>2</sub>]<sub>4</sub>*, The Canadian Mineralogist 40 (2002) 939-946
- [8] S. Locmelis, M. Binnewies, *Chemical vapour transport of solid solution – Chemical transport of CuO/ZnO mixed crystals*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 625 (1999) 1578-1581
- [9] H.G Von Schnering, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 330 (1964) 170
- [10] Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *On the corrosion resistance of porous electroplated zinc coatings in different corrosive media*, Corrosion Science 52 (2010) 1883-1888
- [11] C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart, *The behavior of zinc electrode in alkaline electrolytes*, Journal of the Electrochemical Society 139 (1992) 644-
- [12] N.C Hosking, M.A Ström, P.H Shipway, C.D Rudd, *Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel*, Corrosion Science 49 (2007) 3669-3695
- [13] P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, *Understanding corrosion via corrosion product characterization : I. Case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel*, Corrosion Science 51 (2009) 1251-1262

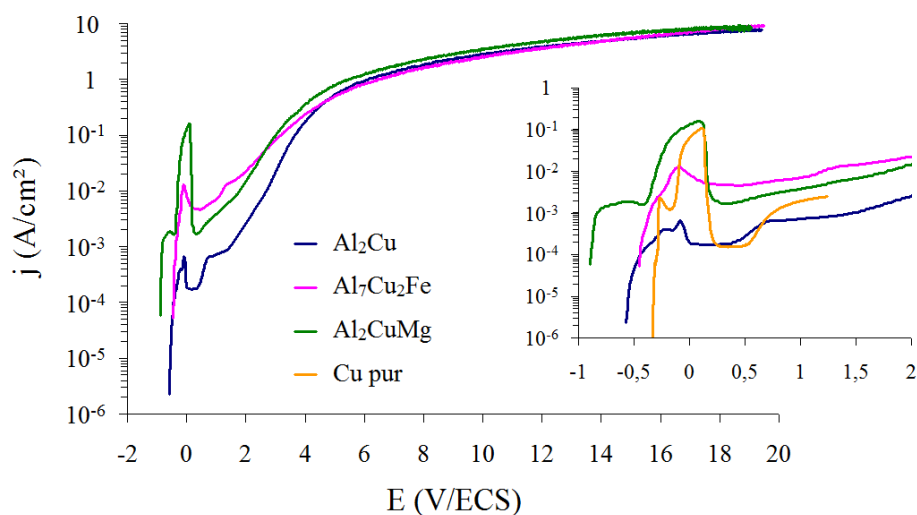


## **Chapitre V : Comportement des phases intermétalliques synthétisées et des alliages 2214 et 7050 sous polarisation dans $H_2SO_4$ 200 g/l**

### **1) Comportement des phases intermétalliques dans $H_2SO_4$ 200g/l à haut potentiel**

#### **1.1) Cas des phases intermétalliques riches en cuivre : $Al_2Cu$ , $Al_7Cu_2Fe$ et $Al_2CuMg$**

Le comportement des phases intermétalliques riches en cuivre sous polarisation à haut potentiel a été étudié en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l pour prévoir le devenir de ces particules lors de l'anodisation des alliages. Sur ce type d'échantillons, le courant anodique mesuré devient rapidement très important ( $> 1 A/cm^2$ ) et relativement instable si bien que les mesures d'impédance électrochimique furent impossibles.



**Figure 112 : Courbes de polarisations 0-20 V des phases  $Al_2Cu$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  ainsi que du cuivre pur en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

Au voisinage du potentiel de corrosion, les courbes potentiodynamiques (Figure 112), réalisées après quelques secondes d'immersion, présentent un comportement similaire, avec une augmentation rapide du courant en fonction du potentiel puis pour une valeur de potentiel comprise en 0,1 et 0,2 V/ECS, le courant chute brutalement pour se stabiliser à des valeurs de l'ordre de 1 à 10 mA/cm<sup>2</sup> jusqu'à 2 à 3 V/ECS environ.

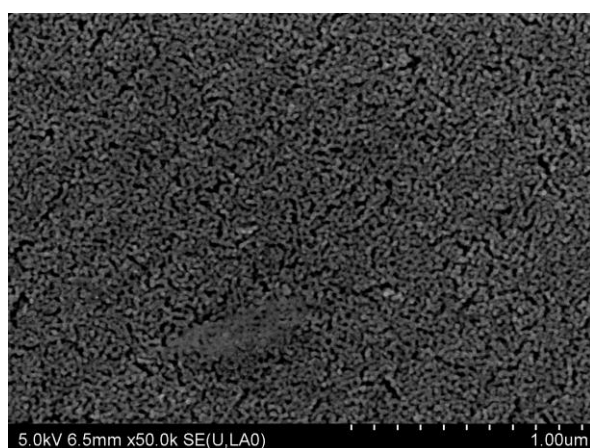
Le double pic de courant anodique observable autour de 0 V sur les courbes potentiodynamiques peut être probablement attribué à l'oxydation du cuivre en  $Cu^+$  puis  $Cu^{2+}$ .

Le Tableau 28 regroupe les valeurs de courant de pic  $j_{pic}$ , du courant de passivation  $j_{passivation}$  et du potentiel de passivation  $E_{passivation}$  pour les phases  $Al_2Cu$ ,  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$  ainsi que pour une électrode de cuivre pur.

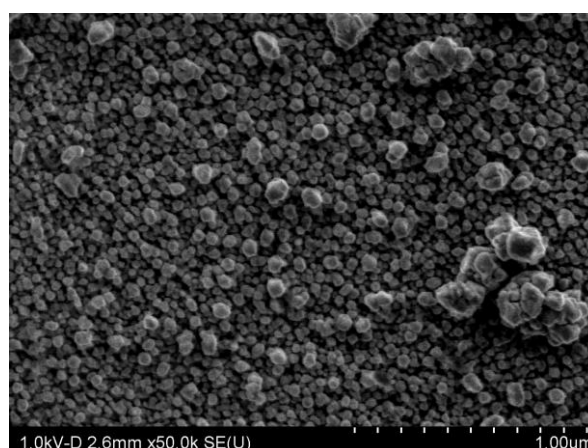
	$E_{passivation}$ (V/ECS)	$j_{pic}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$j_{passivation}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
$Al_2Cu$	0,029	0,67	0,18
$Al_7Cu_2Fe$	0,124	12,8	4,67
$Al_2CuMg$	0,203	153	1,67
Cu	0,222	127	0,15

**Tableau 28 : Potentiel de passivation  $E_{passivation}$ , courant de pic  $j_{pic}$  et courant de passivation  $j_{passivation}$  pour les phases  $Al_2Cu$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  ainsi que pour le cuivre pur en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

Après une polarisation de 30 minutes à 0,45 V/ECS sur le pseudo-palier de passivation, les observations microscopiques de surface, réalisées sur les phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  montrent clairement la présence d'une couche de nanoparticules de cuivre, ce qui est confirmé avec l'analyse par diffraction des rayons X. Ces nanoparticules de cuivre sont plus petites dans le cas de la phase  $Al_7Cu_2Fe$  (15 à 20 nm) que dans la phase  $Al_2CuMg$  (25 à 50 nm) (Figures 113a et 113b). Les analyses EDS réalisées après polarisation permettent de détecter des quantités non négligeables d'oxygène et d'aluminium, ce qui suppose la présence d'oxyhydroxyde d'aluminium par endroit à l'intérieur de la couche de nanoparticules de cuivre.

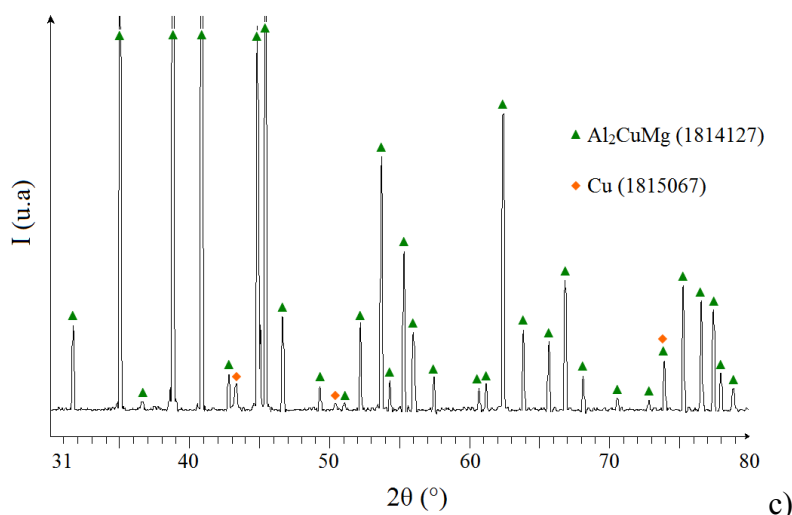


a)



b)





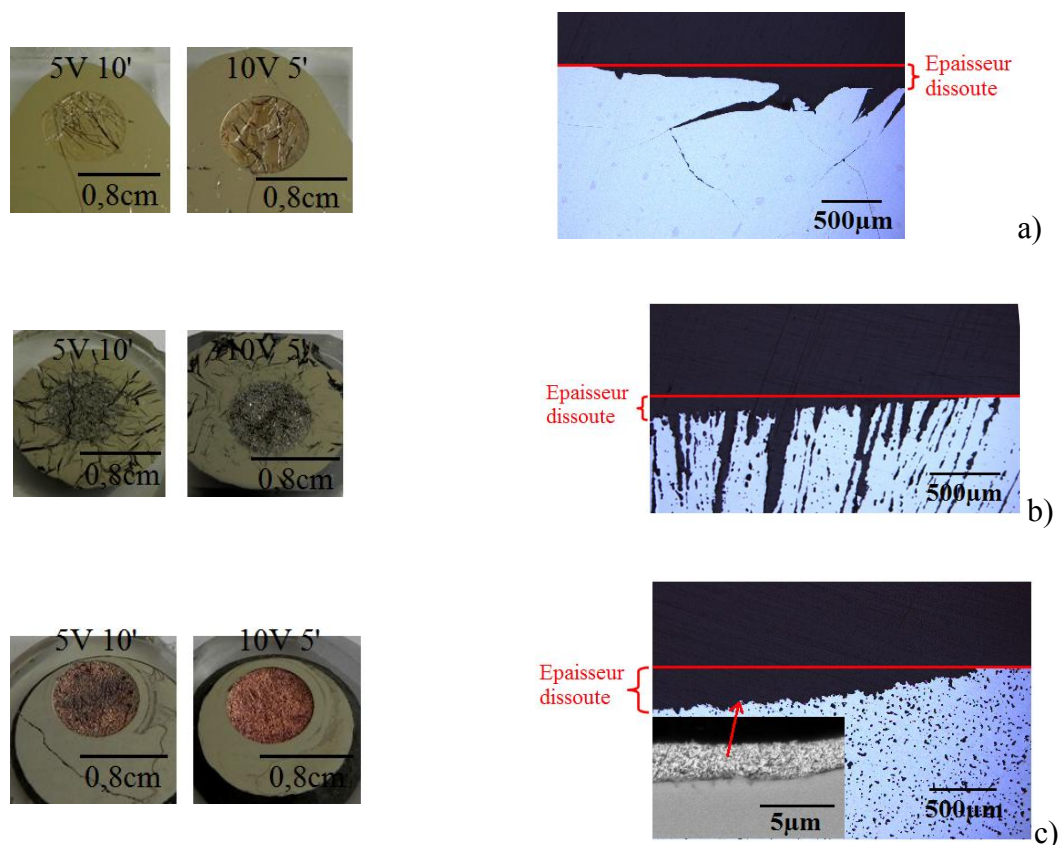
**Figure 113 : Observations MEB de surface après polarisation des phases  $Al_7Cu_2Fe$  (a) et  $Al_2CuMg$  (b) à 0,45 V/ECS dans  $H_2SO_4$  200 g/l pendant 30 minutes et analyse par diffraction des rayons X de la phase  $Al_2CuMg$  après traitement (c)**

Concernant la phase  $Al_2Cu$ , les analyses microscopiques (MEB-EDS) de surface après polarisation sur le palier de passivation ne montrent aucun enrichissement en cuivre et oxygène. Cependant, il est possible qu'un film mince, compact et nanométrique de cuivre se soit formé en surface, comme cela a été analysé par XPS après immersion au potentiel libre dans le chapitre 4.

Le comportement à haut potentiel des phases montre une cinétique de dissolution élevée en milieu acide sulfurique (Figure 114).

Pour la phase  $Al_2CuMg$ , la dissolution importante de la phase s'accompagne d'un phénomène de « de-alloying », comme on peut l'observer sur la Figure 114c.

Il est à noter que les analyses EDS des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  après polarisation à 5 ou 10 V montrent également que le taux d'oxygène mesuré n'est pas négligeable (>15%at) si bien que la formation d'une fine couche d'oxyhydroxyde d'aluminium est probable en surface.



**Figure 114 : Observations optiques de surface après polarisation à 5 et 10 V des phases Al<sub>2</sub>Cu (a), Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (b) et Al<sub>2</sub>CuMg (c) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l et observations MEB/optique en coupe de ces phases à 10V 5min**

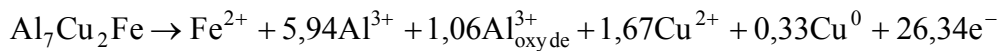
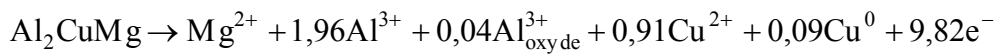
Les mesures de perte de masse et le dosage par spectrométrie d'émission atomique de l'électrolyte après polarisation à 5 V pendant 10 minutes dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l ont permis de calculer les rapports molaires de dissolution et de calculer les coefficients stœchiométriques des réactions de dissolution anodiques des phases (Tableau 29).

	$\frac{n_{Al\text{ diss}}}{n_{Cu\text{ diss}}}$	$\frac{n_{Al\text{ diss}}}{n_{Mg\text{ diss}}}$	$\frac{n_{Al\text{ diss}}}{n_{Fe\text{ diss}}}$	$\frac{n_{Cu\text{ diss}}}{n_{Mg\text{ diss}}}$	$\frac{n_{Cu\text{ diss}}}{n_{Fe\text{ diss}}}$
Al <sub>2</sub> Cu	2,11				
Al <sub>2</sub> CuMg	2,16	1,96	-	0,91	-
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	3,54	-	5,94	-	1,68

**Tableau 29 : Rapport molaire  $\frac{n_{i\text{ diss}}}{n_{i'\text{ diss}}}$  pour les différentes phases intermétalliques après polarisation à 5V pendant 10min dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Les rapports molaires indiquent un déficit de cuivre dissous quelle que soit la phase polarisée. Pour Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe à haut potentiel, un enrichissement en cuivre à l'extrême surface de quelques nanomètres est probable, comme cela a été observé au potentiel de corrosion pour Al<sub>2</sub>Cu.

Pour les trois phases polarisées à 5V, on aboutit alors aux stœchiométries d'oxydation suivantes (pour les phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg, nous avons considéré respectivement la dissolution totale du fer et du magnésium, conformément aux analyses de surface):



Pour la phase Al<sub>2</sub>CuMg, l'enrichissement en cuivre augmente avec le potentiel et le coefficient stœchiométrique de Cu<sup>0</sup> peut augmenter jusqu'à environ 0,25 lors de polarisation à 10 V. Ces résultats sont confirmés par les observations de surface après polarisation (Figure 114).

En considérant le nombre de moles d'électrons échangés lors des différentes réactions de dissolution déterminées précédemment, les rendements faradiques de dissolution et d'oxydation de l'eau ont été évalués à partir de la perte de masse Δ<sub>m</sub> et de la charge

d'oxydation mesurée,  $Q = \int_0^t i \cdot dt$ , à 5V.

Le rendement d'oxydation de l'eau η<sub>oxyd eau</sub> est obtenu en soustrayant le rendement de dissolution :

$$\eta_{\text{oxydation eau}} = 100 - \eta_{\text{diss}}$$

Le Tableau 30 montre que l'anodisation de ces phases en milieu acide sulfurique est accompagnée d'un très fort dégagement d'oxygène (avec une surface active de 0,5 cm<sup>2</sup>).

Phase	Polarisation	n <sub>e- éch</sub>	η <sub>diss</sub> (%)	η <sub>oxyd eau</sub> (%)
Al <sub>2</sub> Cu	5V 10'	7,90	45	55
Al <sub>2</sub> CuMg		9,82	60	40
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe		26,34	30	70

**Tableau 30 : Détermination du rendement faradique de dissolution et d'oxydation de l'eau à partir de la perte de masse Δm des phases Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>2</sub>CuMg et Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe après polarisation à 5 V pendant 10 min dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Ainsi, nous pouvons clairement constater que la présence de fer catalyse nettement la réaction d'oxydation de l'eau sur la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Inversement, pour la phase Al<sub>2</sub>CuMg, la présence de magnésium est probablement à l'origine de la vitesse de dissolution de la phase.

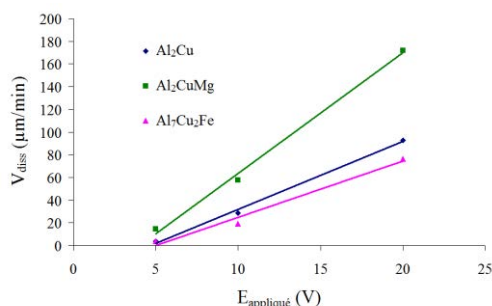
### **Bilan :**

Les mesures électrochimiques ont montré que les phases intermétalliques riches en cuivre pouvaient soutenir des cinétiques de dissolution élevée. A partir des mesures de perte de masse, il est possible d'estimer la vitesse de dissolution des différentes phases sous polarisation avec la relation :

$$V_{\text{diss}} = \frac{\Delta_{\text{m diss}}}{S \times \rho \times t}$$

Par ailleurs, la cinétique d'enrichissement en cuivre a également pu être estimée à partir des quantités dissoutes déterminées par AESEC, en considérant dans le cas de la phase Al<sub>2</sub>Cu la dissolution totale de l'aluminium. Pour les phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg, les calculs ont été réalisés en supposant la dissolution totale du fer et du magnésium.

Ainsi, la Figure 115 montre que la cinétique de dissolution des phases intermétalliques évolue linéairement pour des tensions appliquées comprises entre 5 et 20 V, en accord avec les courbes de polarisation de la Figure 112.



	V <sub>diss</sub> (µm/min)			V <sub>enrichiss Cu</sub> (µm/min)	
	5V	10V	20V	5V	10V
Al <sub>2</sub> Cu	4	29	93	0,05	0,6
Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	4	19	76	0,10	0,4
Al <sub>2</sub> CuMg	15	57	172	0,13	2,7

**Figure 115 : Evolution de la cinétique de dissolution (V<sub>diss</sub>) et d'enrichissement en cuivre (V<sub>enrichiss Cu</sub>) des phases Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>2</sub>CuMg et Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe en fonction de la tension appliquée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Le taux d'enrichissement\* en cuivre par rapport à l'épaisseur totale dissoute de la phase est généralement compris entre 1 et 2,5 %, excepté pour la phase  $Al_2CuMg$  où celui-ci peut atteindre des valeurs comprises entre 5 et 10 % pour des tensions supérieures à 10 V. Par conséquent, si on considère que les cinétiques de dissolution et d'enrichissement en cuivre des phases « massives »  $Al_2Cu$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  sont comparables à celles des particules dans les alliages 2214 et 7050, dont le diamètre moyen est compris entre 5 et 10  $\mu m$ , l'épaisseur de cuivre restante serait comprise entre 50 et 250 nm pour  $Al_2Cu$  et  $Al_7Cu_2Fe$  et jusqu'à 1  $\mu m$  pour la phase  $Al_2CuMg$ . Cependant, comme ces phases favorisent l'oxydation de l'eau à des cinétiques élevées, le fort dégagement gazeux qui se produit à leur surface à fort potentiel permet d'éliminer une partie du cuivre résiduel lors de l'anodisation. C'est d'ailleurs, la raison pour laquelle les boues résiduelles dans les bains d'anodisation industriels sont souvent riches en cuivre métallique.

Pour des potentiels plus faibles (inférieur à 1 V), le dégagement gazeux est moins important si bien que l'enrichissement en cuivre, sous forme de nanoparticules, a pu être observé dans le cas des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  par microscopie (Figures 113a et 113b).

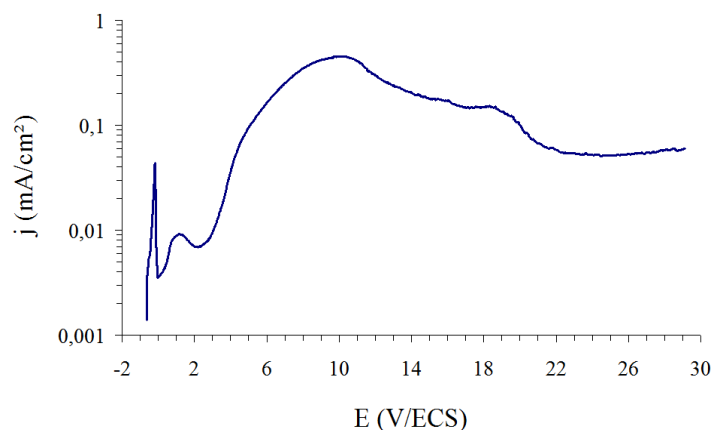
En définitive, lors de l'anodisation (potentiel supérieur à 10 V), la forte activité faradique des phases riches en cuivre perturbera la croissance de la couche d'oxyde et entraînera localement la formation de défauts majeurs ou de nanoparticules de cuivre métallique en lieu et place de la particule dissoute, qui constitueront des sites préférentiels d'attaque localisée.

## 1.2) Cas de la phase $AlCuFeMnSi$

Le comportement de la phase  $AlCuFeMnSi$  sous polarisation dans l'acide sulfurique a été évalué, dans un premier temps à l'aide de la courbe intensité-potentiel de 0 à 30 V (Figure 116).

---

\* Le taux d'enrichissement en cuivre métallique est déterminé à partir du rapport  $\frac{e_{Cu^0}}{e_{tot\ diss}}$ . L'épaisseur de cuivre métallique restante pour chacune des phases est calculée à partir de la quantité de cuivre non dissoute lors de la polarisation par rapport à la quantité de cuivre dissoute attendue dans le cas d'une dissolution totale.



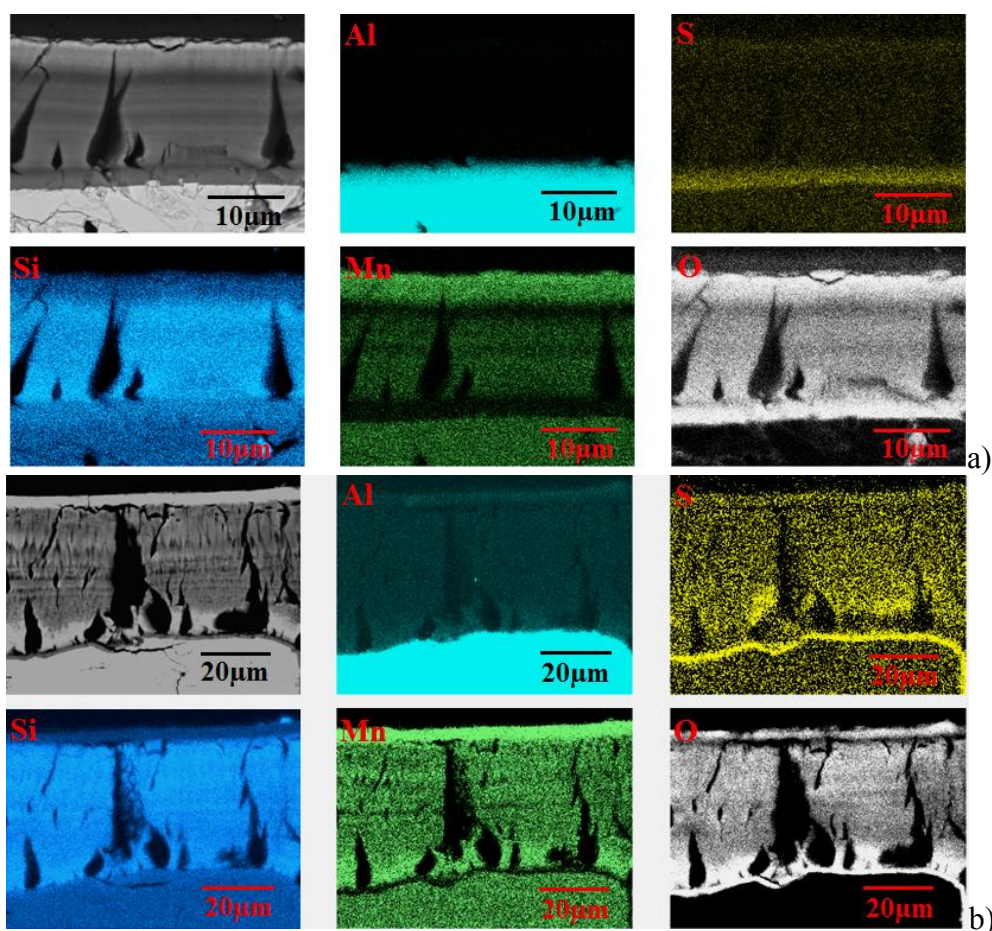
**Figure 116 : Courbes de polarisation 0-30 V de la phase AlCuFeMnSi après 10 secondes d'immersion en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

Après une augmentation rapide du courant avec le potentiel, la densité de courant anodique diminue une première fois à partir de 0 V/ECS constituant un premier domaine de passivation de 0 à 3 V/ECS. Puis la densité de courant augmente très rapidement jusqu'à environ 10 V/ECS.

A partir de ce potentiel, le courant diminue de nouveau pour atteindre un pseudo palier de densité de courant compris entre 60 et 80 mA/cm<sup>2</sup>. Cette évolution du courant en fonction du potentiel suggère la formation d'un film suffisamment épais pour réduire l'activité anodique de l'électrode au-delà de 15 V.

Effectivement, l'oxydation potentiostatique à 5, 10 et 20 V de cette phase dans l'acide sulfurique entraîne la formation de couches d'oxyde épaisses. En fonction du potentiel, les couches formées sont similaires et diffèrent seulement par leur épaisseur (Figure 117) :

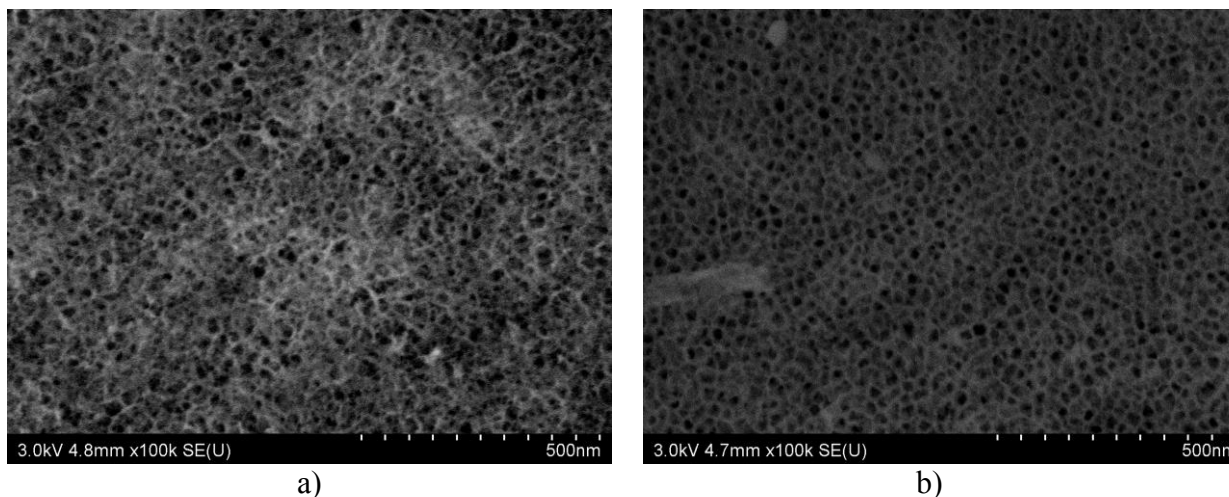
- Une première couche interne assez fine de 1 à 2  $\mu m$  au contact du métal riche en aluminium, oxygène et soufre,
- Une couche intermédiaire, constituant la majorité de l'épaisseur, très poreuse, et très riche en silicium, oxygène, manganèse et aluminium en plus faible concentration,
- Une couche de surface, constituée presque exclusivement de manganèse et oxygène.



**Figure 117 : Cartographies X en section de la phase AlCuFeMnSi après polarisation à 10 V (a) et 20 V (b) pendant 5 minutes en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

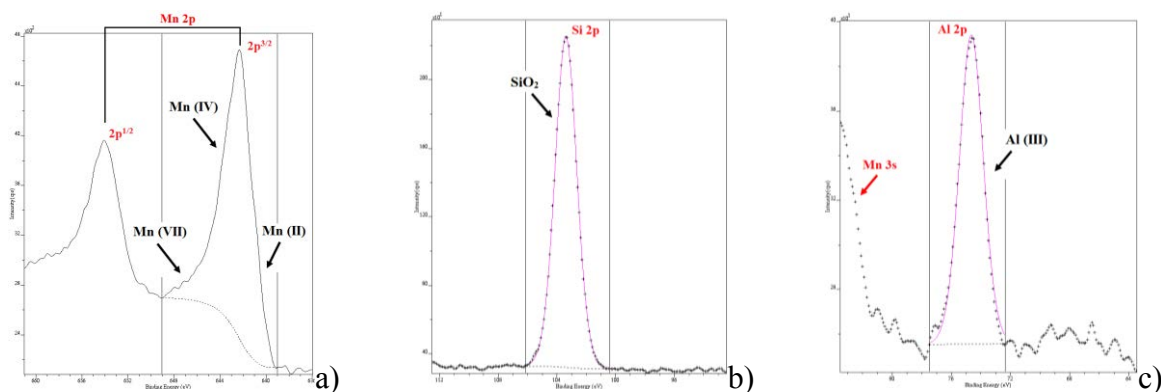
Il est tout à fait envisageable de considérer la couche interne comme un oxyhydroxyde d'aluminium riche en sulfate, la couche intermédiaire comme de la silice enrichie en manganèse, et la couche de surface comme un oxyde de manganèse de type  $MnO_2$ , puisque les couches sont marron foncées. Celle-ci est constituée d'une structure poreuse organisée de type « nid d'abeilles » comme le montre la Figure 118. Il est à noter que ces couches ont un caractère amorphe très prononcé et ne montre aucun pic de diffraction.

Lorsque le potentiel appliqué est faible, la dissolution chimique de l'oxyde prime sur la formation des oxydes si bien que les couches formées sont plus fines, moins organisées et parsemées de défauts majeurs (décrochement, trous,...).



**Figure 118 : Observations MEB de surface de la phase AlCuFeMnSi après polarisation à 10 V 5 min (a) et 20 V 5 min (b) en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l**

L'analyse par XPS réalisée sur des poudres d'oxydes permet d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation des éléments et notamment le manganèse. En effet, l'analyse de la raie  $2p^{3/2}$  du manganèse (Figure 119a) montre que cet élément est présent uniquement sous une forme oxydée et trois degrés d'oxydation peuvent être différenciés : +II (18 %), +IV (67 %) et +VII (15 %). Ces teneurs varient légèrement à 20 V avec 21 % (+II), 67 % (+IV) et 12 % (+VII). La présence de Mn (IV) sous forme de  $MnO_2$  et Mn (VII) explique la coloration marron foncée des couches. Par ailleurs, la raie 2p de l'aluminium à 74,7 eV témoigne de la présence d'aluminium oxydé probablement sous la forme d'alumine hydratée de composition similaire à celle formée lors de l'anodisation des alliages. La position de la raie 2p du silicium indique clairement la présence de  $SiO_2$  dans la couche formée. Quel que soit le potentiel de formation des couches (5, 10 ou 20 V), les spectres XPS des couches formées sont similaires.



**Figure 119 : Spectres XPS haute résolution sur poudre de la phase AlCuFeMnSi après polarisation à 10 V 5 min dans  $H_2SO_4$  200 g/l du manganèse 2p (a), du silicium 2p (b) et de l'aluminium 2p (c)**



A haut potentiel, le fer et le cuivre ne sont pas présents dans ces couches d'oxydes. Ces deux éléments n'ont pas été détectés par spectroscopie EDS ni par XPS sur les poudres grattées. Il est probable que le fer ait été dissous à ces potentiels et que les nanoparticules de cuivre aient été dispersées dans l'électrolyte.

### **Etude potentiostatique**

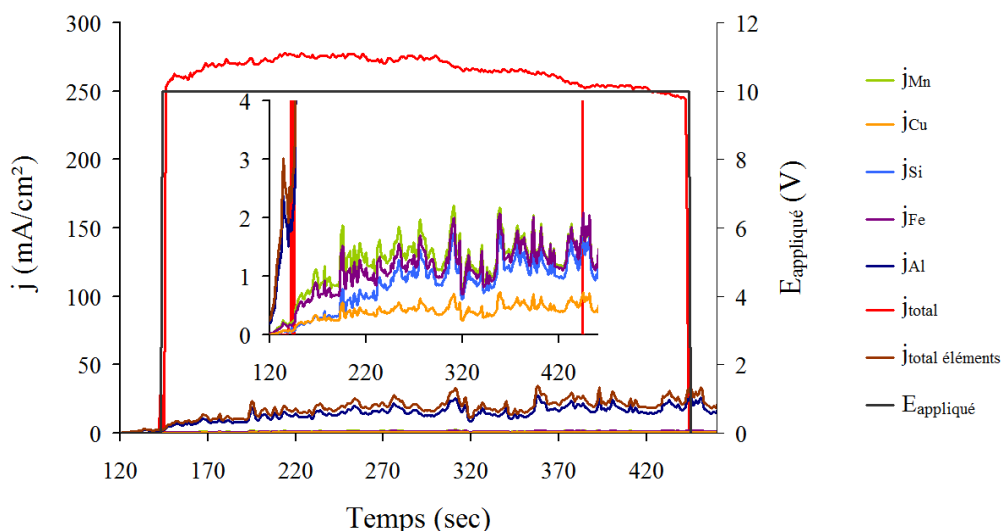
Afin d'évaluer le rendement faradique de chaque phénomène d'oxydation sur cette phase complexe, la dissolution instantanée des éléments de la phase AlCuFeMnSi sous potentiel à 10 V a été mesurée pendant 5 minutes par AESEC en collaboration avec le LPCS ENSCP. A partir de la concentration massique dissoute instantanée de l'élément, le courant faradique élémentaire propre  $j_i$  de dissolution est déterminé via la relation de Faraday (Figure 120).

De ce fait, la différence entre le courant total circulant dans le système, mesuré à l'aide d'un multimètre externe, et la somme des courants élémentaires  $\sum_t j_i$  permet de déterminer la part du courant responsable de la croissance de la couche et de l'oxydation de l'eau. Pour cela, le système poreux formé est supposé être formé de trois couches de compositions et épaisseurs suivantes (les épaisseurs ont été déterminées à partir des micrographies de la Figure 117) :

- $Al_2O_3$  à l'interface avec le substrat d'épaisseur 2,3 $\mu m$ ,
- $SiO_2$  d'épaisseur 13,3 $\mu m$ ,
- $MnO_2$  à l'interface avec l'électrolyte d'épaisseur 3,3 $\mu m$ .

A partir de ces hypothèses, le rendement faradique se décompose de la manière suivante à 10V :

- environ 40 % pour la croissance du système de couches poreuses (25 % pour la couche de  $SiO_2$ , 9 % pour la couche superficielle de  $MnO_2$  et 6,5 % pour la formation de la couche interne d' $Al_2O_3$ ),
- environ 10 % pour la dissolution des éléments dans l'électrolyte principalement le fer et l'aluminium,
- environ 50 % pour l'oxydation de l'eau en oxygène.

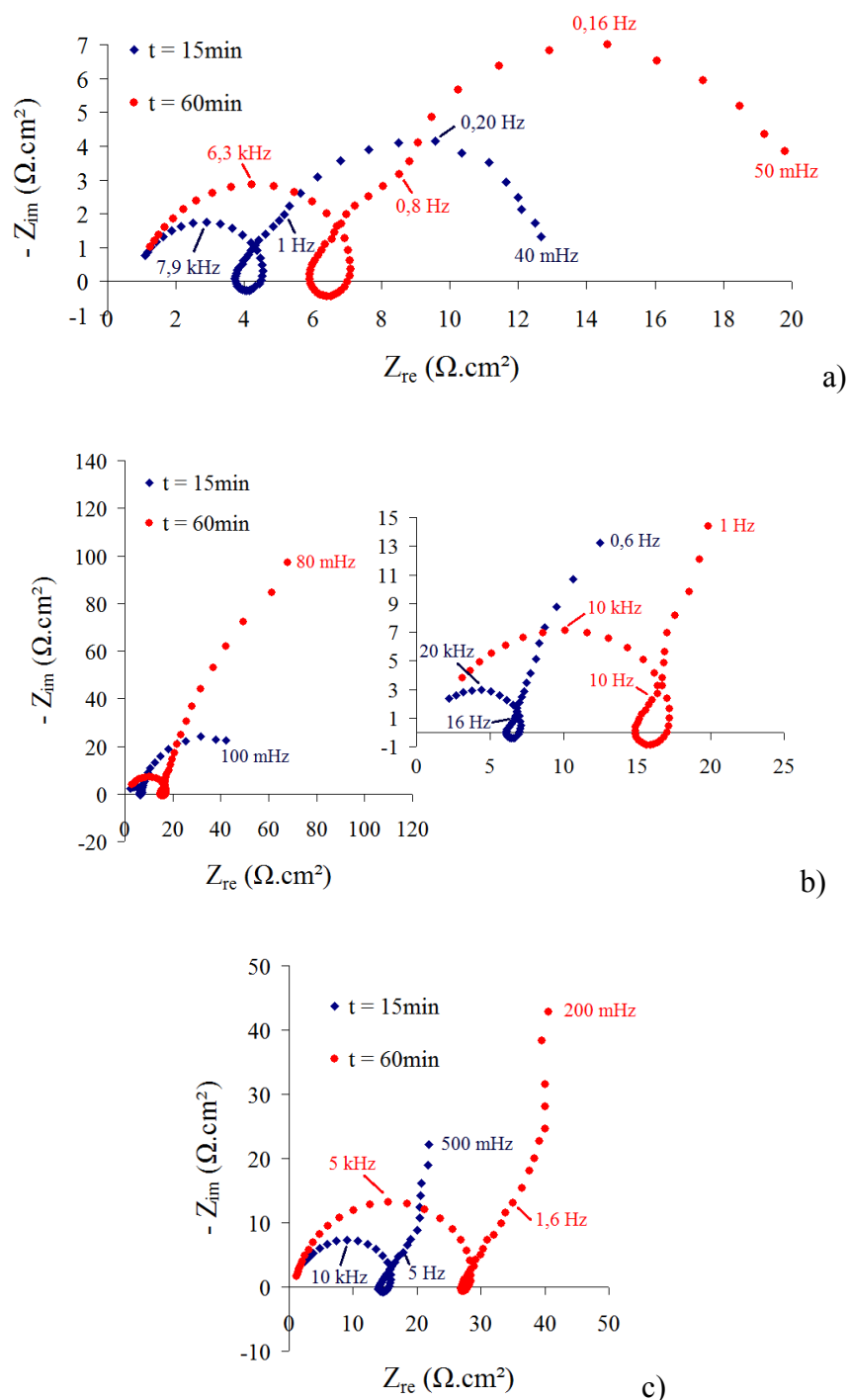


**Figure 120 : Evolution des courants élémentaires en fonction du temps de polarisation à 10 V de la phase AlCuFeMnSi dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Il est à noter que le rapport molaire  $\frac{Fe}{Cu}$  à l'issue des 5 minutes de polarisation est identique au rapport atomique de la phase AlCuFeMnSi ( $\frac{Fe}{Cu} \approx 2,8$ ). Ce résultat corrobore les analyses EDS et XPS et confirme la dissolution totale du fer et du cuivre de la phase à haut potentiel.

### **Etude EIS à haut potentiel**

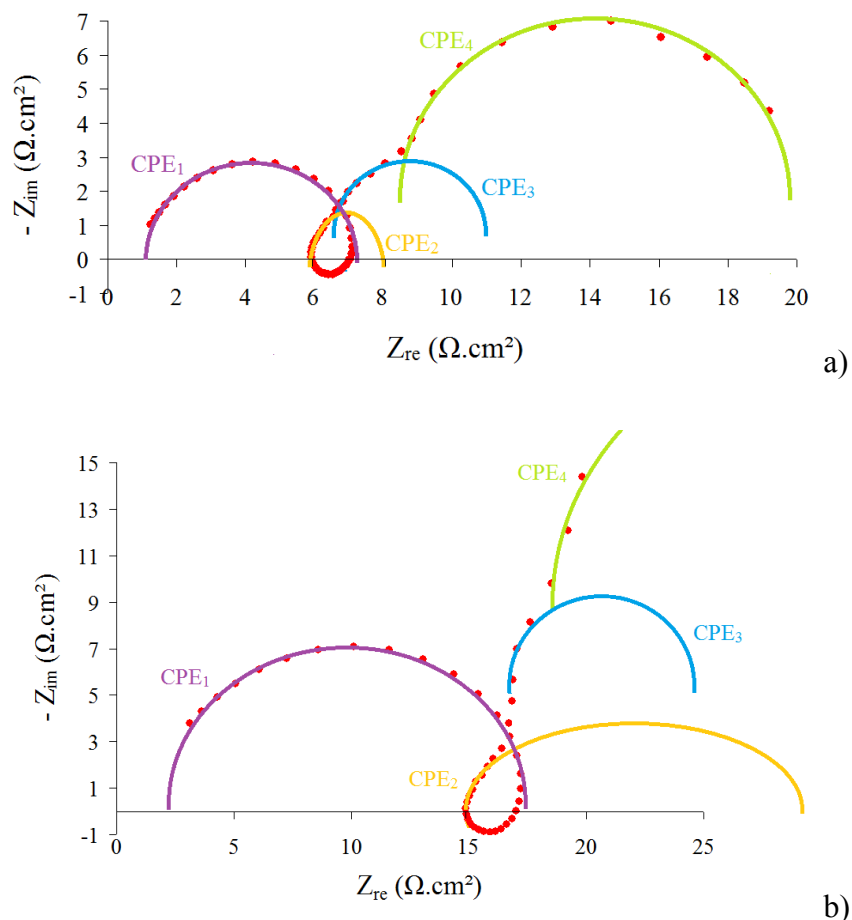
Pour essayer de comprendre les mécanismes de formation de cette couche protectrice, une étude par SIE a été réalisée à 5, 10 et 20V avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude 100 mV. Les spectres sont présentés dans le plan complexe de Nyquist après 15 et 60 minutes de polarisation (Figure 121).



**Figure 121 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance expérimentaux réalisés après 15 et 60 minutes de polarisation à 5, 10 et 20 V (a, b, c) de la phase AlCuFeMnSi dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Les spectres d'impédances réalisées à 5, 10 et 20 V sont similaires pour un domaine de fréquence comprise entre 5 Hz et 130 kHz. Pour les basses fréquences (en dessous de 5 Hz), les résultats obtenus à 20 V montrent clairement un comportement capacitif bloquant alors qu'à 5 et 10 V, les spectres d'impédance montrent une ou plusieurs boucles capacitives. Une

description des spectres plus précise peut être réalisée à partir de la Figure 122 qui permet de séparer les différentes constantes de temps.



**Figure 122 : Séparation des différentes constantes de temps des spectres réalisés après 60 minutes de polarisation à 5 et 10 V (a, b) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

A haute fréquence, la boucle capacitive caractérisée par CPE<sub>1</sub> (n proche de 1) est attribuable à la formation d'une couche barrière à l'interface avec le substrat métallique. En effet, la valeur de la capacité, de l'ordre du microFaraday par unité de surface, est inférieure aux valeurs attendues pour les phénomènes de double couche sur les métaux, généralement comprise entre 10 et 50 μF/cm<sup>2</sup>. De ce fait, il est possible d'attribuer cette constante de temps à la formation d'un film mince barrière de quelques nanomètres d'épaisseur à l'interface avec l'électrolyte. En considérant un film compact et homogène d'alumine, l'épaisseur de ce film barrière, déterminé à partir de la relation  $\frac{C}{S} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon^0}{d}$ , serait comprise entre 1 et 10 nm quelle que soit la tension appliquée. Ce film barrière est sans doute localisé dans la couche au contact du métal

de 1 à 2 µm riche en aluminium, oxygène et soufre observée par analyse de surface (Figures 117 et 119).

L'interprétation de la boucle inductive à moyenne fréquence est plus difficile. Dans le cas de métaux, les phénomènes inductifs sont souvent attribués aux phénomènes d'adsorption/désorption [1,2]. Néanmoins, en s'appuyant sur les travaux de Chen et de ses collaborateurs, l'apparition d'un phénomène inductif pourrait également être possible dans le cas de l'association d'un phénomène électrochimique, et d'un phénomène chimique : cela peut être le cas d'un phénomène de croissance d'un oxyde associé à sa dissolution dans l'électrolyte [3].

D'ailleurs, un phénomène inductif comparable est observable sur les alliages d'aluminium sous polarisation dans l'acide sulfurique. Cependant, cette interprétation nécessite d'être confirmée.

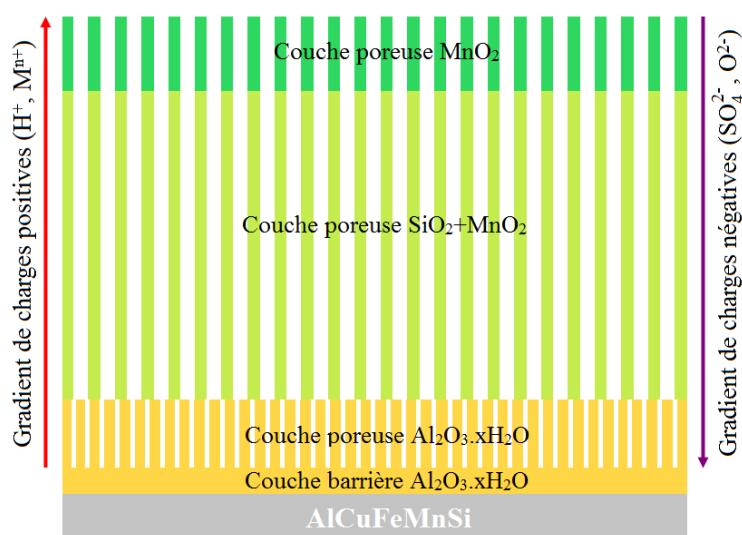
La constante de temps, caractérisée par CPE<sub>2</sub>, correspond probablement à des phénomènes de diffusion quelle que soit la tension appliquée. En effet, le coefficient  $n$  déterminé à partir du tracé du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence est compris entre 0,5 et 0,7. Il n'est pas surprenant de retrouver ce type de phénomène pour des fréquences relativement élevées (entre 1 et 10 Hz) puisque la polarisation de l'échantillon accélère la diffusion des espèces chargées sous le champ électrique induit. Ces phénomènes de diffusion correspondent probablement à la diffusion des espèces chargées (H<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) à travers la porosité des couches observées au MEB (Figure 118).

A 5 et 10 V, les deux boucles capacitives aux basses fréquences caractérisées par CPE<sub>3</sub> et CPE<sub>4</sub> peuvent être attribuées aux réseaux poreux ( $n$  proche de 1) constitués par les différentes couches observées sur les micrographies MEB en section (Figure 117). En effet, le champ électrique intense créé par la polarisation de l'échantillon à des potentiels élevés est susceptible d'entraîner une polarisation de la surface des pores. La valeur élevée des capacités associées à ces deux constantes de temps, comprises entre 10 et 100 mF par cm<sup>2</sup> d'électrode, laisse supposer une très grande quantité de charges, et est compatible avec la présence de ces charges en surface d'un réseau poreux de grande surface développée. Dans notre cas, comme la phase AlCuFeMnSi constitue l'anode, le champ électrique favorisera la migration des espèces chargées négativement de type SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> (produits par réduction de l'oxygène dissous) en fond de pores ainsi que la diffusion des charges positives portées par les éléments

dissous qui s'accumulent au sommet des pores. Le champ électrique crée donc un gradient de charges dans la structure poreuse.

A 20 V, le phénomène de diffusion se poursuit par le blocage de l'électrode (phénomène capacitif) qui traduit la difficulté pour les différents ions à atteindre le substrat métallique, lieu de croissance des couches d'oxyde. D'après les observations microscopiques à 10 et 20 V, le blocage de l'électrode serait lié à la formation d'un réseau poreux plus compact (avec des pores plus petits) et plus épais à haut potentiel, qui aurait pour conséquence le blocage du transport de matière à haut potentiel. Ce phénomène de blocage est également observé à haut potentiel par la diminution du courant anodique sur la courbe de polarisation (Figure 116).

En résumé, le degré d'organisation des différentes couches poreuses constituant les couches d'anodisation sur la phase AlCuFeMnSi dépend directement de la tension appliquée et modifie les spectres d'impédances mesurés à haut potentiel (Figure 123).

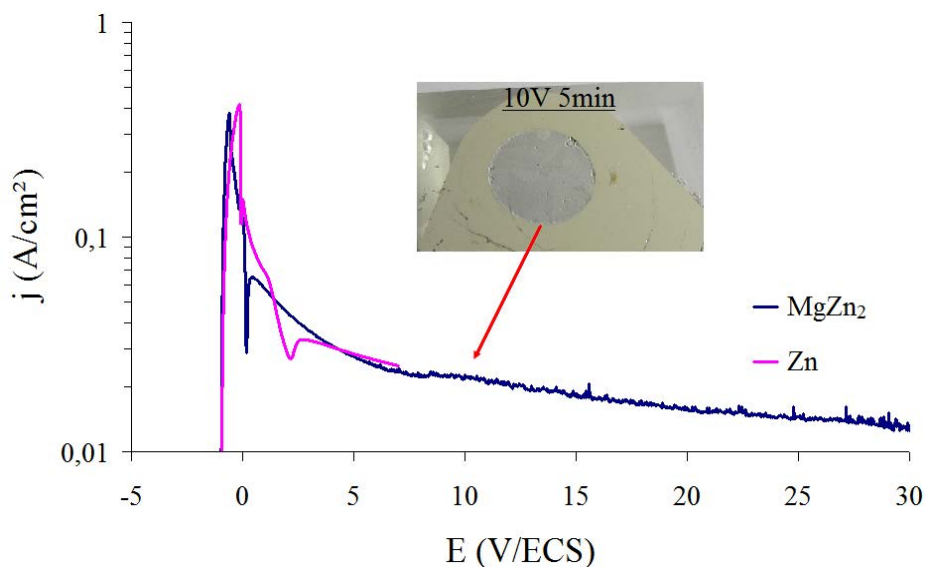


**Figure 123 : Mécanisme d'oxydation de la phase AlCuFeMnSi en milieu  $H_2SO_4$  200 g/l sous polarisation**

La cinétique d'oxydation de la phase (dissolution + formation oxyde), estimée à partir de la quantité molaire totale dissoute de fer (AESEC) est d'environ  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  à 5 V et de  $4 \mu\text{m}/\text{min}$  à 10 V. Ainsi lors de l'anodisation de l'alliage 2214, il est possible que la couche d'oxyde d'aluminium s'enrichisse localement en manganèse et en silicium. Néanmoins, comme la phase est également le siège d'une intense réaction d'oxydation de l'eau à fort potentiel, le dégagement gazeux de dioxygène sur des particules micrométriques provoquera le décrochement des couches riches en silicium et manganèse et conduira même dans la majorité des cas à la formation de trous importants dans la couche d'anodisation (chapitre III, section 2.1) en lieu et place de la particule.

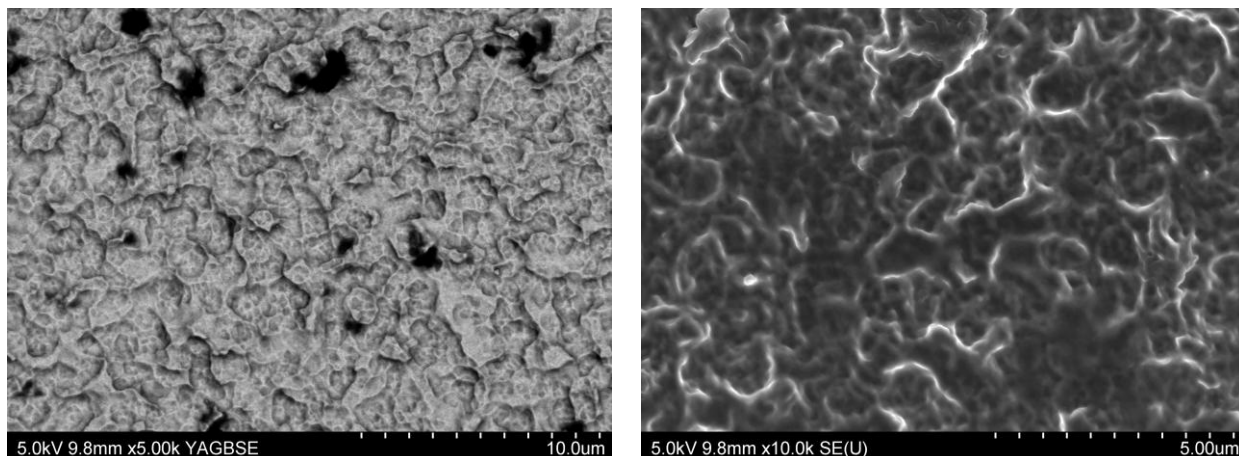
### 1.3) Cas de la phase $MgZn_2$

La courbe de polarisation réalisée à partir du potentiel libre jusqu'à 30 V à 20 mV/sec après quelques secondes d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l montre un pallier de passivation à partir de 0V/ECS. Il est à noter que ce comportement est similaire à celui du zinc pur polarisé progressivement dans les mêmes conditions suggérant la formation d'une couche d'oxyde protectrice.



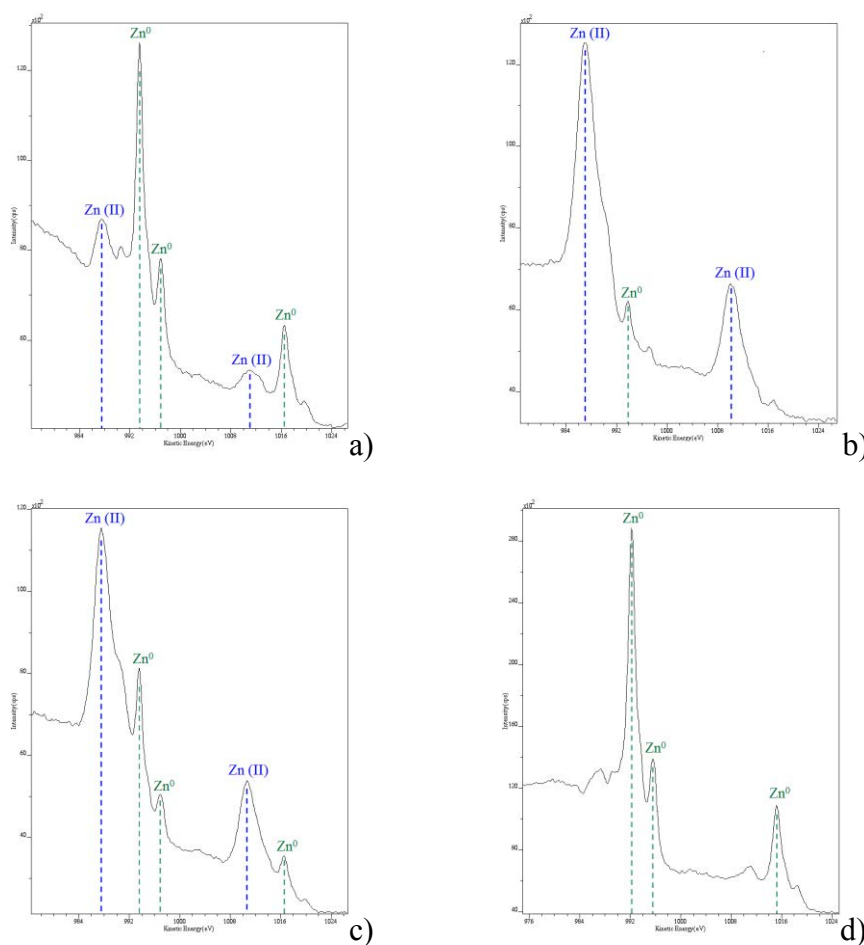
**Figure 124 : Courbe de polarisation de la phase  $MgZn_2$  0-30 V après quelques secondes d'immersion dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Les micrographies MEB de surface obtenues à partir des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires montrent une rugosité importante. Ces observations sont typiques d'une figure de dissolution.



**Figure 125 : Observations MEB de surface en BSE et SE de la phase  $MgZn_2$  après 15 minutes de polarisation à 10 V dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

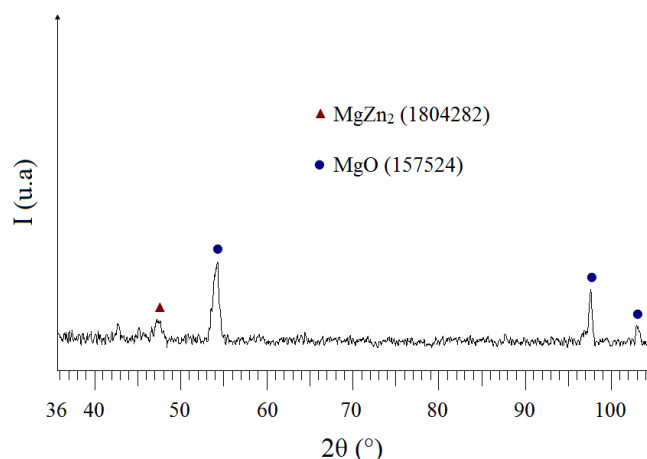
Néanmoins, l'analyse XPS comparée de la phase polie et la phase polarisée 10 V pendant 1h suppose la formation d'un film superficiel riche en Zn(II). En effet, avant traitement, la position du pic Auger vers 993,5 eV montre que la majeure partie du zinc est au degré 0 (Figure 126a) alors qu'après polarisation, le zinc est majoritairement sous forme oxydé (pic Auger à 987 eV sur la Figure 126b). En revanche, la position du pic photoélectrique à 50 eV correspondant à l'orbitale 2p du magnésium ne permet pas de déterminer avec certitude son degré d'oxydation. Cependant, si on considère que le magnésium détecté par XPS est exclusivement au degré d'oxydation +II, le rapport molaire  $\frac{Zn}{Mg}$ , d'environ 0.5, diffère considérablement du rapport atomique de la phase ( $\frac{Zn}{Mg} = 2$ ) et suggère la formation d'un film superficiel mixte (O, Mg et Zn). Le bombardement ionique de la surface de la phase  $MgZn_2$  oxydée fait rapidement apparaître une composante métallique pour le zinc (Figure 126c) et permet d'atteindre le substrat (rapport) après 5 minutes de bombardement.



**Figure 126 : Analyse XPS de la phase  $MgZn_2$  avant (a) et après (b) polarisation à 10 V pendant 15 min dans  $H_2SO_4$  200 g/l puis après bombardement par un faisceau d'ions Argon de la surface pendant 1 min (c) et 5 min (d) via la transition électronique LMM du zinc (électrons Auger)**



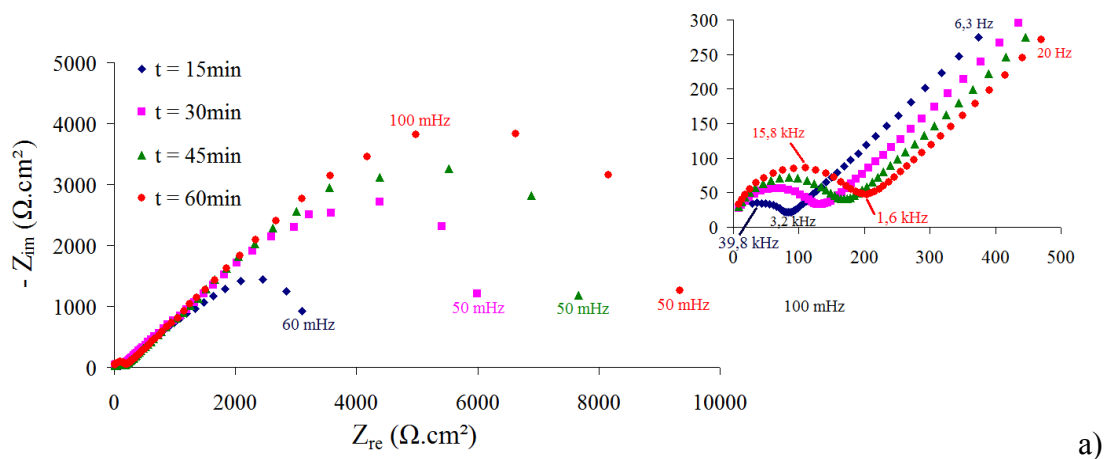
De plus, l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 127) en incidence rasante permet d'identifier clairement une structure cubique comparable à celle de MgO [4].



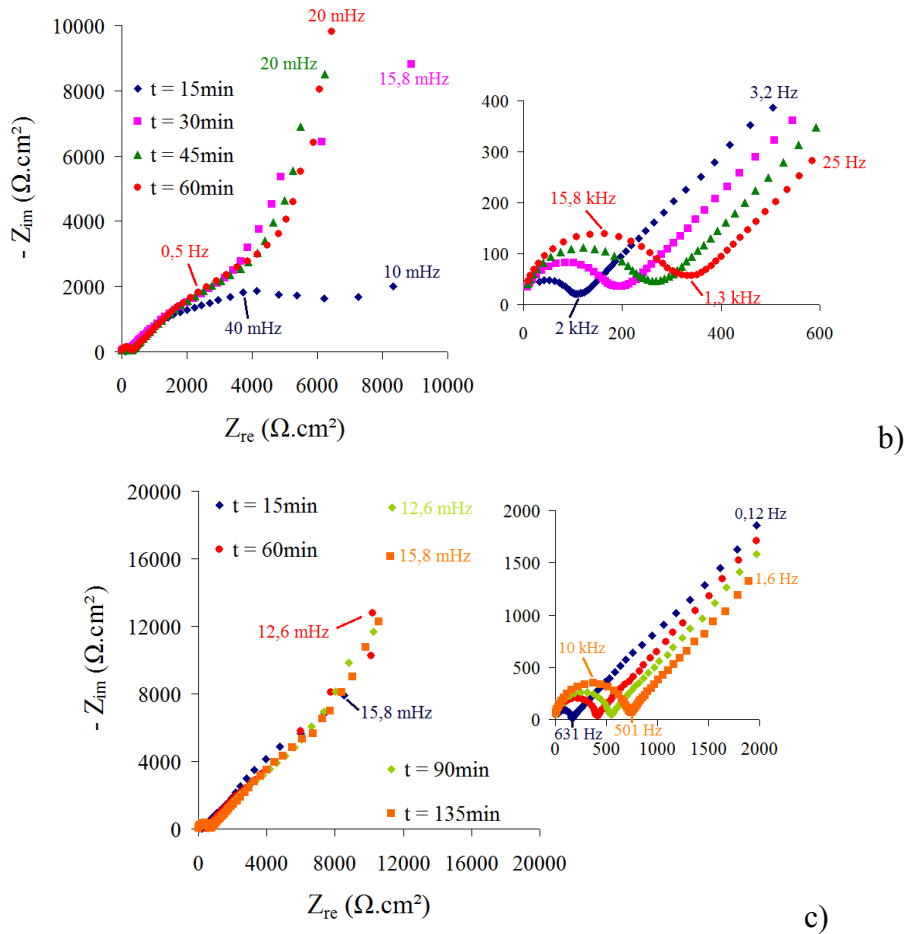
**Figure 127 : Analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante ( $K_{\alpha}$  du cobalt) de la phase  $MgZn_2$  après polarisation à 10 V pendant 1 heure dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

Par conséquent, ces analyses de surface de la phase après polarisation à 10V permettent de faire l'hypothèse d'un film mince de composition  $Mg_xZn_{1-x}O$  (avec  $x > 0,3$  à  $0,4$ ) de structure cubique identique à MgO. En effet, malgré des structures cristallines très différentes entre MgO (NaCl, cubique) et ZnO (ZnS, hexagonale) et des solubilités respectives à l'équilibre très faible, il a été montré, notamment par des techniques de dépôts en phase vapeur (PVD), la possibilité de former des films métastables d'oxyde mixte de type  $Mg_xZn_{1-x}O$ , [5,6].

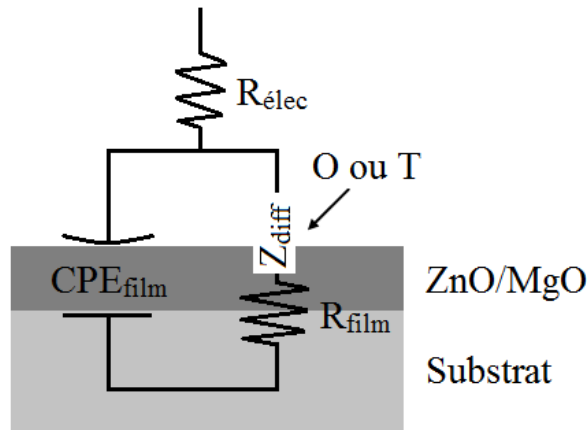
Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées à 5, 10 et 20 V avec une perturbation sinusoïdale de 200 mV permettent de préciser le mécanisme de formation de cette fine couche d'oxyde. Les résultats sont présentés dans la représentation de Nyquist après 15 et 60 minutes de polarisation dans  $H_2SO_4$  200 g/l.



a)



**Figure 128 : Représentation de Nyquist des spectres d'impédance expérimentaux réalisés après différents temps de polarisation à 5, 10 et 20 V (a, b, c) de la phase  $MgZn_2$  dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

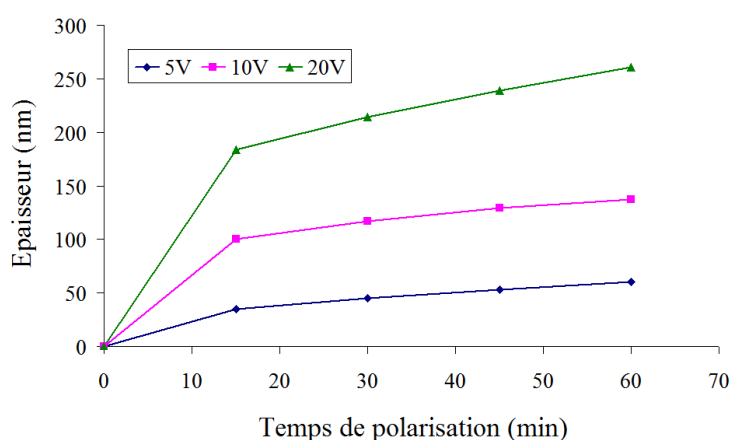


**Figure 129 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le mécanisme de formation de l'oxyde superficiel lors de la polarisation de la phase  $MgZn_2$  dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

De  $10^5$  à 500 Hz environ, les spectres d'impédance sont similaires quelle que soit la tension appliquée et montrent une boucle capacitive dont la fréquence caractéristique est comprise entre 15 et 40 kHz. La capacité associée à cette constante de temps, déterminée à partir des

relations  $\tau = RC$  et  $\tau = \frac{1}{2 \times \pi \times f_c}$ , est comprise entre 10<sup>-8</sup> et 10<sup>-7</sup> F/cm<sup>2</sup> et est caractéristique

de la formation d'un film compact, comme le montre les observations et analyses de surface (Figures 125, 126 et 127). L'évolution de la capacité du film avec le temps permet de déterminer la cinétique de croissance du film d'oxyde en considérant un film compact et homogène. Ainsi, l'épaisseur du film n'évolue pas linéairement en fonction du temps de polarisation (Figure 130), notamment à 10 et 20 V, traduisant la difficulté pour l'oxygène dissous à atteindre le substrat métallique, lieu de croissance de la couche. En réalité, l'épaisseur du film dépendra essentiellement de la tension appliquée renvoyant ainsi au comportement des métaux valves tels que le titane, le niobium ou encore le zirconium.



**Figure 130 : Evolution de l'épaisseur du film superficiel de Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O en fonction de la tension et du temps de polarisation de la phase MgZn<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

En dessous de 500 Hz, le spectre d'impédance à basse fréquence peut être attribué à la diffusion des ions O<sup>2-</sup> dans le film, analysé en spectroscopie XPS. En effet, entre 500 Hz et 0,02 Hz, la partie linéaire orientée à 45° dans la représentation de Nyquist est très proche de l'impédance de Warburg représentant le phénomène de diffusion dit infini. Dans cette gamme de fréquence, le temps pour les ions O<sup>2-</sup> de diffuser à travers le film d'oxyde est plus long que la période du signal alternatif de potentiel. Les ions O<sup>2-</sup> « ne voient pas » que le film a une épaisseur finie. Lorsque la période du signal alternatif augmente (à basse fréquence), deux comportements sont observés [7] :

- A bas potentiel (5 V), l'oxygène dissous est instantanément consommé à l'interface métal/oxyde pour former l'oxyde. Lors de la résolution des modèles théoriques de diffusion, cela correspond à un gradient de concentration nul en oxygène à l'interface métal/oxyde.

La résolution des équations de diffusion aboutit à une impédance de diffusion suivante :

$$Z_O(j\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \times \tanh[B\sqrt{j\omega}]$$

Cette impédance est symbolisée par la lettre O dans le logiciel Zsimpwin. A très basse fréquence, cette impédance de diffusion équivaut à un circuit RC en parallèle.

- A haut potentiel (20 V), l'oxygène dissous est bloqué à l'interface métal/oxyde sans doute en raison d'une épaisseur d'oxyde trop importante pour permettre leur transport. Le flux d'oxygène à travers l'interface métal/oxyde est donc nul, ce qui provoque un blocage de l'électrode. La résolution des équations aboutit à une impédance de diffusion suivante :

$$Z_T(j\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \times \operatorname{coth}[B\sqrt{j\omega}]$$

Cette impédance est symbolisée par la lettre T dans le logiciel Zsimpwin. A très basse fréquence, cette impédance de diffusion équivaut à un circuit RC en série.

A l'aide de ces hypothèses, la constante B a pu être évaluée par ajustement du spectre et le coefficient de diffusion apparent de l'oxygène dans la couche d'oxyde a été déterminé à partir

de la relation  $D_{O_2} = \left( \frac{e_{ZnO/MgO}}{B} \right)^2$ . Le Tableau 31 donne la valeur de ce coefficient après 60 minutes de polarisation à 5, 10 et 20 V.

	B <sup>2</sup> (sec)	D <sub>O<sub>2</sub></sub> (10 <sup>-11</sup> cm <sup>2</sup> /sec)
5V 60min	4,4	0,8
10V 60min	14,5	1,3
20V 60min	16,7	4,1

**Tableau 31 : Evolution de la constante B<sup>2</sup> et du coefficient de diffusion apparent de l'oxygène en fonction de la tension appliquée à la phase MgZn<sub>2</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Les valeurs du coefficient de diffusion correspondent bien à un phénomène de diffusion dans l'état solide, cependant ces valeurs sont considérablement élevées par rapport au coefficient de diffusion chimique de O<sup>2-</sup> dans MgO pur généralement admis à température ambiante, 10<sup>-25</sup> à 10<sup>-35</sup> cm<sup>2</sup>/sec [8,9] en raison :

- de l'activation électrostatique due au champ électrique générée par la polarisation à haut potentiel,
- et à la présence probable de nombreux défaut (concentration importante en zinc, joints de grain...) dans le film d'oxyde.

### **Bilan :**

La polarisation de la phase MgZn<sub>2</sub> à fort potentiel assure la formation d'une couche superficielle, relativement compacte de composition Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O. Cependant, la croissance de cette fine couche d'oxyde est accompagnée d'une forte vitesse de dissolution de la phase.

Ainsi, dans le cas de l'anodisation des alliages 7050, la présence des particules submicroniques de MgZn<sub>2</sub> dans la matrice d'aluminium aura un très faible effet sur la croissance de la couche anodisée dans la mesure où la cinétique de dissolution de la phase MgZn<sub>2</sub> est suffisamment élevée pour permettre de dissoudre rapidement les particules de l'alliage, dont le diamètre moyen est compris entre 1 et 200 nm. Les observations MEB de la couche d'oxyde formée après anodisation de l'alliage 7050, présentées dans le chapitre III, section 2.2 confirment la dissolution de la phase et la formation de défauts mineurs (trous) dans la couche.

## **2) Comportement des alliages 2214 et 7050 sous polarisation dans l'acide sulfurique : étude in-situ par spectro-électrochimie (AESEC)**

Afin de décrire le comportement des alliages globalement lors du procédé d'anodisation, les éléments dissous instantanément dans l'électrolyte lors de l'anodisation ont été analysés par AESEC en collaboration avec l'équipe de K. Ogle au LPCS de ChimieParisTech.

### **2.1) Cas de l'alliage 2214**

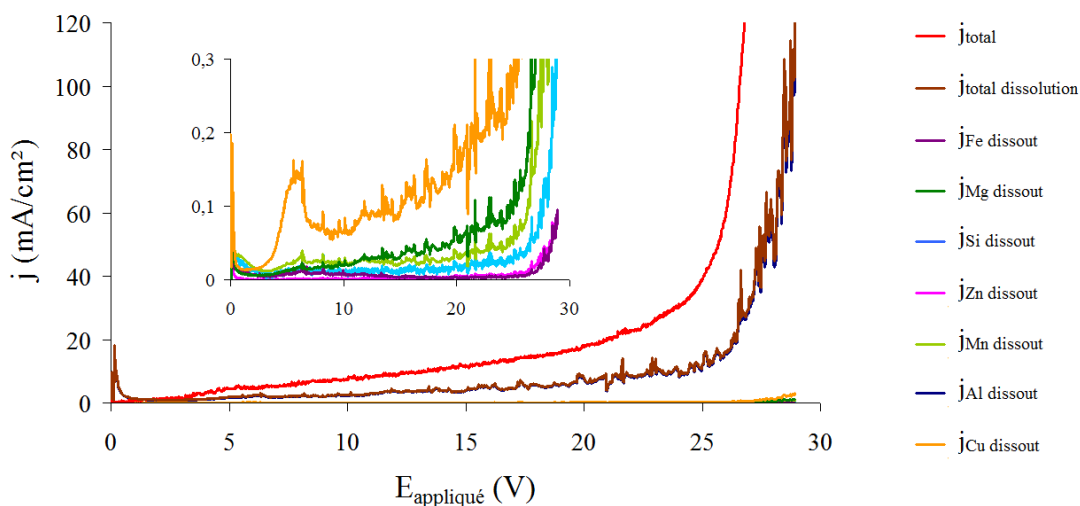
La Figure 131 montre l'évolution des courants élémentaires de dissolution (vitesse de dissolution) des principaux éléments constitutifs de l'alliage 2214 en fonction de la tension appliquée.

Les demi-équations d'oxydation suivantes sont considérées pour le calcul :



Ainsi, la plupart des éléments sont dissous lors de l'anodisation et leur vitesse de dissolution augmente généralement avec la tension appliquée de manière régulière jusqu'au phénomène de « burning » de l'alliage à partir de 26 à 27 V. Ce phénomène correspond à l'augmentation brutale des vitesses de dissolution de chaque élément ainsi que du courant anodique qui se traduit par une dissolution locale importante de la couche d'oxyde formée.

À partir de 4 à 5 V, la croissance de la couche d'oxyde d'aluminium est initiée lorsque la somme des courants élémentaires de dissolution (courbe brune) est inférieure au courant total (courbe rouge). Autour de 6 à 7 V, un pic de dissolution de tous les éléments, et en particulier du cuivre, est observé.



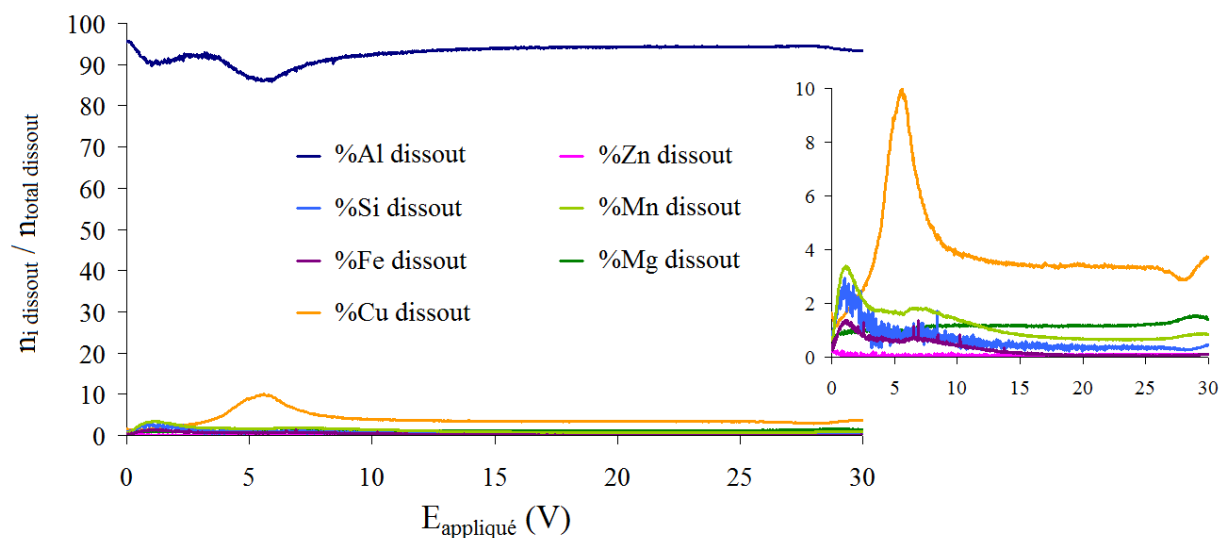
**Figure 131 : Evolution des courants élémentaires en fonction de la tension appliquée à l'alliage 2214 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

En traçant l'évolution du pourcentage dissous de chaque élément par rapport à la quantité

totale de métal dissoute en fonction de la tension appliquée ( $\%_{diss} = \frac{n_{i\ diss}}{n_{tot\ diss}} \times 100$  avec  $n_{i\ diss}$

représentant le nombre de mole instantané dissous de l'élément i en mole/l) sur la Figure 132,

il est intéressant de remarquer l'augmentation du pourcentage de cuivre dissout vers 6-7V associée à une diminution de la dissolution de l'aluminium, suggérant l'enrichissement superficielle de l'alliage en cuivre avant la formation de l'oxyde d'aluminium.

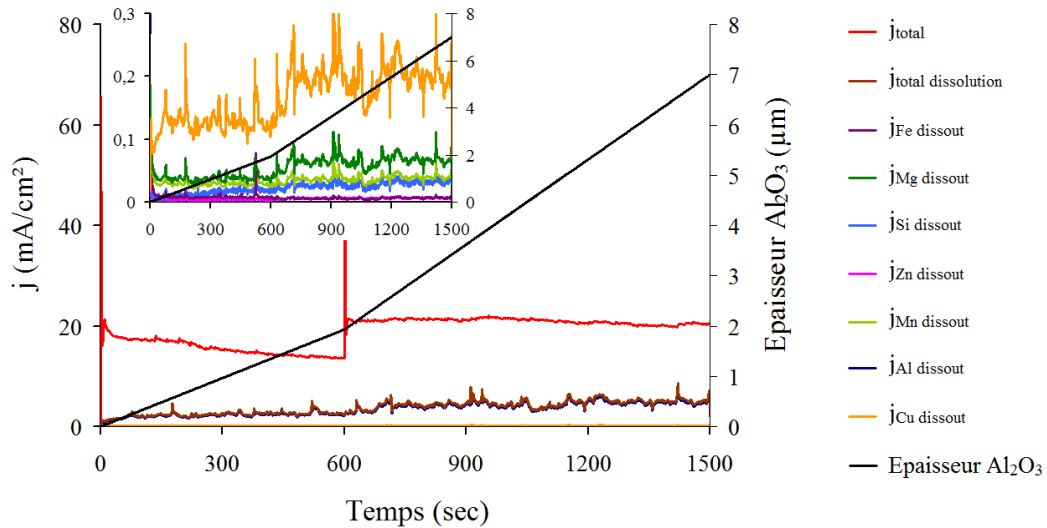


**Figure 132 : Evolution du pourcentage dissout d'un élément i par rapport à la quantité totale dissoute en fonction du potentiel appliqué à l'alliage 2214 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

On peut également remarquer qu'il y a une forte dissolution du manganèse, fer et silicium entre 0 et 3 V.

Enfin, cette représentation des résultats montre que la part liée à la dissolution de l'aluminium, contenu dans les différentes particules intermétalliques et dans la matrice de l'alliage, est considérablement supérieur à celles des autres éléments.

En conditions stationnaires de tension selon le cycle industriel d'anodisation de l'alliage 2214, la dissolution instantanée de chaque élément a également été suivie par AESEC. Le cycle industriel comporte deux paliers distincts de tension. Les résultats présentés sur la Figure 133, confirment que le courant total est supérieur à la somme des courants élémentaires de dissolution des principaux éléments constitutifs de l'alliage en raison de la formation d'une couche d'oxyde superficielle mais également de l'oxydation de l'eau.



**Figure 133 : Evolution des courants élémentaires au cours du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 2214 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

En supposant que la croissance de l'oxyde est linéaire pour une tension donnée et en connaissant les épaisseurs d'oxyde formées après 10 minutes à 15 V et après le cycle industriel, le rendement faradique global de dissolution des éléments a été évalué selon la relation :

$$\eta_{\text{diss}} = \frac{Q_{\text{diss}}}{Q_{\text{tot}}} \times 100 \approx 20\%$$

En considérant une épaisseur formée d'environ 2  $\mu\text{m}$  après le premier palier de potentiel et de 5  $\mu\text{m}$  après le premier second palier et une croissance linéaire de la couche anodisée, le rendement faradique global de croissance de l'oxyde (de type  $Al_2O_3$ ) est déterminé selon la relation :

$$\eta_{\text{oxyde}} = \frac{Q_{\text{oxyde}}}{Q_{\text{tot}}} \times 100 \approx 50\%$$

Enfin, le rendement faradique associé à l'oxydation de l'eau s'obtient par différence selon :

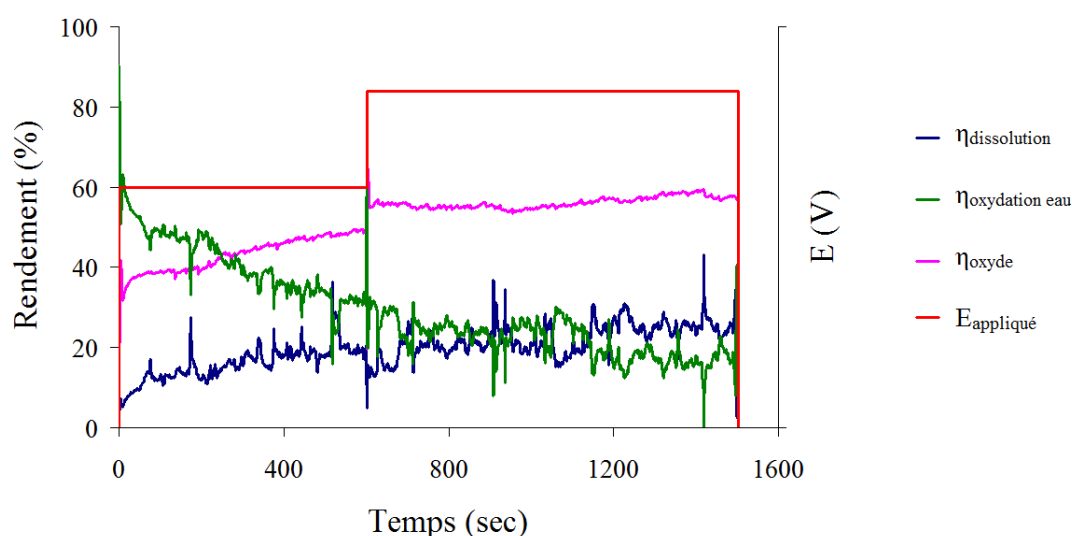
$$\eta_{\text{eau}}^{\text{oxydation}} = 100 - \eta_{\text{diss}} - \eta_{\text{oxyde}} = 30\%$$

Pour cet alliage, le rendement de formation de l'oxyde est légèrement plus faible que celui généralement observé pour l'aluminium pur de l'ordre de 60 à 70% lors du cycle industriel



d'anodisation. La présence d'éléments d'alliages comme le cuivre en surface, catalyse la réaction d'oxydation de l'eau et de ce fait diminue le rendement lié à la formation de l'oxyde.

Au cours de l'anodisation, il est intéressant de noter que le rendement instantané lié à la formation de l'oxyde augmente avec le temps de polarisation alors que le rendement instantané lié à l'oxydation de l'eau diminue (Figure 134). Ce phénomène peut s'expliquer à la fois par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde et la dissolution progressive des éléments d'alliages, qui tend à limiter l'influence des éléments comme le cuivre et le fer sur la réaction d'oxydation de l'eau.



**Figure 134 : Evolution des rendements instantanés de dissolution, d'oxydation de l'eau, de formation d'oxyde au cours du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 2214 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Globalement, à l'issue du cycle d'anodisation, les rapports molaires des éléments dissous dans l'électrolyte corroborent le comportement des phases intermétalliques à haut potentiel dans l'acide sulfurique.

	$\frac{n_{Al\ diss}}{n_{Cu\ diss}}$	$\frac{n_{Cu\ diss}}{n_{Fe\ diss}}$	$\frac{n_{Mg\ diss}}{n_{Fe\ diss}}$	$\frac{n_{Mn\ diss}}{n_{Fe\ diss}}$	$\frac{n_{Si\ diss}}{n_{Fe\ diss}}$
Rapport atomique dans l'alliage	48,7	23,3	7,30	5,32	8,42
Rapport atomique dans l'électrolyte après anodisation	13,8	22,4	7,40	4,68	3,08

**Tableau 32 : Rapports molaires de dissolution à l'issue du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 2214 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Ainsi, la dissolution quasi-totale du fer, du cuivre et du magnésium est confirmée puisque les rapports atomiques dissous  $n_{\text{Cu diss}}/n_{\text{Fe diss}}$  et  $n_{\text{Mg diss}}/n_{\text{Fe diss}}$  sont proches des rapports atomiques dans l'alliage. Par contre les rapports  $\frac{n_{\text{Mn diss}}}{n_{\text{Fe diss}}}$  et  $\frac{n_{\text{Si diss}}}{n_{\text{Fe diss}}}$  suggèrent un enrichissement surfacique en silicium et en manganèse. Ces différents rapports molaires peuvent être directement reliés au comportement des phases AlCuFeMnSi et Al<sub>2</sub>Cu. En effet, nous avons montré que la polarisation de la phase à cinq éléments entraîne la formation de couches d'oxyde enrichies en manganèse et en silicium (sans cuivre et fer) alors que l'application de potentiel élevé permet de dissoudre totalement la phase Al<sub>2</sub>Cu à des vitesses élevées.

Le rapport  $\frac{n_{\text{Al diss}}}{n_{\text{Cu diss}}}$  est évidemment inférieur au rapport atomique dans l'alliage en raison de la conversion d'une partie de l'aluminium en couche d'oxyde.

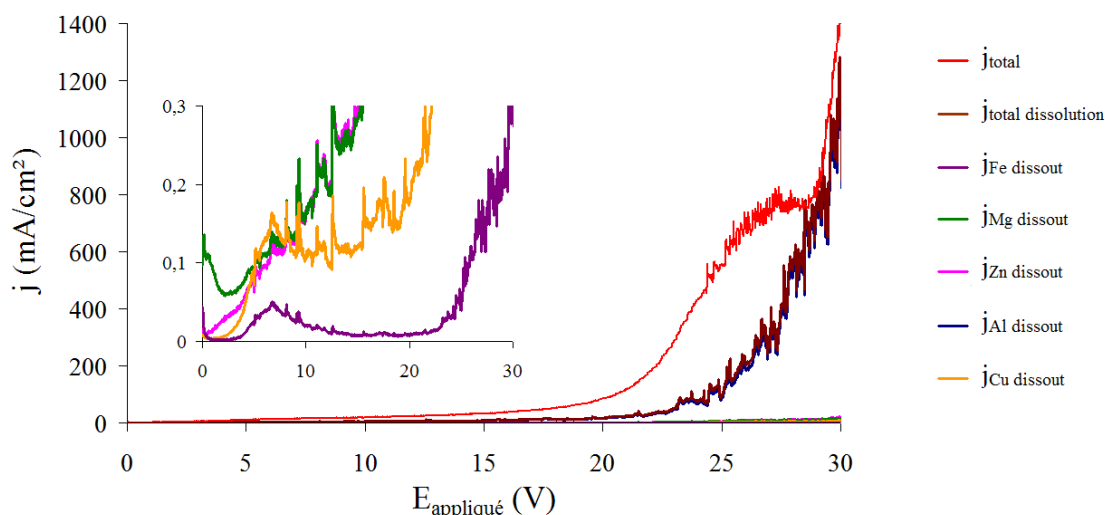
## 2.2) Cas de l'alliage 7050

Une étude similaire a été menée sur l'alliage 7050 et a fait l'objet d'une communication intitulée « *Atomic emission spectroelectrochemical investigation of the anodization of AA7050 T74 aluminium alloy* » paru dans *Electrochemistry communications*, volume 13, issue 1 en 2011 (p42-45).

Les signaux d'émission associés au manganèse et au silicium ne seront pas considérés dans cette partie car leur teneur respective dans l'alliage 7050 (0,005 %at et 0,04 %at) est considérablement inférieure à celle de l'alliage 2214 (0,46 %at et 0,73 %at).

Le comportement de l'alliage 7050 est comparable à l'alliage 2214 (Figure 135) :

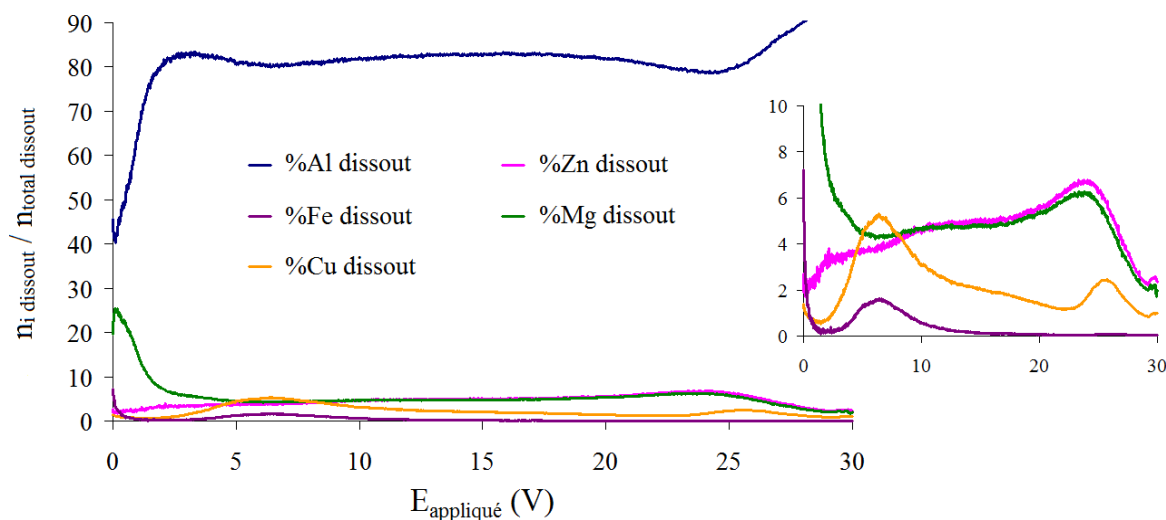
- Tous les éléments de l'alliage sont dissous et leurs vitesses respectives de dissolution augmentent avec le temps de polarisation.
- Vers 6 à 8 V, un pic de dissolution des éléments d'alliages est également visible, notamment pour le cuivre et le fer.
- Le phénomène de « burning » de l'échantillon, observé pour l'alliage 2214 vers 26 V, apparaît vers 22 V, sans doute en raison d'une concentration élevée en éléments d'alliage (environ 7 %at dans 7050 et 2,5 %at dans 2214).
- La croissance de l'oxyde démarre dès les premiers instants de polarisation dès lors que le courant total est supérieur à la somme des courants élémentaires ( $E_{\text{appliqué}} > 1 \text{ V}$ ).



**Figure 135 : Evolution des courants élémentaires en fonction de la tension appliquée à l'alliage 7050 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

La Figure 136 donne le pourcentage atomique de chaque élément par rapport à la quantité totale dissoute. Comme pour l'alliage 2214, la part d'aluminium dissous est supérieure à celle des autres éléments dissous.

D'autre part, un pic de dissolution important en magnésium est observé entre 0 et 2,5 V provenant du magnésium de la matrice et de la phase  $MgZn_2$ . Le pourcentage atomique de magnésium et de zinc dissout est ensuite quasiment identique en fonction du potentiel. De plus, le rapport  $n_{Mg\ diss} / n_{Zn\ diss}$ , égal à 1 au-delà de 5 V, est identique au rapport atomique Mg/Zn des éléments dans l'alliage. Ainsi, malgré le comportement passif de  $MgZn_2$  dans l'acide sulfurique à haut potentiel, les précipités de  $MgZn_2$  sont totalement dissous en raison de leur petite taille ( $< 200$  nm) lors de l'anodisation au-delà de 5 V.



**Figure 136 : Evolution du pourcentage dissout d'un élément i par rapport à la quantité totale dissoute en fonction du potentiel appliqué à l'alliage 7050 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

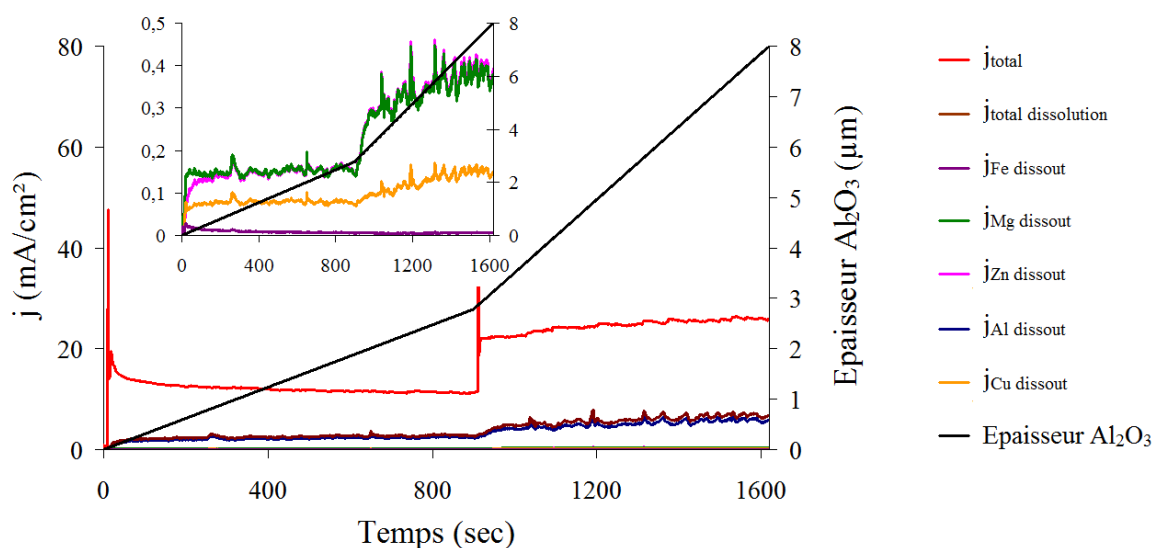
Vers 6-7 V, les pics de dissolution du cuivre et du fer sont directement associés à la dissolution de la phase  $Al_7Cu_2Fe$ , ce qui a été observé lors de l'étude du comportement de la phase pure précédemment.

Le pic de dissolution du cuivre est également dû à la dissolution de la phase  $Al_2CuMg$ ,

comme le montre le rapport le rapport  $\frac{n_{Cu\text{ diss}}}{n_{Fe\text{ diss}}}$  supérieur à 2 ( $\frac{Cu}{Fe}$  dans  $Al_7Cu_2Fe$ ).

Lors du cycle d'anodisation de l'alliage 7050 (Figure 137), les rendements faradiques globaux de dissolution, de formation d'oxyde et d'oxydation de l'eau ont été évalués à partir de l'épaisseur d'oxyde après le premier palier (~ 2,8  $\mu m$ ), l'épaisseur finale (~ 8  $\mu m$ ) et les mesures AESEC :

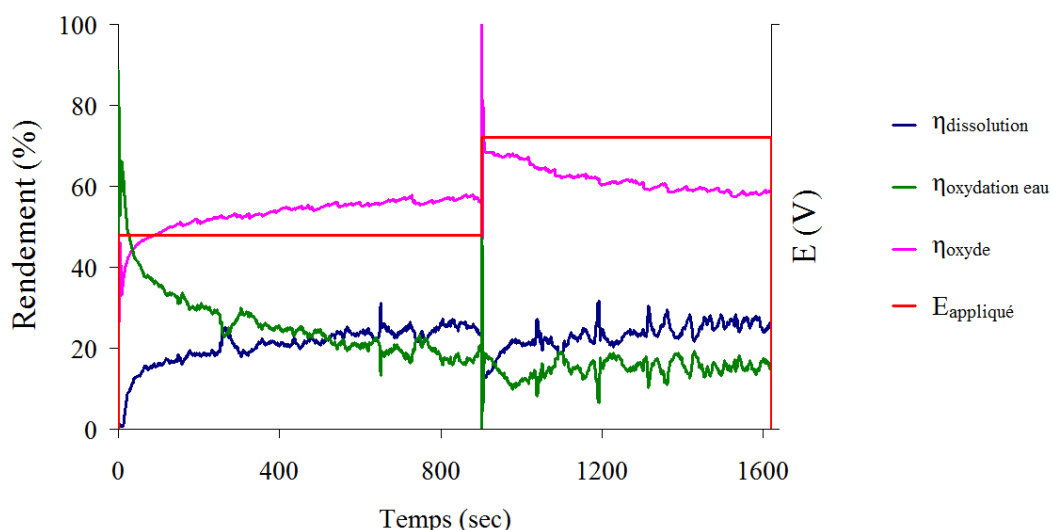
- $\eta_{diss} = 20\%$
- $\eta_{oxyde} = 60\%$
- $\eta_{oxydation\ eau} = 20\%$



**Figure 137 : Evolution des courants élémentaires au cours du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 7050 dans  $H_2SO_4$  200 g/l**

L'évolution des rendements instantanés au cours du cycle industriel d'anodisation (Figure 138) est similaire à celle observée pour l'alliage 2214 :

- le rendement d'oxydation de l'eau diminue en fonction du temps d'anodisation en raison de la croissance de la couche d'oxyde,
- le rendement de formation de l'oxyde et celui de dissolution augmentent légèrement en fonction du temps.



**Figure 138 : Evolution des rendements instantanés de dissolution, d'oxydation de l'eau, de formation d'oxyde au cours du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 7050 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Il est à noter que le passage au second palier de tension d'anodisation augmente significativement le rendement faradique de formation d'oxyde.

Après le cycle d'anodisation de l'alliage 7050, les rapports molaires  $\frac{n_{Zn\ diss}}{n_{Mg\ diss}}$  et  $\frac{n_{Cu\ diss}}{n_{Mg\ diss}}$

expérimentaux sont proches des rapports de composition de l'alliage, ce qui confirme une dissolution quasi totale du zinc, du magnésium et du cuivre. La quantité totale de fer dissous est très faible (en raison d'une très faible valeur dans l'alliage) et n'a pas pu être calculée par intégration des mesures AESEC avec suffisamment de précision.

	$\frac{n_{Al\ diss}}{n_{Cu\ diss}}$	$\frac{n_{Cu\ diss}}{n_{Mg\ diss}}$	$\frac{n_{Zn\ diss}}{n_{Mg\ diss}}$
Rapport atomique dans l'alliage	95,3	0,38	1,06
Rapport atomique dans l'électrolyte après anodisation	22,9	0,42	1,00

**Tableau 33 : Rapports de dissolution à l'issue du cycle industriel d'anodisation de l'alliage 7050 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

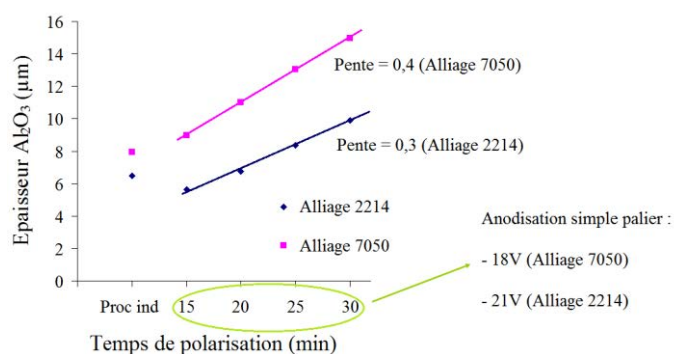
### 2.3) Bilan – Comparaison des deux alliages en anodisation

Finalement, le comportement des deux alliages en anodisation est assez similaire. La faible dissolution du cuivre entre 0 et 5 V entraîne un enrichissement en cuivre à la surface avant la croissance de l'oxyde.

Conformément au comportement des phases intermétalliques dans l'acide sulfurique à haut potentiel, une augmentation de courant est observée vers 4-5 V, liée principalement à la dissolution des particules intermétalliques riches en cuivre. Ensuite, la diffusion de l'oxygène dissous dans le métal en fonction du potentiel initie la croissance de l'oxyde, et diminue le courant global d'anodisation, ce qui explique la présence du pic de dissolution vers 6-7 V pour les deux alliages.

Au-delà de 7-8 V, la couche d'anodisation croît et les éléments d'alliage se dissolvent à vitesse presque constante en fonction du temps. Cependant le rendement instantané de formation de l'oxyde au cours de l'anodisation augmente progressivement en fonction du temps au profit principalement du rendement d'oxydation de l'eau, ce qui peut être facilement expliqué par la dissolution des éléments d'alliage (cuivre et fer). L'étude des phases intermétalliques riches en cuivre telles que Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg ainsi que de la phase AlCuFeMnSi, a prouvé l'effet catalyseur du cuivre et des couches de corrosion produites sur la réaction d'oxydation de l'eau à ces potentiels. Par conséquent, au cours de l'anodisation des alliages (Figures 134 et 138), la croissance de l'oxyde ne démarre pas dès les premiers instants de polarisation. En réalité, l'application d'une tension élevée provoque la dissolution des particules intermétalliques à des cinétiques très élevées si bien que la croissance de l'oxyde démarre après environ 60 secondes de polarisation.

C'est probablement le même phénomène qui explique la difficulté à faire croître des couches épaisses pour l'alliage 2214. Le rendement élevé d'oxydation de l'eau lors de l'anodisation de ces alliages explique la cinétique limitée de croissance des couches anodisées (Figure 139). Ce phénomène est particulièrement marqué sur l'alliage 2214 dans la mesure où la teneur en cuivre de l'alliage est deux fois plus importante que pour l'alliage 7050.



**Figure 139 : Comparaison de l'épaisseur de couche d'oxyde anodique formée au cours du cycle industriel et évolution de l'épaisseur en fonction du temps de polarisation à 18 V (alliage 7050) et 21 V (alliage 2214)**

### 3) Bilan du chapitre

L'étude de comportement électrochimique des phases constitutives des alliages 2214 et 7050, a montré que pour des forts potentiels, ces phases soutiennent des cinétiques de dissolution élevées malgré un phénomène de passivation observé pour les phases AlCuFeMnSi et MgZn<sub>2</sub>. Le Tableau 34 résume les cinétiques de dissolution déterminées soit à partir des pertes de masse après traitement soit, dans le cas des phases MgZn<sub>2</sub> et AlCuFeMnSi à partir des quantités dissoutes de magnésium et de fer, dosées par AESEC (cinétique d'oxydation).

	Al <sub>2</sub> Cu	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	Al <sub>2</sub> CuMg	MgZn <sub>2</sub>	AlCuFeMnSi
5 V	4	4	15	0,7	1
10 V	29	19	57	1,3	3,9
20 V	93	74	172	10	10

**Tableau 34 : Cinétiques de dissolution ou d'oxydation en μm/min des phases Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>2</sub>CuMg, MgZn<sub>2</sub> et AlCuFeMnSi en fonction de la tension appliquée dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Par comparaison avec la cinétique de croissance de la couche d'oxyde d'aluminium lors de l'anodisation, qui est d'environ 330 nm/min pour l'alliage 2214 à 21 V et d'environ 500 nm/min pour l'alliage 7050 à 18 V, la cinétique de dissolution des phases intermétalliques à environ 20 V est considérablement supérieure. Cette différence explique parfaitement les observations MEB de section de la couche d'oxyde d'aluminium après anodisation (chapitre 3 section 2.1, Figures 46 et 47) et la formation de trous à l'endroit où se trouvent les particules intermétalliques grossières d'autant que les phases Al<sub>2</sub>Cu, Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et AlCuFeMnSi catalysent le dégagement de dioxygène et contribuent davantage à la mise à nu de l'alliage

localement. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, ces défauts majeurs sont préjudiciables pour la tenue des pièces en corrosion et constituent le point de départ de la corrosion localisée.

Par conséquent, pour augmenter la résistance à la corrosion de ces deux alliages, nous chercherons dans la suite de ces travaux à éliminer ces particules intermétalliques avant l'étape d'anodisation. Dans cette optique, deux solutions ont été envisagées :

- dissolution par voie chimique en milieu acide,
- dissolution par voie électrochimique en milieu acide.

Le chapitre suivant montrera l'influence de l'étape de décapage avant anodisation sur la résistance à la corrosion des alliages.



## Références bibliographiques

- 
- [1] O.E Barcia, O.R Mattos, *Reaction model simulating the role of sulphate and chloride in anodic dissolution of iron*, *Electrochimica Acta* 35 (10) (1990) 1601-1608
- [2] G.GO Cordeiro, O.E Barcia, O.R Mattos, *Copper electrodisolution in a 1M sulphate medium*, *Electrochimica Acta* 38 (2-3) (1993) 319-324
- [3] W.C Chen, T.C Wen, A. Gopalan, *Role of anions to influence inductive behaviour for poly(2-amino diphenylamine-co-aniline) – an electrochemical impedance spectroscopic analysis*, *Synthetic Metals* 130 (2002) 61-71
- [4] J.Z Zhao, L.Y Lu, X.R Chen, Y.L Bai, *First-principles calculations for elastic properties of the rocksalt structure MgO*, *Physica B* 387 (2007) 245-249
- [5] P. Bhattacharya, R.R Das, R.S Katiyar, *Fabrication of stable wide-band-gap ZnO/MgO multilayer thin films*, *Applied Physics Letters* 83 (10) 2003
- [6] S. Choojun, R.D Vispute, W. Yang, R.P Sharma, T. Venkatesan, *Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy films*, *Applied Physics Letters* 80 (9) 2002
- [7] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, P.R Bueno, *Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475 (1999) 152–163
- [8] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides*, Ed. Wiley-Interscience (1972) 333-340
- [9] H-I Yoo, B.J Wuensch, W.T Petuskey, *Oxygen self-diffusion in single-crystal MgO: secondary-ion mass spectrometric analysis with comparison of results from gas-solid and solid-solid exchange*, *Solid State Ionics* 150 (2002) 207-221



## **Chapitre VI : Traitement de surface des alliages 2214 et 7050 avant anodisation – effets sur la résistance à la corrosion**

L'étude du comportement électrochimique des phases intermétalliques présentée dans les chapitres IV et V, a montré que la résistance à la corrosion des alliages est directement liée à la présence de ces phases dans la microstructure. Par conséquent, nous avons entrepris d'éliminer ces phases avant anodisation pour favoriser la croissance d'une couche d'oxyde régulière avec peu de défauts.

Dans ce chapitre, deux types de décapage seront étudiés :

- chimique, à partir de solutions commerciales complexes fournies par Messier-Bugatti,
- électrochimique, dans un milieu similaire à celui de l'anodisation.

### 1) Etude du décapage chimique

#### 1.1) Solutions commerciales

Ces solutions contiennent principalement des acides forts si bien que pour des raisons de stabilité dimensionnelle des pièces, les domaines de concentrations, température et temps d'immersion sont donnés par le fournisseur. Les conditions d'utilisation des solutions commerciales ont été choisies en accord avec ces données et sont résumées dans le Tableau 35.

Solution	Base	Concentration (% volumique)	Température	Durée
Ardrox 295GD	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> HF Fe (III)	25%	45°C	6 min
Socosurf A1858 +A1806	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> Fe (III)	25% A1858 10% A1806	31°C	20 min
Isoprep 161	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Surfactants	11,25%	45°C	15 min pour l'alliage 2214 20 min pour l'alliage 7050
Novaclean Al 85	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Surfactants	6%	45°C	4 min

**Tableau 35 : Conditions expérimentales d'utilisation des solutions commerciales**

La solution commerciale Novaclean Al85 est actuellement utilisée par Messier-Bugatti dans son protocole industriel d'anodisation et sera considérée comme la solution de référence lorsque nous étudierons l'impact du décapage sur la résistance à la corrosion des alliages 2214 et 7050.

Les solutions Novaclean Al85 et Isoprep 161 contiennent principalement de l'acide phosphorique et des surfactants pour permettre le dégraissage des pièces. La concentration en acide d'Isoprep est supérieure à celle de Novaclean. Les solutions Ardrex 295GD et Socosurf A1858+A1806 sont composées toutes deux d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'ions  $Fe^{3+}$  (oxydant). La solution d'Ardrex contient également des fluorures sous forme d'acide fluorydrique dont l'effet complexant sur les métaux est bien connu [1].

L'étude du décapage chimique a été réalisée :

- A l'échelle macroscopique par des mesures de  $R_p$  qui permettent d'estimer la vitesse de corrosion intrinsèque des phases intermétalliques synthétisées ainsi que par des mesures du courant de couplage galvanique entre la phase intermétallique et l'aluminium pur. Dans le cas de la solution Ardrex, la vitesse de dissolution des phases a été estimée par des mesures de perte de masse après des immersions de longue durée. Les observations de surface après immersion peuvent également renseigner sur le mécanisme de corrosion des phases intermétalliques.
- A l'échelle microscopique par des observations MEB et analyse EDS des alliages 2214 et 7050 après décapage.

## 1.2) Décapage de l'alliage 2214

### 1.2.1) Solutions de décapage base $H_3PO_4$ (Novaclean Al85 et Isoprep 161)

La comparaison des solutions de Henkel (Novaclean Al85) et de Mc Dermid (Isoprep 161) permet de vérifier l'influence de la concentration en  $H_3PO_4$  sur le décapage des alliages et des phases intermétalliques.

### Impact sur les phases synthétisées $Al_2Cu$ et $AlCuFeMnSi$ :

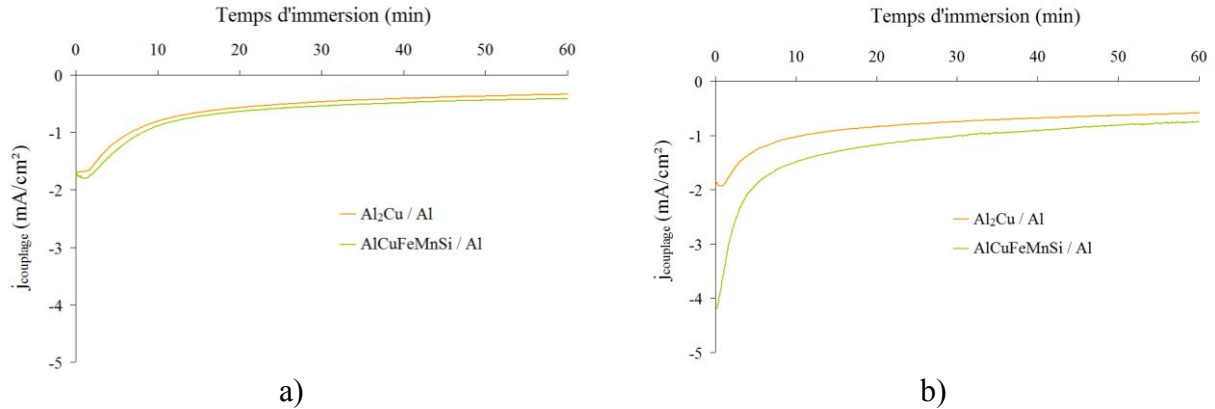
Le Tableau 36 montre que les résistances de polarisation de la phase  $AlCuFeMnSi$  sont beaucoup plus faibles que celles mesurées pour  $Al_2Cu$  et l'aluminium pur, ce qui semble indiquer que la vitesse de corrosion ou de dissolution de cette phase est plus élevée que celle d' $Al_2Cu$  et l'aluminium dans ce type de solution.

Il est également possible de remarquer que la résistance de polarisation de la phase AlCuFeMnSi est deux fois moins importante en milieu Isoprep 161 plus concentré en acide phosphorique, ce qui traduit une vitesse de corrosion ou de dissolution plus grande.

Solution	phase	Rp moyenne (Ω.cm <sup>2</sup> )	j <sub>couplage</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
Novaclean Al85	Al <sub>2</sub> Cu	150	1,2
	AlCuFeMnSi	50	1,4
	Matrice Al	350	-
Isoprep 161	Al <sub>2</sub> Cu	165	0,9
	AlCuFeMnSi	20	1,3
	Matrice Al	250	

**Tableau 36 : Densité de courant de couplage j<sub>couplage</sub> (phase/Al) après 4min d’immersion dans Al85 et 15min d’immersion dans Isoprep 161 et résistance de polarisation Rp des phases Al<sub>2</sub>Cu et AlCuFeMnSi dans ces mêmes solutions après le même temps d’immersion**

Par contre, la différence de concentration en acide phosphorique entre les deux solutions affecte peu la résistance de polarisation de la phase Al<sub>2</sub>Cu, comme le montrent les valeurs de Rp quasi identiques.



**Figure 140 : Evolution de la densité de courant de couplage des systèmes Al<sub>2</sub>Cu/Al et AlCuFeMnSi/Al dans les solutions Al85 (a) et Isoprep (b)**

L'évolution du courant de couplage du système phase intermétallique/Al dans les deux solutions de décapage se stabilise autour de 1 mA/cm<sup>2</sup> (Figure 140). Le signe négatif associé au courant de couplage indique que la matrice sera le siège de la réaction anodique de dissolution favorisant la production d'ions Al<sup>3+</sup>. Les phases intermétalliques subiront la réaction cathodique de réduction des protons H<sup>+</sup>. La diminution rapide du courant de couplage jusqu'à environ 1 mA/cm<sup>2</sup>, quel que soit le couplage réalisé, peut être attribuée à la passivation de l'aluminium probablement par un film mixte de phosphate d'aluminium et

d'oxyde d'aluminium d'autant que l'augmentation locale du pH suite à la réduction des protons à la surface des phases intermétalliques favorise la formation de tels films [2]. La valeur du courant de couplage est proportionnelle au rapport entre la surface cathodique  $S_c$  et la surface anodique  $S_a$  ( $\frac{S_c}{S_a}$ ). Dans notre étude, ce rapport est égal à 1 alors qu'au sein de

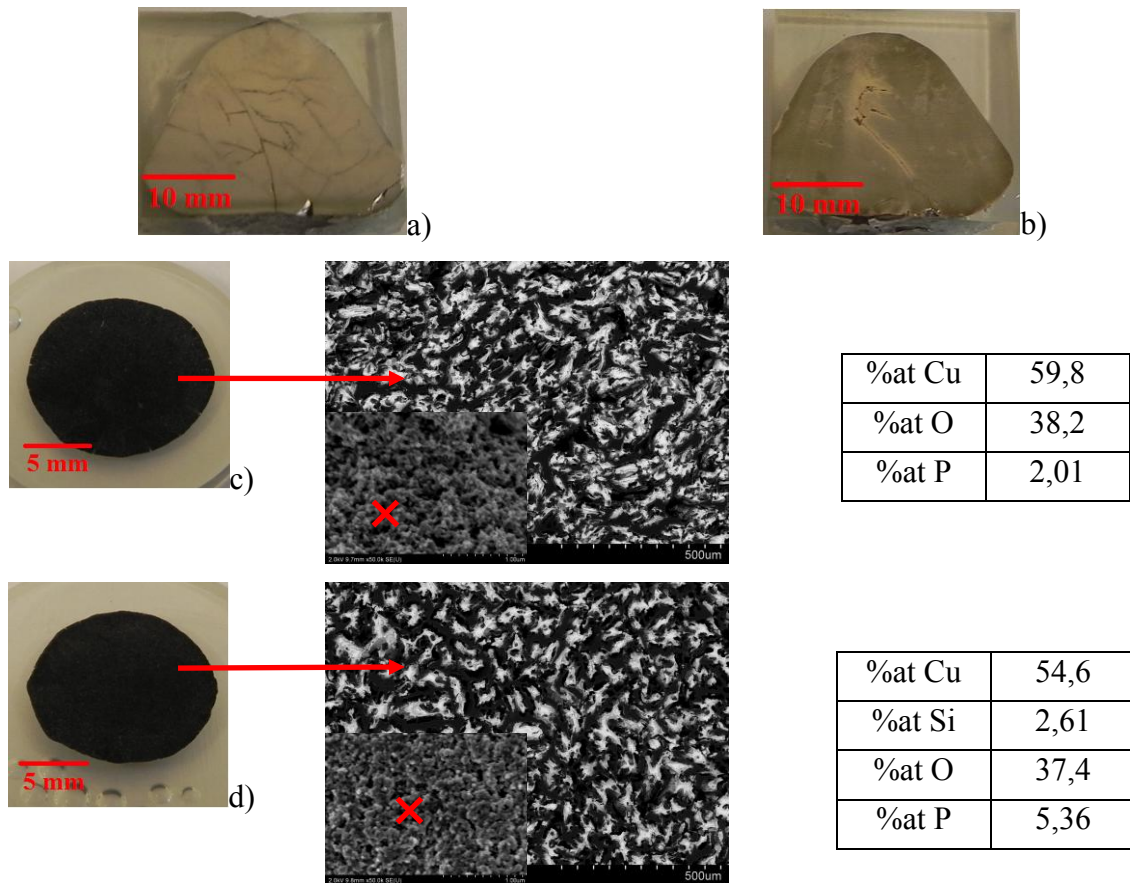
l'alliage ce rapport est probablement plus faible puisque la surface anodique est plus grande que la surface développée par la phase intermétallique. De ce fait, l'intensité du couplage dépendra directement de la capacité de la phase intermétallique à réduire les ions  $H^+$ .

A partir de la densité de courant de couplage et de la relation de Faraday, il est possible d'estimer l'épaisseur d'aluminium dissoute lors du couplage en considérant en considérant un

$$\text{rapport } \frac{S_c}{S_a} = 1.$$

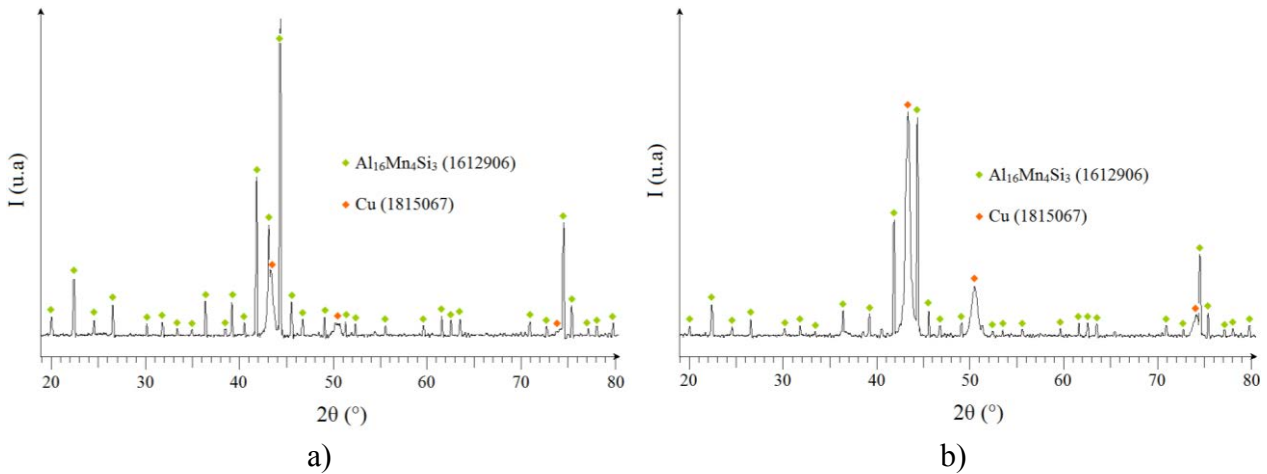
Dans tous les cas, l'épaisseur d'aluminium dissoute lors du couplage galvanique autour des particules intermétalliques  $Al_2Cu$  et  $AlCuFeMnSi$  est inférieure à  $0,5 \mu m$  pendant le temps du décapage. Il est donc impossible de décrocher les phases intermétalliques par dissolution de l'aluminium périphérique dans la mesure où le diamètre moyen des particules « grossières » dans l'alliage est compris entre 5 et  $10 \mu m$ .

Les observations MEB de surface confirment les résultats de l'étude électrochimique. En effet, la phase  $Al_2Cu$  est peu affectée par l'immersion prolongée (20 heures) dans ces solutions de décapage. Le comportement de la phase est similaire à celui observé en milieu  $H_2SO_4$  (chapitre IV). La formation d'un film compact de cuivre de quelques couches atomiques d'épaisseur est envisageable bien qu'aucune analyse de surface n'ait été réalisée.



**Figure 141 : Micrographies optique et MEB de surface des phases Al<sub>2</sub>Cu (a, b) et AlCuFeMnSi (c, d) après 20 heures d’immersion dans Al85 (a, c) et Isoprep 161 (b, d) – Analyse EDS de la phase AlCuFeMnSi après immersion dans ces solutions à base d’acide phosphorique**

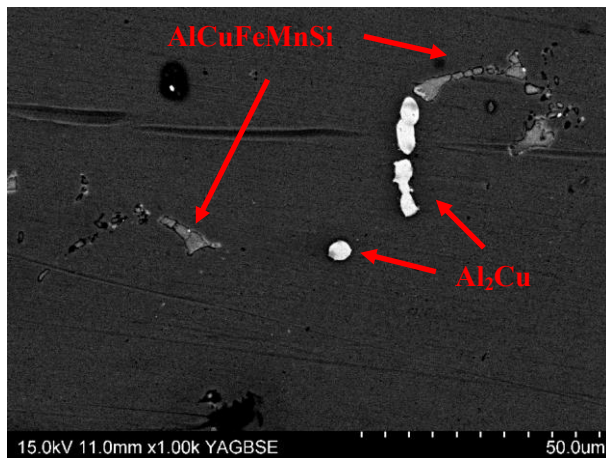
Dans le cas de la phase AlCuFeMnSi, les observations MEB de surface de la Figure 141 sont identiques à celles réalisées en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> après immersion (chapitre IV). Ainsi, la formation de nanoparticules de cuivre métallique est favorisée et confirmée par diffraction des rayons X (Figure 142). La porosité, résultant de la dissolution des autres éléments constitutifs de la phase, augmente. La détection du phosphore et de l’oxygène par EDS s’explique probablement par la formation d’un film adsorbé de phosphate à l’extrême surface des nanoparticules de cuivre.



**Figure 142 : Analyse par DRX de la phase AlCuFeMnSi après 20 heures d’immersion dans Novaclean Al85 (a) et Isoprep 161 (b)**

**Impact sur l’alliage 2214 :**

Après décapage, les analyses microscopiques de l’alliage 2214 sont en accord avec les mesures électrochimiques et les observations optiques et MEB des phases intermétalliques après immersion (Figures 143 et 144).



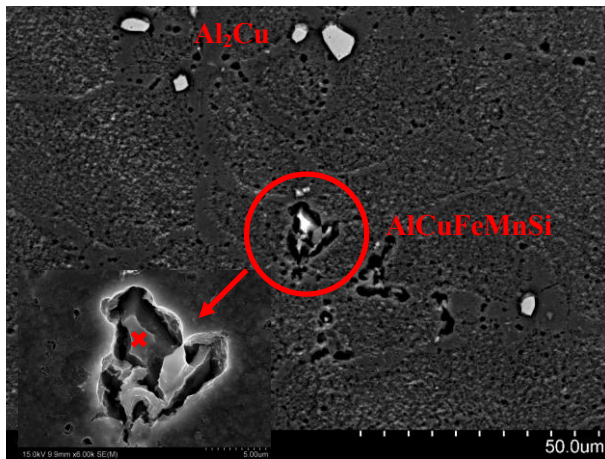
a)

	Al <sub>2</sub> Cu	AlCuFeMnSi	
		Avant immersion	Après immersion
%at Al	72,3	68,5	70,1
%at Cu	27,7	2,6	3,4
%at Fe	-	7,3	4,6
%at Mn	-	10,3	10,8
%at Si	-	11,3	11,1

b)

**Figure 143 : Micrographies de l’alliage 2214 (a) et composition EDS(b) des phases intermétalliques après 4 minutes d’immersion dans la solution Novaclean Al85**





a)

	Al <sub>2</sub> Cu	AlCuFeMnSi	
		Avant immersion	Après immersion
%at Al	69,7	68,5	40,3
%at Cu	30,3	2,6	36,7
%at Fe	-	7,3	-
%at Mn	-	10,3	2,1
%at Si	-	11,3	-
%at O	-	-	20,9

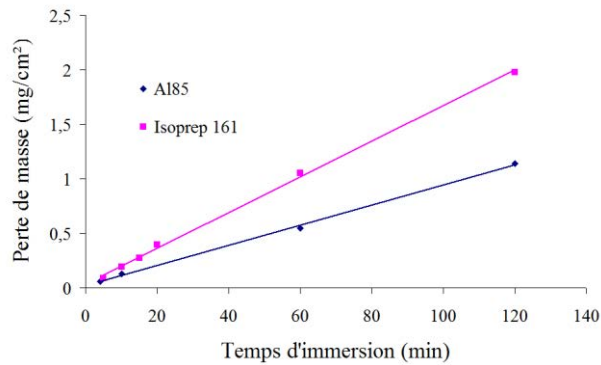
b)

**Figure 144 : Micrographies de l'alliage 2214 (a) et composition EDS (b) des phases intermétalliques après 15 minutes d'immersion dans la solution Isoprep 161**

Effectivement, les observations MEB après décapage montrent que la phase Al<sub>2</sub>Cu est peu affectée par l'acide phosphorique et est en accord avec les mesures de Rp effectuées sur un échantillon massif de la phase Al<sub>2</sub>Cu.

Par contre, la phase AlCuFeMnSi se dissout dans des quantités plus importantes dans ce type de solution, spécialement dans la solution la plus concentrées en acide phosphorique, l'Isoprep 161. L'analyse EDS montre parallèlement un enrichissement en cuivre au niveau de la phase quinaire alors que silicium, fer et manganèse sont presque totalement dissous.

Globalement, l'impact des solutions à base d'acide phosphorique (Al85 et isoprep 161) est faible sur les phases intermétalliques. L'augmentation de la concentration en acide phosphorique ou du temps de décapage se traduit par une dissolution plus importante d'aluminium (Figure 145), et impacte de façon significative la matrice sans modifier les cinétiques de dissolution des phases intermétalliques. Ainsi, la vitesse de dissolution de la matrice d'aluminium au contact de la solution d'Isoprep 161 est deux fois supérieure à celle en milieu Al85 ce qui peut poser des problèmes de stabilité dimensionnelle des pièces dans le cas d'immersion prolongée.



**Figure 145 : Evolution de la perte de masse de l'alliage 2214 en fonction du temps d'immersion dans les solutions commerciales de décapage Novaclean Al85 et Isoprep 161**

Dans ces solutions base phosphorique, le facteur limitant le décapage des phases intermétalliques est la faible vitesse de corrosion intrinsèque des phases.

### 1.2.2) Solution de décapage base $H_2SO_4 + HNO_3$ (Socosurf A1858+A1806)

La solution Socosurf est une solution de type sulfo-nitro-ferrique de composition voisine de certaines solutions de révélation métallographique utilisée sur les alliages d'aluminium.

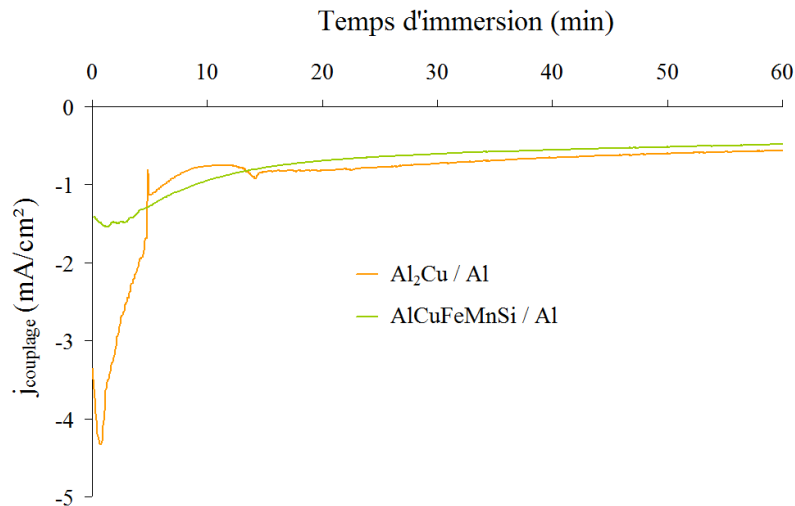
#### **Impact sur les phases synthétisées $Al_2Cu$ et $AlCuFeMnSi$ :**

Dans cette solution, la résistance de polarisation de la phase  $Al_2Cu$  est inférieure à celle de la phase quinaire, ce qui indique une cinétique de dissolution plus importante dans cette solution (Tableau 37).

Solution	phase	Rp moyenne ( $\Omega.cm^2$ )	$j_{couplage}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
Socosurf A1858+A1806	$Al_2Cu$	4	0,8
	$AlCuFeMnSi$	18	0,7
	Al	200	-

**Tableau 37 : Densité de courant de couplage  $j_{couplage}$  (phase/Al) après 20min d'immersion dans la solution Socosurf A1856+A1806 et résistance de polarisation  $R_p$  des phases  $Al_2Cu$  et  $AlCuFeMnSi$  dans cette même solution après le même temps d'immersion**

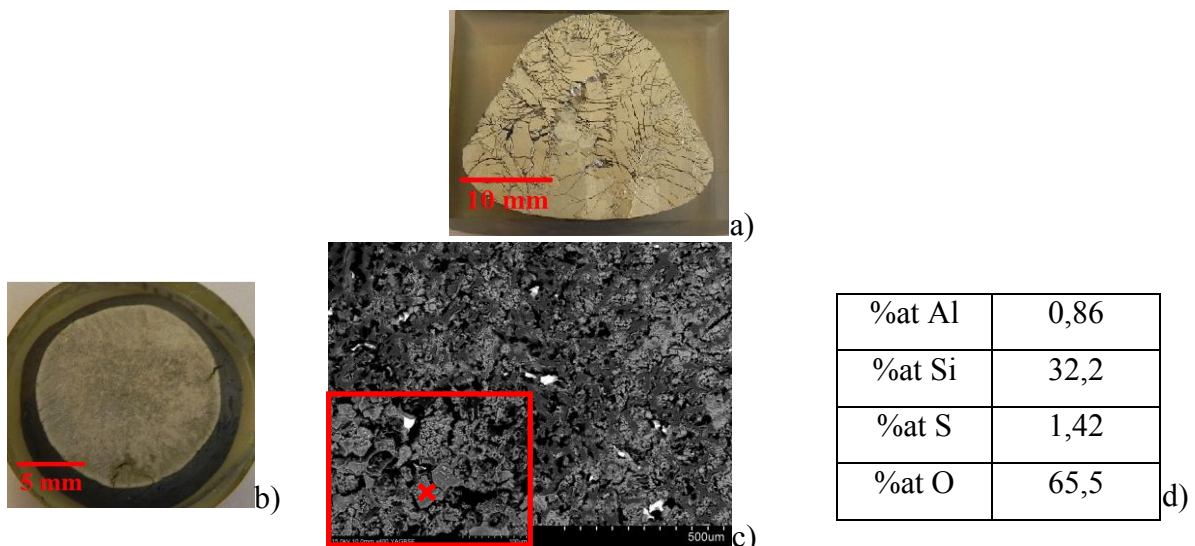
Les densités de courant de couplage entre les phases et la matrice se stabilisent à environ 0,7-0,8 mA/cm<sup>2</sup>. L'intensité du couplage reste néanmoins insuffisante pour permettre, dans le cas des alliages, le décrochement de la particule par dissolution périphérique de l'aluminium ( $e_{diss} < 0,5 \mu m$ ).



**Figure 146 : Evolution de la densité de courant de couplage des systèmes  $Al_2Cu/Al$  et  $AlCuFeMnSi/Al$  dans la solution Socosurf**

L’observation optique de la phase  $Al_2Cu$  après 20 heures d’immersion dans la solution montre que la dissolution de la phase est assez importante et homogène sans enrichissement en cuivre notable.

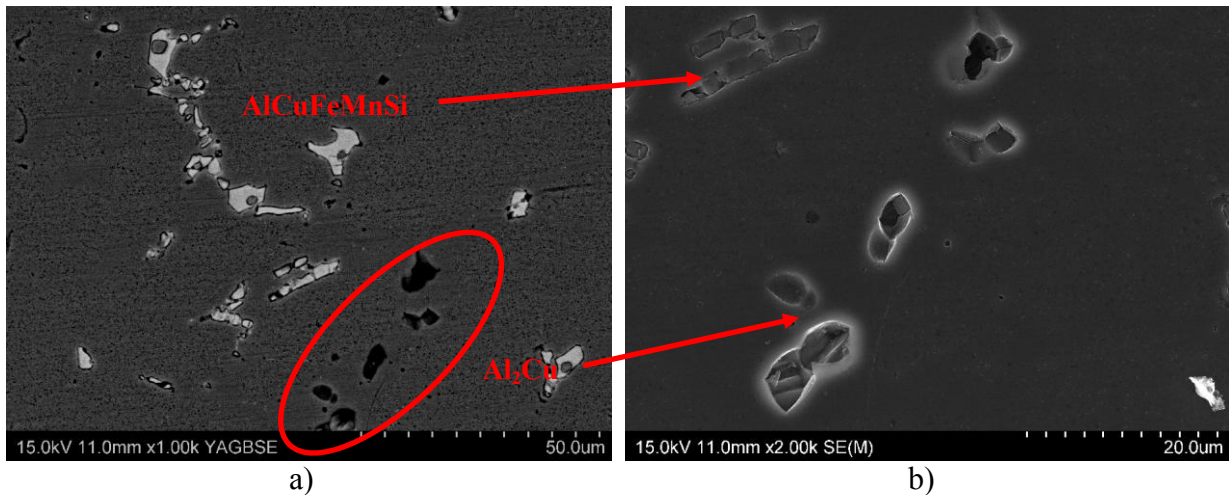
Dans le cas de la phase  $AlCuFeMnSi$ , les observations après 20 heures d’immersion montrent localement la formation d’oxyde de silicium dont la composition est proche de  $SiO_2$  (zones plus claires de la Figure 147c). Les zones plus sombres de la micrographie MEB de la Figure 147c correspondent à la résine époxy qui a servi à l’enrobage de l’échantillon après élaboration.



**Figure 147 : Micrographies optiques et MEB de surface des phases  $Al_2Cu$  (a) et  $AlCuFeMnSi$  (b,c) après 20 heures d’immersion dans Socosurf – Analyse EDS de la phase  $AlCuFeMnSi$  (d) après immersion**

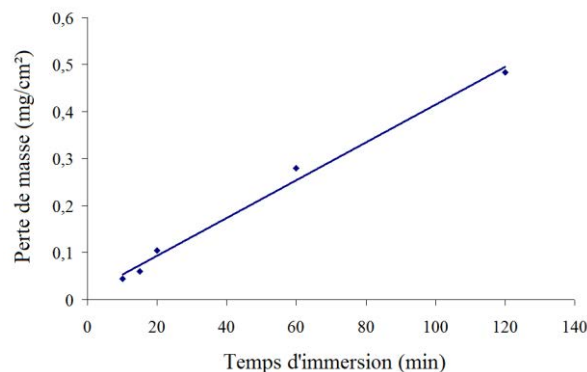
**Impact sur l’alliage 2214 :**

Confirmant l’étude des phases dans cette solution, les micrographies MEB de l’alliage après 20 minutes d’immersion montrent que la phase  $Al_2Cu$  est totalement dissoute. L’image, réalisée à partir des électrons secondaires, de la Figure 148b confirme la dissolution de la particule qui entraîne la formation d’un trou, au fond duquel l’aluminium pur a pu être détecté par EDS. Il est à noter que les précipités durcissants de l’alliage 2214, dont la composition est homogène à la phase  $Al_2Cu$ , sont également dissous au contact de la solution de décapage.



**Figure 148 : Micrographies de l’alliage 2214 (a,b) après 20 minutes d’immersion dans la solution Socosurf**

Si l’efficacité de la solution Socosurf est bonne pour les particules  $Al_2Cu$ , elle est largement insuffisante pour la phase  $AlCuFeMnSi$ . En effet, celle-ci est peu affectée par la solution comme le montre l’image BSE de la Figure 148a qui indique que la composition de la phase est homogène en tout point. L’analyse EDS de la phase après immersion correspond à la composition de la phase avant traitement.



**Figure 149 : Evolution de la perte de masse de l’alliage 2214 en fonction du temps d’immersion dans la solution commerciale de décapage Socosurf A1858+A1806**

Néanmoins, par rapport aux solutions Novaclean Al85 et Isoprep 161, la solution Socosurf semble avantageuse dans la mesure où la vitesse de dissolution de la matrice d’aluminium,

estimée en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , est deux fois moins importante qu'en milieu Al85 et quatre fois plus faible qu'en milieu Isoprep 161. La solution Socosurf agit donc essentiellement sur les phases intermétalliques et ne risque donc pas de déformer de façon irrémédiable les pièces.

La solution distribuée par Socomore est donc très efficace pour dissoudre les particules  $\text{Al}_2\text{Cu}$  quelle que soit leur taille. Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique et des ions  $\text{Fe}^{3+}$  favorise la dissolution homogène de l'aluminium et du cuivre contenus dans la particule.

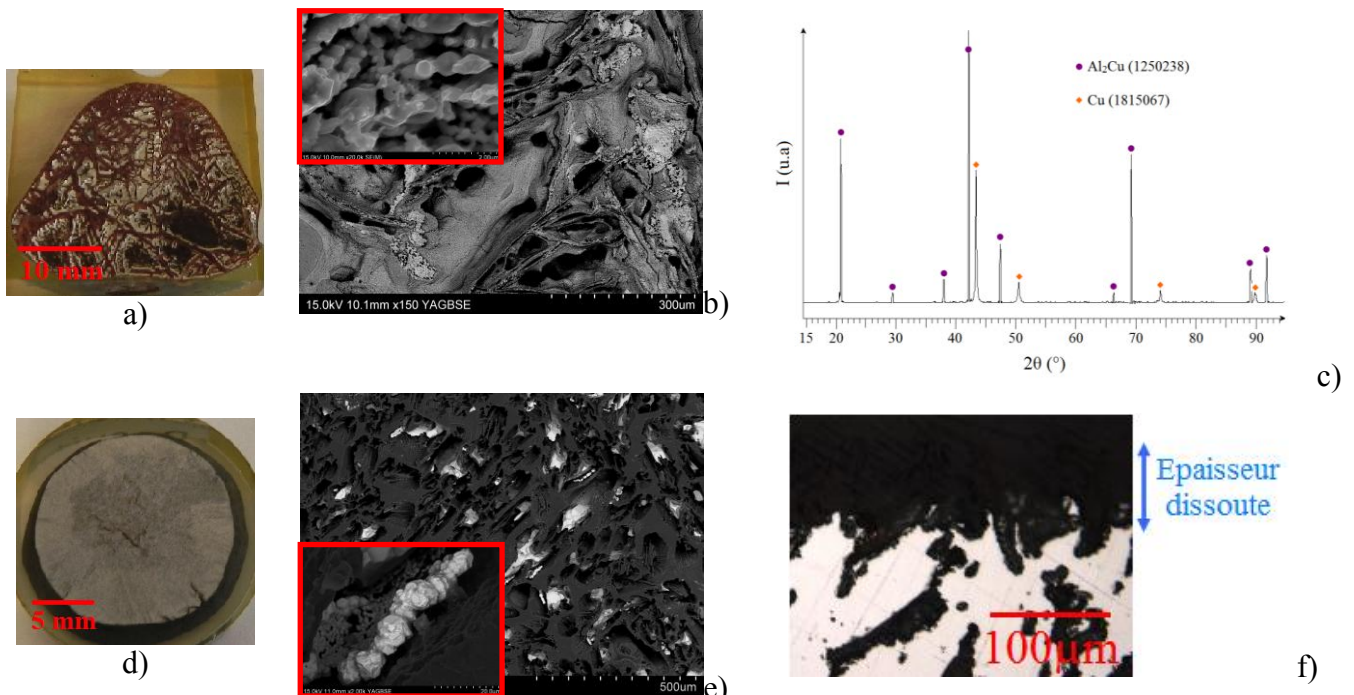
Au contraire les particules de phase  $\text{AlCuFeMnSi}$  restent présentes à la surface et ne sont que peu altérées par la solution.

### 1.2.3) Solution de décapage base $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ (Ardrox 295GD)

En raison de la présence de fluorures dans cette solution de décapage, l'étude électrochimique n'a pas été réalisée.

#### Impact sur les phases synthétisées $\text{Al}_2\text{Cu}$ et $\text{AlCuFeMnSi}$ :

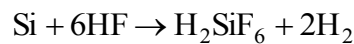
Les observations optique et MEB des Figures 150a et 150b après 20 heures d'immersion, montrent que la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  est très active dans cette solution de décapage. Néanmoins, à l'issue de l'immersion, la surface de la phase est enrichie en cuivre comme le confirme l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 150c).



**Figure 150 : Micrographies optique/MEB de surface et analyse par diffraction des rayons X de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (a,b,c) et micrographies optique/MEB de la phase  $\text{AlCuFeMnSi}$  en surface (d,e) et en section (f) après 20 heures d'immersion dans la solution Ardrox 295GD**

L'enrichissement en cuivre de la particule est probablement dû à la complexation de l'aluminium par les fluorures qui entraîne une augmentation considérable de sa vitesse de dissolution alors que celle du cuivre n'est pas modifiée par la présence des ions F<sup>-</sup>.

Dans le cas de la phase AlCuFeMnSi, la micrographie MEB de la Figure 150e réalisée après 20 heures d'immersion, montre que la phase est dissoute de façon quasi-homogène. Les zones sombres correspondent à la résine époxy, qui a permis de combler la porosité suite à l'élaboration de la phase et les zones claires correspondent à des « morceaux » de particule qui n'ont pas été complètement dissous lors de l'immersion. Il est à noter que la formation de SiO<sub>2</sub> n'a pas été observée contrairement aux observations MEB de la phase AlCuFeMnSi après 20 heures d'immersion dans la solution Socosurf (Figure 147d). En effet, la réaction du silicium avec l'acide fluorhydrique, contenu dans la solution Ardrex, conduit à la formation d'acide hexafluorosilicique H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, dont le pKa négatif permet de le considérer comme un acide fort semblable à l'acide sulfurique [3].



La formation d'acide hexafluorosilicique permet de dissoudre le silicium et assure la dissolution quasi-homogène de la particule.

La cinétique de dissolution des phases Al<sub>2</sub>Cu et AlCuFeMnSi a été déterminée à partir des mesures de perte de masse après 20 heures d'immersion, en supposant que celle-ci est linéaire dans le temps, à partir de la relation :

$$V_{\text{diss}} = \frac{\Delta_m}{S \times \rho \times t} \quad \text{où } \Delta_m \text{ est la perte de masse, } S \text{ la surface immergée, } \rho \text{ la masse volumique de}$$

la phase considérée et t le temps d'immersion (1200 minutes).

Le Tableau 38, qui donne la cinétique de dissolution des phases Al<sub>2</sub>Cu et AlCuFeMnSi, montre que celle-ci est 25 fois plus faible dans le cas de la phase AlCuFeMnSi.

	Vitesse de dissolution (nm/min)
Al <sub>2</sub> Cu	1500
AlCuFeMnSi	60

**Tableau 38 : Estimation de la vitesse de dissolution en nm/min des phases Al<sub>2</sub>Cu et AlCuFeMnSi dans la solution Ardrex 295GD**

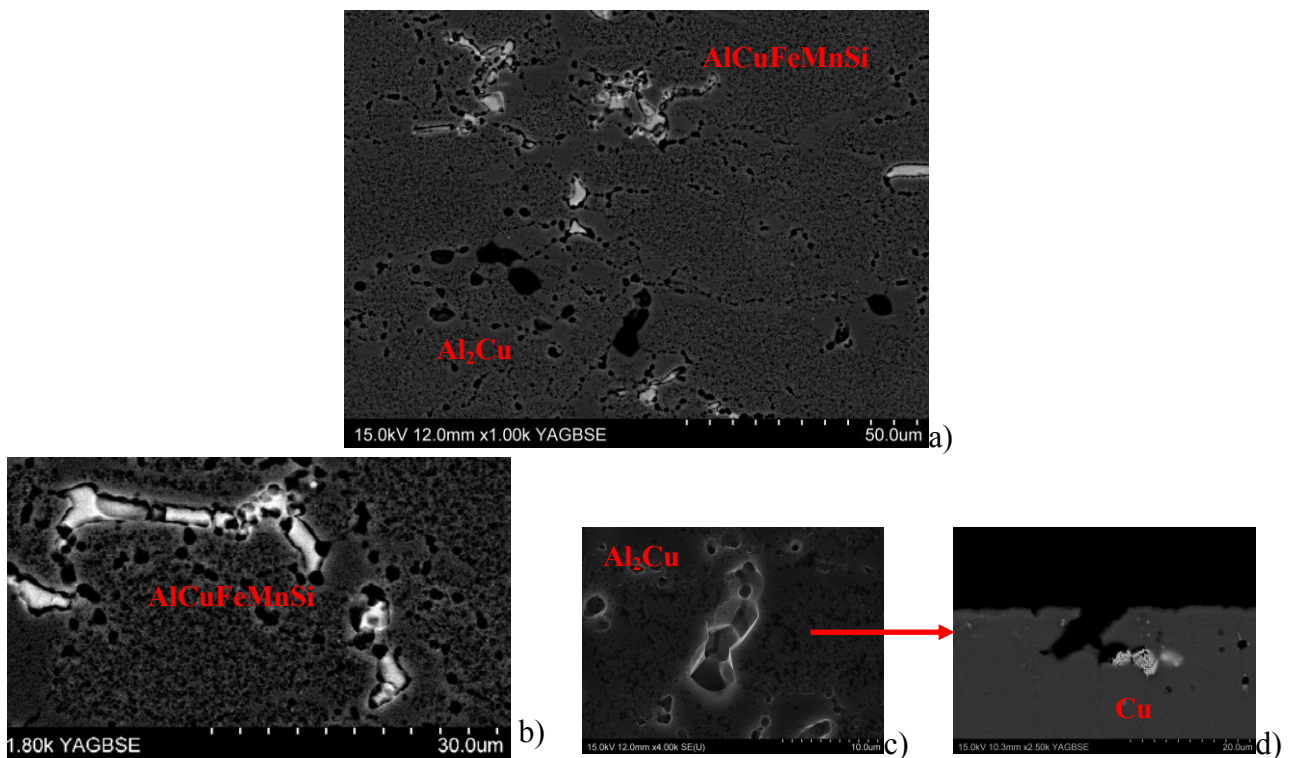
De ce fait, si nous considérons que la cinétique de dissolution des particules microscopiques AlCuFeMnSi de l'alliage est similaire à celle déterminée pour un échantillon massif, l'épaisseur dissoute après 6 minutes d'immersion, d'environ 350 nm, est considérablement inférieure à la taille moyenne des particules comprises entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ , et ne permet pas l'élimination de ces particules de la surface.

Dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , la cinétique de dissolution semble suffisante pour dissoudre la majorité des particules de l'alliage 2214 dans la mesure où l'épaisseur dissoute après 6 minutes d'immersion, d'environ 9  $\mu\text{m}$ , est du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des particules compris entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ .

### Impact sur l'alliage 2214 :

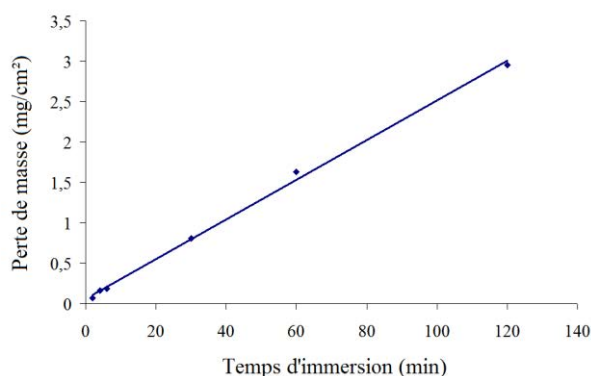
Les observations de l'alliage après décapage (Figures 151a et 151c) confirment que les particules  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sont dissoutes très rapidement, entraînant la formation de trous après 6 minutes d'immersion dans la solution. Néanmoins, la dissolution n'est pas homogène et conduit à un enrichissement en cuivre et la formation de nodules de cuivre pur à certains endroits (Figure 151d).

Dans le cas de la phase AlCuFeMnSi, les particules ne sont que légèrement attaquées ce qui est en accord avec la cinétique de dissolution déterminée sur un échantillon massif (Tableau 38).



**Figure 151 : Micrographies de l'alliage 2214 (a,b,c,d) après 6 minutes d'immersion dans la solution Ardrox 295GD**

Enfin, la dissolution de la matrice d'aluminium dans la solution Ardrex entraîne une perte de masse d'environ 0,190 mg/cm<sup>2</sup> (après 6 minutes d'immersion). Par comparaison avec la solution Socosurf, la sensibilité de la matrice est environ 6 fois plus importante (Figures 149 et 152). La capacité de l'aluminium à former des complexes stables avec les ions fluorures, présents dans la solution Ardrex, explique la variation de la vitesse de dissolution entre les deux solutions de décapage.



**Figure 152 : Evolution de la perte de masse de l'alliage 2214 en fonction du temps d'immersion dans la solution commerciale de décapage Ardrex 295GD**

Malgré le fait que la solution Ardrex soit plus corrosive (en raison de la présence de fluorures), l'efficacité du décapage n'est pas totale et provoque la présence de cuivre pur en surface.

### 1.3) Décapage de l'alliage 7050

En raison de la taille moyenne des particules intermétalliques, les observations microscopiques, réalisées sur l'alliage après immersion dans les solutions de décapage seront focalisées sur la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. L'étude électrochimique concernera principalement la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe mais nous pourrions discuter le devenir des phases MgZn<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>CuMg à partir de micrographies optiques et MEB après des immersions de longue durée dans les différentes solutions de décapage.

#### 1.3.1) Solutions de décapage base H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Al85 et Isoprep 161)

##### **Impact sur les phases intermétalliques :**

Dans ces solutions à base d'acide phosphorique, la résistance de polarisation moyenne de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe est deux fois plus grande en milieu Novaclean Al85 que dans la solution

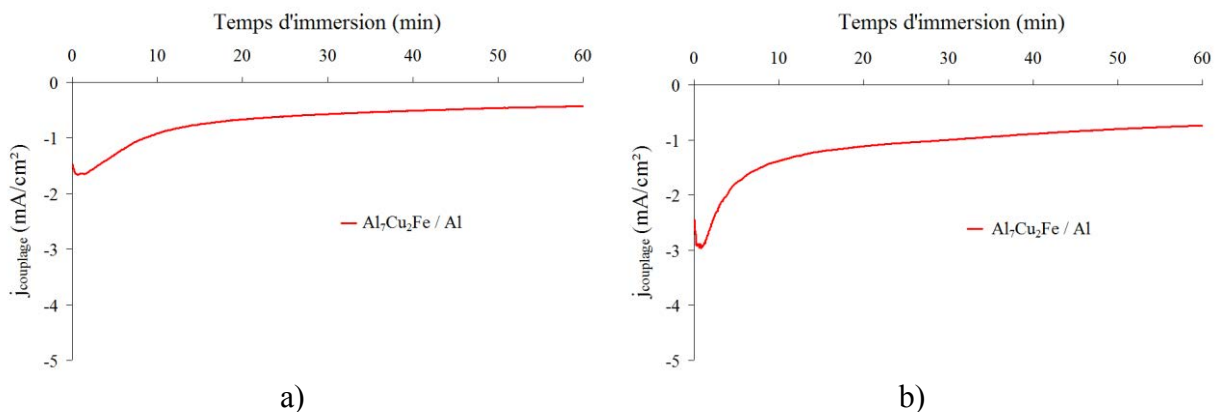


Isoprep 161, plus concentrée en acide phosphorique. L'activité électrochimique de la matrice est plus faible que celle des phases.

Solution	phase	Rp moyenne (Ω.cm <sup>2</sup> )	j <sub>couplage</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
Novaclean Al85	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	100	1,4
	Al	360	-
Isoprep 161	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	50	1,2
	Al	240	-

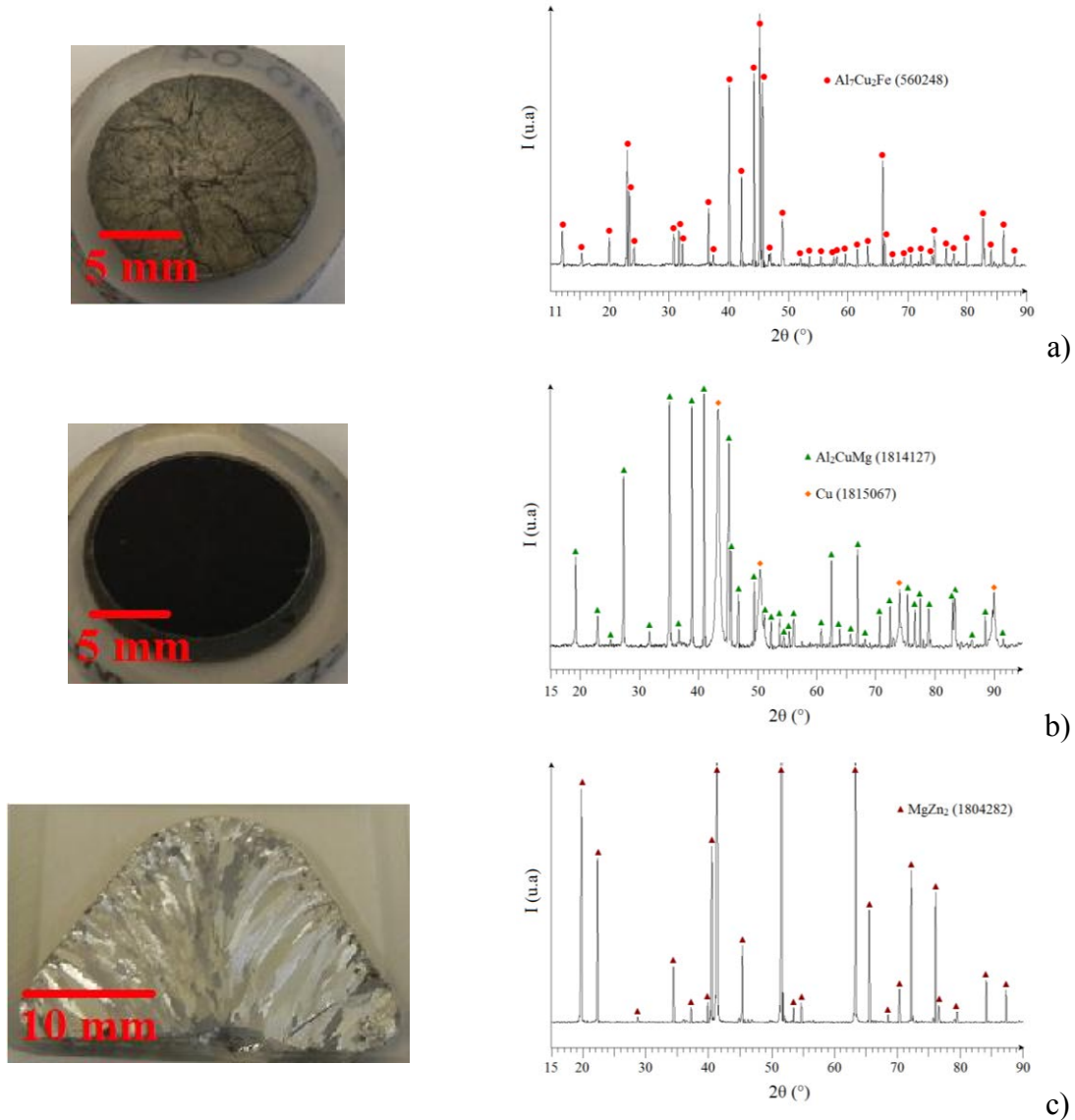
**Tableau 39 : Densité de courant de couplage  $j_{\text{couplage}}$  (Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe/Al) après 4min d'immersion dans Novaclean Al85 et 15min d'immersion dans Isoprep 161 et résistance de polarisation Rp de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et de l'aluminium pur dans ces mêmes solutions après le même temps d'immersion**

La densité de courant de couplage entre la matrice et les phases est également de l'ordre de 1 mA/cm<sup>2</sup>. Comme précédemment, l'épaisseur d'aluminium dissoute au cours du couplage galvanique est faible (< 0,5 μm) et ne permet pas de décrocher les particules au sein de l'alliage.



**Figure 153 : Evolution de la densité de courant de couplage du système Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe/Al dans les solutions Al85 (a) et Isoprep (b)**

Les observations optiques de la phase après 20 heures d'immersion (Figure 154a) confirment que la solution Novaclean Al85 a un impact très faible sur la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Par contre, la solution Isoprep 161, dont la concentration en acide phosphorique est supérieure, conduit à un enrichissement superficiel en cuivre de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (Figure 155a). La taille moyenne des nanoparticules de cuivre, estimée à l'aide de la relation de Debye-Scherrer, est proche de 50 nm dans le cas de l'Isoprep 161. La cinétique d'enrichissement en cuivre, déterminée à partir des observations en section, est d'environ 5 nm/min.

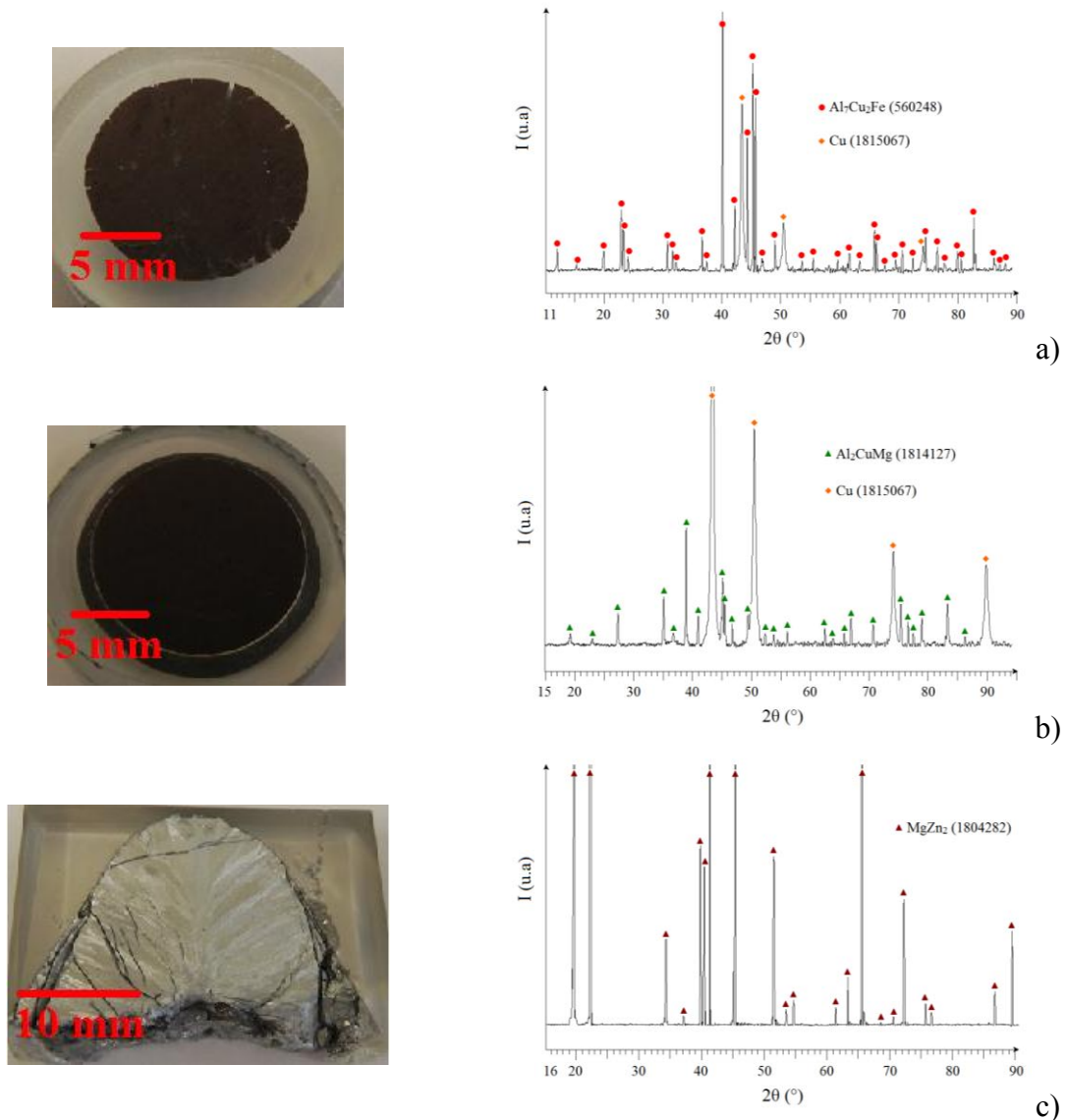


**Figure 154 : Micrographies optique de surface et analyse par diffraction des rayons X des phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (a), Al<sub>2</sub>CuMg (b) et MgZn<sub>2</sub> (c) après 20 heures d’immersion dans la solution Novaclean Al85**

Pour la phase Al<sub>2</sub>CuMg, l’analyse par diffraction des rayons X de la phase après immersion montre clairement la formation de nanoparticules de cuivre en surface (taille : 50 nm), quelle que soit la solution de décapage. L’immersion prolongée de la phase provoque le « de-alloying » de la particule.

La vitesse de formation moyenne du cuivre sur la phase a été estimée à 5 nm/min dans la solution Al85 et 15 nm/min dans la solution Isoprep 161.

La couleur sombre des phases au cuivre observée est expliquée par l’oxydation superficielle des nanoparticules de cuivre, de la même manière qu’en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure 155 : Micrographies optique de surface et analyse par diffraction des rayons X des phases  $Al_7Cu_2Fe$  (a),  $Al_2CuMg$  (b) et  $MgZn_2$ , (c) après 20 heures d’immersion dans la solution Isoprep 161**

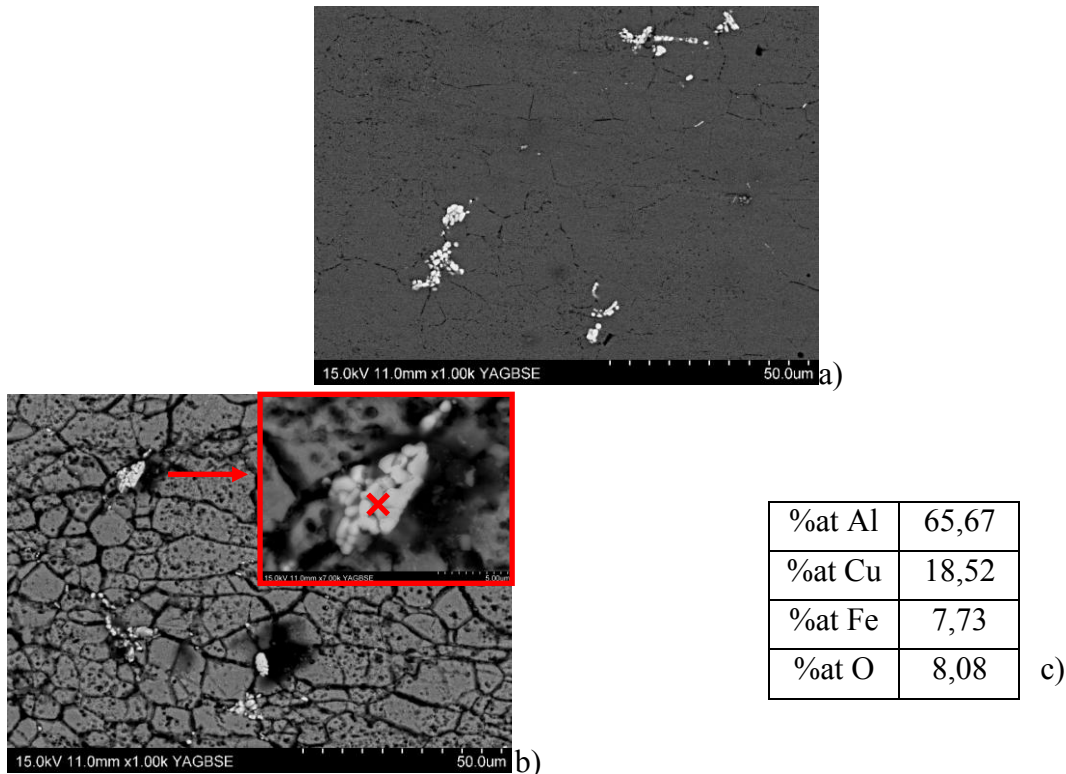
Enfin, la phase  $MgZn_2$  se dissout de façon homogène dans ce type de solution avec une vitesse d’environ 163 nm/min dans la solution Novaclean Al85 et 230 nm/min dans la solution Isoprep 161.

L’augmentation de la concentration permet d’augmenter la cinétique de dissolution (comme dans le cas des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$ ), mais également la vitesse d’enrichissement en cuivre ce qui peut être problématique lors de l’anodisation dans la mesure où le cuivre catalyse fortement le dégagement de dioxygène.

**Impact sur l’alliage 7050 :**

Les observations MEB de la Figure 156 confirment que la solution de référence Novaclean Al85 a un impact très faible sur la phase  $Al_7Cu_2Fe$ . Cette solution agit néanmoins sur les précipités présents aux joints de grains, et sur les précipités nanométriques de type  $MgZn_2$ .

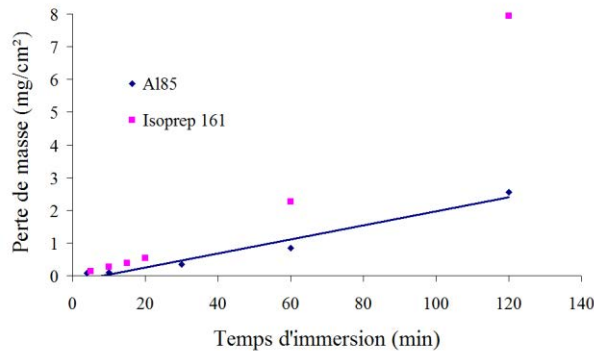
Le constat est quasi-similaire pour la solution Isoprep 161. La vitesse de dissolution des phases  $Al_7Cu_2Fe$  est plus importante mais reste insuffisante pour assurer la dissolution totale de la particule à l’issue du décapage.



**Figure 156 : Micrographies MEB de l’alliage 7050 après 4 minutes d’immersion dans la solution Novaclean Al85 (a) et après 15 minutes dans la solution Isoprep 161 (b) - Composition de la phase intermétallique (EDS)  $Al_7Cu_2Fe$  après immersion dans la solution Isoprep 161 (c)**

La Figure 157 qui donne l’évolution de la perte de masse en fonction du temps d’immersion montre que la vitesse de dissolution de l’aluminium est supérieure au contact de la solution Isoprep 161. L’épaisseur d’aluminium dissoute est d’environ  $0,28 \mu m$  après 4 minutes d’immersion dans la solution Novaclean Al85 et d’environ  $1,4 \mu m$  après 15 minutes d’immersion dans la solution Isoprep. Dans le cas de la solution de référence Novaclean Al85, la dissolution de la matrice voisine ne permet pas de décrocher les particules intermétalliques « grossières » dont la taille moyenne est comprise entre 1 et  $10 \mu m$ . Pour la solution Isoprep 161, la vitesse de dissolution de la matrice est cinq fois plus importante et peut de ce fait contribuer à éliminer les particules intermétalliques dont la taille est inférieure à  $1,5 \mu m$ .

D'autant que dans le cas de la phase  $Al_2CuMg$ , bon nombre de particules ont un diamètre inférieur à  $2 \mu m$ .



**Figure 157 : Evolution de la perte de masse de l'alliage 7050 en fonction du temps d'immersion dans les solutions commerciales de décapage Al85 et Isoprep 161**

Néanmoins, l'efficacité des solutions à base d'acide phosphorique reste limitée pour éliminer les particules intermétalliques « grossières » dans ce type d'alliages.

### 1.3.2) Solution de décapage base $H_2SO_4 + HNO_3$ (Socosurf A1806+A1856)

#### **Impact sur les phases intermétalliques :**

Dans cette solution de décapage, la phase  $Al_7Cu_2Fe$  est très active : elle se dissout avec une résistance de polarisation de quelques  $ohm.cm^2$  et ne montre pas de phénomène d'enrichissement en cuivre.

Pour les phases  $Al_2CuMg$  et  $MgZn_2$ , la Figure 158 montre que la dissolution de l'échantillon massif est totale après 20 heures d'immersion. La vitesse de dissolution est estimée respectivement à environ  $2 \mu m/min$  et de  $6 \mu m/min$ . La phase  $Al_2CuMg$  s'enrichit en cuivre en surface mais ce phénomène reste négligeable devant la vitesse de dissolution de la phase.



**Figure 158 : Micrographies optique de surface des phases  $Al_2CuMg$  (a) et  $MgZn_2$  (b) après 20 heures d'immersion dans la solution Socosurf**

Par conséquent, si nous considérons que la cinétique de dissolution des phases  $Al_2CuMg$  et  $MgZn_2$  déterminés à partir d'échantillons massifs, est similaire à celle des particules

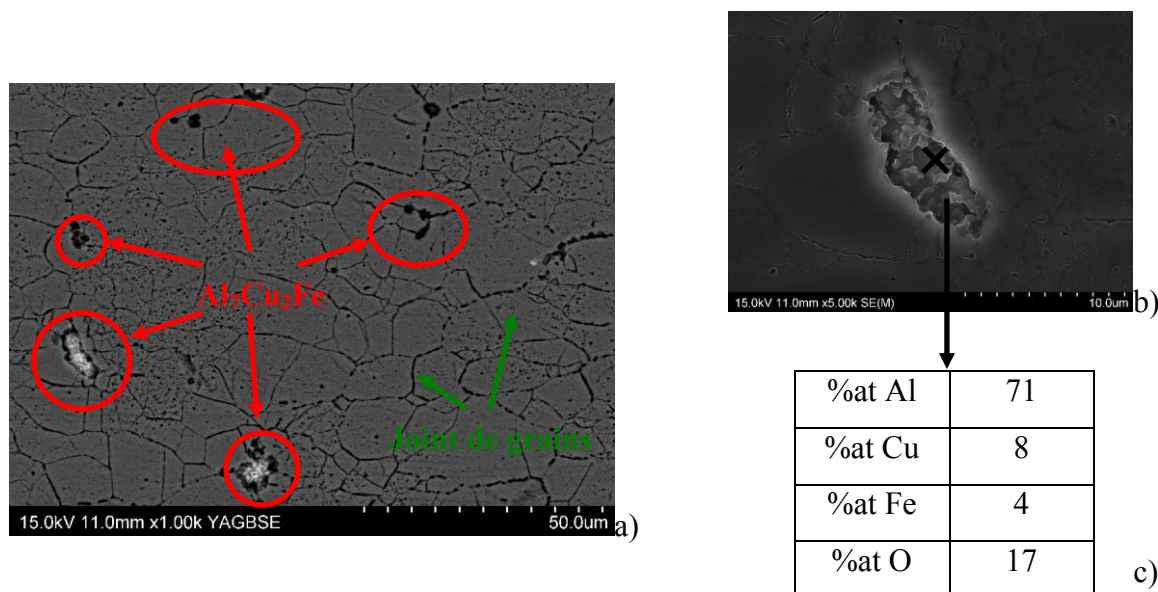
intermétalliques « grossières » présentes en surface de l'alliage 7050, celles-ci seront éliminées très rapidement par dissolution dans la solution Socosurf.

### Impact sur l'alliage 7050 :

La Figure 159 montre effectivement que la réactivité des phases de l'alliage 7050 est importante dans la solution Socosurf. Néanmoins, pour les précipités dont la taille est importante ( $>10 \mu\text{m}$ ), la cinétique de dissolution ne permet pas leur élimination totale comme cela a été observé sur la Figure 159b.

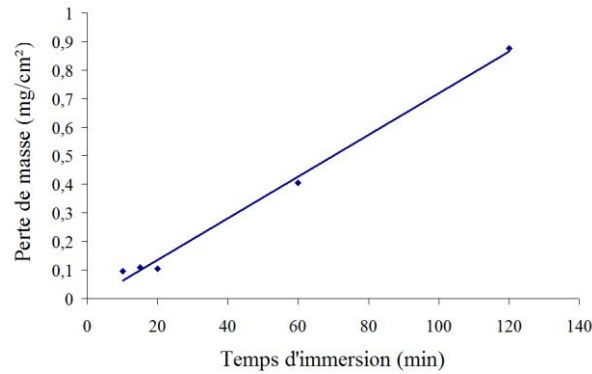
Cependant, les analyses EDS de la particule en cours de dissolution ne révèlent aucun enrichissement en cuivre au cours de l'étape de décapage.

Les observations MEB confirment également que la réactivité de la phase  $\text{MgZn}_2$  est très importante, entraînant, par dissolution, la formation de trous à l'intérieur des grains ainsi qu'aux joints de grains. La dissolution des joints de grains est également favorisée par la ségrégation lors de la synthèse d'atomes solubles tels que le magnésium et le zinc.



**Figure 159 : Micrographies MEB de l'alliage 7050 après 20 minutes d'immersion dans la solution Socosurf (a,b) et analyse EDS de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe après immersion (c)**

Concernant la perte de masse globale de l'alliage en fonction du temps d'immersion dans la solution Socosurf, la vitesse de dissolution de l'aluminium est très faible. En effet, après 20 minutes d'immersion, la perte de masse est d'environ  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  ce qui correspond à une épaisseur moyenne dissoute de 370 nm.



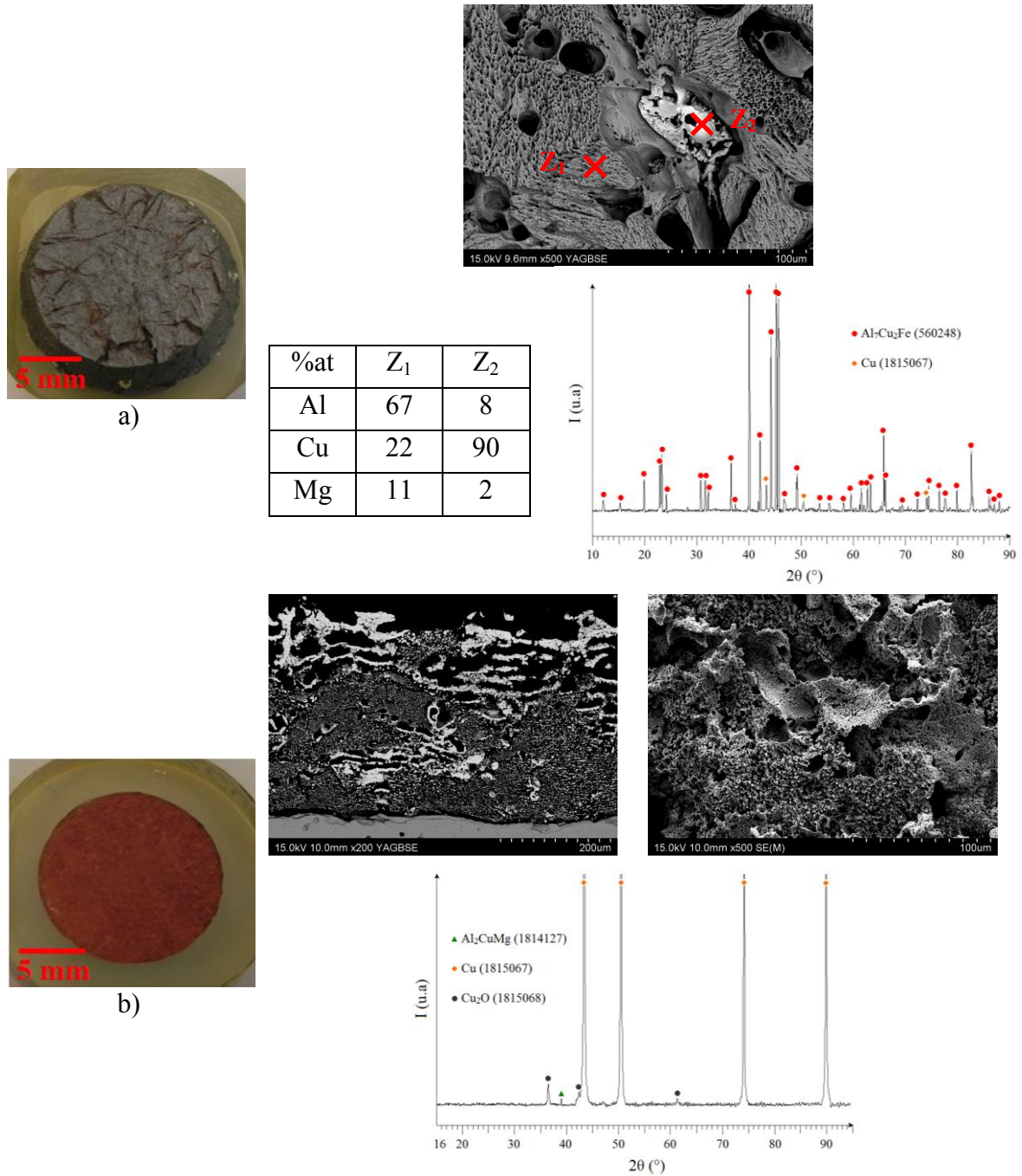
**Figure 160 : Evolution de la perte de masse de l'alliage 7050 en fonction du temps d'immersion dans la solution commerciale de décapage Socosurf A1858+A1806**

Cette solution est donc intéressante pour éliminer les particules en surface de l'alliage puisque la dissolution de l'aluminium est limitée alors que celle des phases  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$  et  $MgZn_2$  est importante. En définitive, la solution Socosurf semble être un bon compromis entre vitesse de dissolution des phases intermétalliques et vitesse de dissolution de l'aluminium de la matrice et pourrait de ce fait constituer une bonne alternative aux solutions à base d'acide phosphorique.

### 1.3.3) Solution de décapage base $H_2SO_4 + HNO_3 + HF$ (Ardrox 295GD)

#### **Impact sur les phases intermétalliques**

Dans le cas de la solution Ardrox, les observations optiques et MEB de la phase  $Al_7Cu_2Fe$ , après 20 heures d'immersion (Figure 161a) révèlent que la phase est globalement dissoute de façon homogène à une vitesse de 140 nm/min (déterminée sur 20 heures). Seules quelques zones sont plus riches en cuivre (EDS et diffraction des rayons X).



**Figure 161 : Micrographies optiques et MEB de surface  $Al_7Cu_2Fe$  (a),  $Al_2CuMg$  (b) après 20 heures d’immersion dans la solution Ardrex 295GD – Analyse par EDS et par diffraction des rayons X des phases après immersion**

Dans cette solution riche en fluorures, la phase  $Al_2CuMg$  subit un important phénomène de dissolution préférentielle conduisant à la formation d’une épaisse couche de nodules de cuivre. La vitesse moyenne d’enrichissement en cuivre (210 nm/min) est proche de la vitesse moyenne de dissolution de la phase sur 20 heures (~ 240 nm/min).

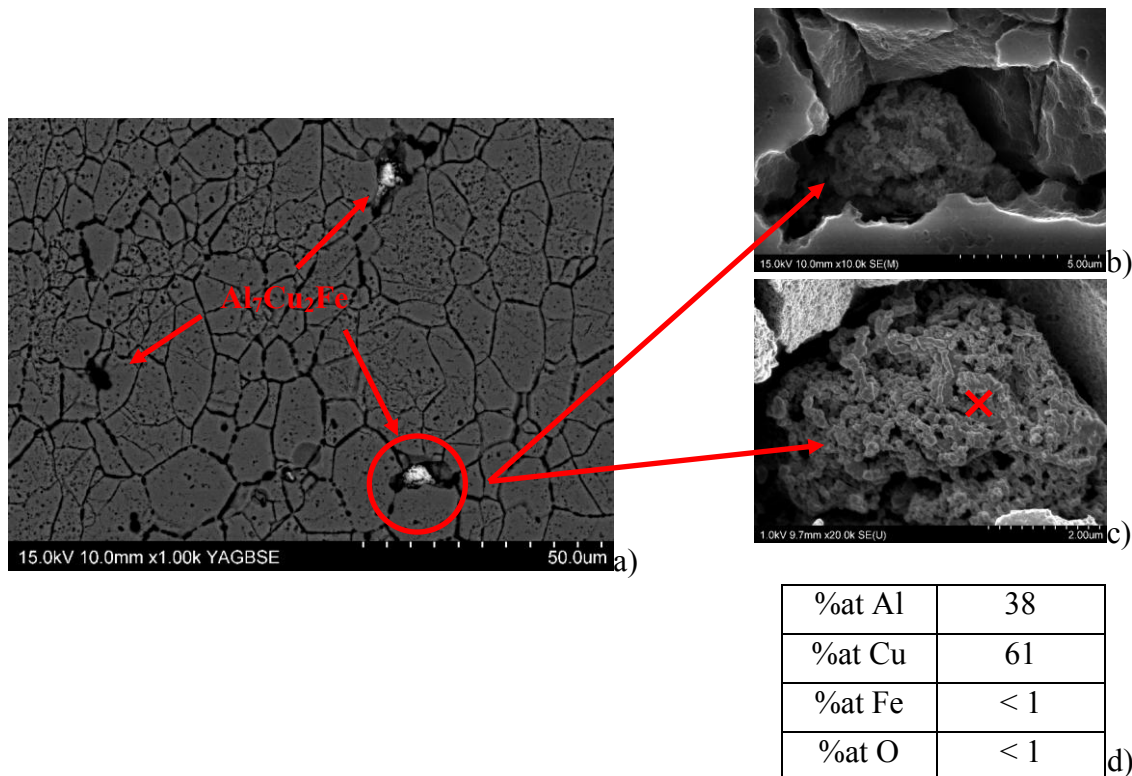


Solutions	Phases	$\Delta_m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Vitesse de dissolution (nm/min)
Socosurf A1856+A1806	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe	-70,3	140
	Al <sub>2</sub> CuMg	-102,2	240
	MgZn <sub>2</sub>	-1623,9	2650

**Tableau 40 : Estimation de la vitesse de dissolution en nm/min des phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>2</sub>CuMg et MgZn<sub>2</sub> dans la solution Ardrex 295GD**

### Impact sur l'alliage 7050 :

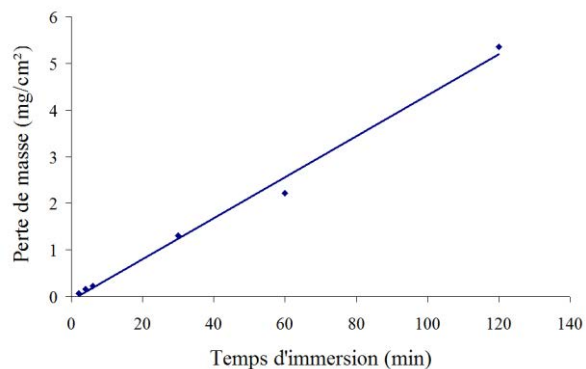
Comme le montrent les observations MEB de la Figure 162, la vitesse de dissolution de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe dans l'alliage 7050 est suffisante pour éliminer une majorité de ces particules en surface de l'alliage. Cependant, les particules de grande taille (>10 µm) ne sont pas totalement dissoutes et s'enrichissent en cuivre.



**Figure 162 : Micrographies MEB de l'alliage 7050 après 6 minutes d'immersion dans la solution Ardrex 295GD (a,b,c) et analyse EDS de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe après immersion (d)**

Par ailleurs, la forte réactivité des précipités durcissants de MgZn<sub>2</sub> laisse des petits trous à l'intérieur des grains et aux joints de grains.

Enfin, nous pouvons également observer que la vitesse de dissolution globale de l'alliage (estimée à partir de la perte de masse (Figure 163)), est importante et similaire à celle obtenue dans la solution Isoprep 161.



**Figure 163 : Evolution de la perte de masse de l'alliage 7050 en fonction du temps d'immersion dans la solution commerciale de décapage Ardrex 295GD**

En conclusion, la solution Ardrex 295GD permet de dissoudre efficacement les particules intermétalliques. Néanmoins, la dissolution des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$  n'est pas homogène et peut laisser du cuivre sous forme de nanoparticules à l'issue de l'étape de décapage. Cet enrichissement en cuivre peut s'avérer problématique puisque en présence de cuivre, le dégagement gazeux local de dioxygène lors de l'anodisation, sera plus important et pourra conduire à la formation de défauts majeurs dans la couche d'oxyde, similaires à ceux observés dans le chapitre III.

Cependant, la présence de fluorures pose un problème d'hygiène et sécurité dans le but d'une industrialisation future et l'impact sur la matrice d'aluminium est relativement important.

#### 1.4) Influence du décapage chimique sur la corrosion des alliages anodisés/colmatés

Pour étudier l'influence du décapage sur les propriétés en corrosion, les alliages décapés, anodisés puis colmatés 30 minutes dans une solution commerciale d'acétate de nickel à  $98^\circ C$ , sont placés en enceinte climatique pendant 1000 heures. Toutes les 250 heures environ, le nombre de piqûres est relevé. Le Tableau 41 donne l'évolution du nombre de piqûres en fonction du temps d'exposition et du prétraitement effectué.

Alliage	Décapage	Anodisation	Nombre de piqûres			
			250h	500h	750h	1000h
2214	Al85	Cycle industriel d'anodisation	0/nq/nq	2/>10/>10	2/nq/nq	3/nq/nq
	Isoprep		nq/nq	4/7	-	-
	Socosurf		0/nq/nq	0/0/0	0/nq/nq	1/nq/nq
	Ardrox		0/nq/nq	0/0/0	0/nq/nq	3/nq/nq
7050	Al85		2/nq	3/>10	5/nq	9/nq
	Isoprep		nq/nq	>10/>10	-	-
	Socosurf		1/nq/nq	1/3/>10	1/nq/nq	2/nq/nq
	Ardrox		2/nq/nq	3/2/>10	4/nq/nq	6/nq/nq

**Tableau 41 : Influence du décapage chimique dans des solutions commerciale sur la résistance à la corrosion localisées des alliages 2214 et 7050 anodisés et colmatés**

\*nq signifie que le nombre de piqûres n'a pas été quantifié

Ainsi, nous pouvons constater que la résistance à la corrosion des alliages 2214 et 7050 est faible avec un décapage base phosphorique de type Novaclean Al85 et Isoprep 161. Dans ces solutions, le pouvoir dissolvant sur les phases intermétalliques est faible favorisant la formation de défauts dans la couche d'oxyde lors de l'anodisation. Ces défauts facilitent l'accès des chlorures à l'aluminium et de ce fait, la formation rapide de piqûres après quelques heures d'exposition au brouillard salin (chapitre IV et V).

L'utilisation de solutions plus complexes (Socosurf et Ardrex), permet d'améliorer significativement la résistance à la corrosion de l'alliage 2214. Dans ce type de solution, la vitesse de dissolution augmente ce qui permet de dissoudre les particules « grossières » d'Al<sub>2</sub>Cu de façon homogène lors de l'immersion, contrairement à la phase AlCuFeMnSi qui est peu affectée par l'électrolyte. La phase AlCuFeMnSi est moins problématique pour la croissance de la couche d'oxyde puisque sous polarisation la phase se passive par un film mixte composé d'aluminium, de silicium, de manganèse et d'oxygène.

Dans le cas de l'alliage 7050, seule la solution Socosurf permet d'augmenter la résistance à la corrosion localisée de manière significative (BS). La solution Socosurf assure la dissolution des phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe, Al<sub>2</sub>CuMg et MgZn<sub>2</sub> à des vitesses très élevées favorisant l'anodisation de l'alliage, d'autant que la dissolution des phases est relativement homogène (pas d'enrichissement en cuivre des phases Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et Al<sub>2</sub>CuMg).

La solution Ardrex permet de dissoudre efficacement les précipités durcissants de composition MgZn<sub>2</sub> et la majorité des particules « grossières » d'Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe. Cependant, nous

avons pu observer pour les plus grosses d'entre elles, un enrichissement en cuivre de la particule lors de l'immersion, résultant du phénomène de « de-alloying ». Le même phénomène peut être observé pour la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . Ce phénomène de « de-alloying » s'avère catastrophique lors de l'anodisation et favorise la formation de défauts majeurs dans la couche d'oxyde. Par ailleurs, la présence de fluorure dans la solution favorise la dissolution de la matrice par formation de complexes solubles avec l'aluminium et peut favoriser la croissance d'une couche irrégulière lors de l'anodisation.

Pour conclure, pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages 2214 et 7050, il faut, lors de l'étape de décapage, que :

- la vitesse de dissolution des phases intermétalliques soit élevée et considérablement supérieure à la densité de courant de couplage qui tend généralement à les protéger cathodiquement,
- la dissolution des phases soit homogène afin d'éviter les enrichissements locaux en cuivre,
- le pouvoir oxydant de la solution soit suffisamment important pour empêcher la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  libérés lors de la dissolution des phases riches en cuivre à la surface de l'aluminium,
- l'action dissolvante de la solution sur la matrice en aluminium soit faible.

De manière générale, la résistance à la corrosion des alliages dépendra directement de la vitesse et du mécanisme de dissolution des phases intermétalliques riches en cuivre ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) lors de l'étape de décapage.

Les résultats obtenus montrent que si la dissolution des particules intermétalliques n'est pas totale, la reproductibilité des essais de corrosion n'est pas garantie.

## 2) Bilan du chapitre

L'étude de l'étape de décapage a montré que la résistance à la corrosion des alliages est directement dépendante de :

- La vitesse de dissolution des phases intermétalliques « grossières » lors de l'étape de décapage et plus particulièrement celle des phases riches en cuivre ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ),
- De leur mécanisme de dissolution (phénomène de « de-alloying » qui conduit à des enrichissements locaux en cuivre).

Dans le cas de décapage chimique, ces conditions ne sont pas toujours remplies si bien que l'utilisation de solutions plus complexes et dangereuses est nécessaire. L'usage industriel de ce type de solutions à base d'acide nitrique et fluorhydrique est difficile d'autant que les contraintes environnementales ne facilitent pas leur emploi. Le gain sur la résistance à la corrosion n'est pas toujours suffisant pour envisager leur utilisation (Ardrox et Socosurf) à grande échelle d'autant que la reproductibilité du traitement n'est pas garantie.

La perspective de ce travail (non présentée pour cause de valorisation industrielle) est d'avoir recours à un décapage électrolytique dans le même milieu que l'anodisation ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  200g/l) qui permettrait à l'avenir :

- d'utiliser des solutions moins dangereuses pour une application à grande échelle, sans acide nitrique et fluorhydrique notamment,
- de simplifier le procédé industriel actuellement utilisé en fusionnant les étapes de décapage et d'anodisation (la base de l'électrolyte de décapage correspond à la concentration du bain d'anodisation,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200g/l).

Les premiers résultats montrent que la vitesse de dissolution des phases intermétalliques est plus importante (pouvoir décapant augmenté par la tension appliquée) et permet dans la majorité des cas d'éliminer de façon homogène les particules « grossières » de la surface des alliages. La formulation de l'acide peut permettre d'éviter la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface riche en aluminium au potentiel libre. De ce fait, la résistance à la corrosion peut considérablement être améliorée et les échantillons ainsi traités peuvent atteindre 1000 heures d'exposition avec moins de 3 piqûres. La reproductibilité des résultats, qui peut être problématique dans le cas du décapage chimique, est bonne. D'autre part, le développement de nouvelles techniques de colmatage prometteuses permettrait d'envisager des résistances à la corrosion encore meilleures sur ce type d'alliages.



## Références bibliographiques

- 
- [1] J. G Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16ème édition par Mc Graw Hill, 359
- [2] K. Mizuno, A. Nylund, I. Olefjord, *Surface reactions during pickling of an aluminium magnesium silicon alloy in phosphoric acid*, *Corrosion Science* 43 (2001) 381-396
- [3] M. Gouider, M. Feki, S. Sayadi, *Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing  $H_3PO_4$ , HF and/or  $H_2SiF_6$* , *Journal of Hazardous Materials* 170 (2-3) (2009) 962-968





## Conclusions générales et perspectives

Dans le but d'améliorer la protection de la santé et de l'environnement, la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) sur les produits chimiques a été mise en place en 2007. À court terme, ce dispositif doit permettre une meilleure gestion des risques liés à l'utilisation de substances chimiques dangereuses. À long terme, l'utilisation et le stockage de produits chimiques toxiques pour l'homme et l'environnement sera soumise à de sévères restrictions, risquant de pénaliser les entreprises.

Dans ce cadre, les industriels du domaine de l'aéronautique cherchent à remplacer les composés à base de chrome hexavalent ou les sels de métaux lourds comme le nickel (II) dans leur gamme de protection anticorrosion comme les procédés d'anodisation. Ainsi, après une thèse sur le colmatage, réalisée au sein de l'IJL par Aurélie Pernot-Gehin, il a été mis en évidence que la microstructure des alliages d'aluminium influençait directement la qualité de l'oxyde formée lors de l'étape d'anodisation. Le projet MODELIA, dans lequel s'inscrivent ces travaux de recherche, avait pour objectif de caractériser le comportement des phases intermétalliques dans ces alliages d'aluminium afin de définir une stratégie chimique ou électrochimique à adopter pour limiter leur influence lors des traitements de surface et spécialement lors de l'anodisation.

Ainsi, nous avons effectivement constaté que la microstructure des alliages 2214 et 7050 et plus précisément la présence de particules intermétalliques « grossières » ou « durcissantes » est problématique pour la croissance de la couche d'oxyde lors de l'étape d'anodisation et favorise la formation de défauts majeurs tels que de larges trous ou fractures.

La première partie de cette étude a permis d'identifier la majorité des particules intermétalliques des alliages 2214 et 7050.

Alliage	Particules intermétalliques « grossières » (1-20 $\mu$ m)	Particules intermétalliques « durcissantes » (< 200nm)
2214-T6	Al <sub>2</sub> Cu (Al,Cu) <sub>16</sub> (Mn,Fe) <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> Cu
7050-T74	Al <sub>7</sub> Cu <sub>2</sub> Fe Al <sub>2</sub> CuMg Mg <sub>2</sub> Si	MgZn <sub>2</sub>

**Tableau 42 : Principales particules intermétalliques identifiées dans les alliages 2214 T6 et 7050 T74**

Comme la densité surfacique de la phase  $Mg_2Si$  est inférieure à 0,1%, l'étude a été limitée aux phases  $Al_2Cu$ ,  $(Al,Cu)_{16}(Mn,Fe)_4Si_3$  pour l'alliage 2214 et  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_2CuMg$  et  $MgZn_2$  pour l'alliage 7050.

Dans un second temps, ces phases ont été synthétisées avec les techniques d'élaboration disponibles au laboratoire, afin d'obtenir des échantillons massifs, monophasés et exploitables pour réaliser des mesures électrochimiques.

L'étude du comportement électrochimique des échantillons élaborés au potentiel de corrosion a montré que le processus de corrosion des phases riches en cuivre ( $Al_2Cu$ ,  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$ ) est similaire et repose sur le phénomène de « de-alloying ». Ce phénomène conduit, par dissolution sélective de l'aluminium, du magnésium et/ou du fer, à l'enrichissement surfacique en cuivre des échantillons. Dans le cas des phases  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al_2CuMg$ , celui-ci correspond à la formation de nodules nanométriques de cuivre métallique qui forment une structure poreuse dont l'épaisseur dépend de la composition de la phase et de l'électrolyte considéré. Dans le cas de la phase  $Al_2Cu$ , sa structure cristallographique permet, en milieu  $H_2SO_4$ , la formation d'une couche compacte de quelques nanomètres qui bloque le processus de dissolution. En revanche, en milieu  $NaCl$ , la dissolution d'une partie du cuivre par complexation avec les ions chlorures ne permet pas la formation d'une telle couche si bien que la présence de nanoparticules a également été observée.

Dans le cas de la phase  $(Al,Cu)_{16}(Mn,Fe)_4Si_3$ , l'immersion prolongée de l'échantillon dans une solution de chlorure de sodium conduit à la formation d'une couche passive dont la partie interne correspond à un film de type aluminosilicate et la partie externe à un film d'oxyhydroxyde riche en Fe (III) et en Mn (IV). En milieu  $H_2SO_4$ , la phase est dissoute préférentiellement avec des cinétiques élevées qui conduisent à un enrichissement en cuivre sous la forme d'amas éparses de nanoparticules et dans une moindre mesure de silicium sous forme oxydé ( $SiO_2$ ).

Enfin, en milieu  $NaCl$ , l'immersion prolongée de la phase  $MgZn_2$  favorise la formation d'un film mince composé principalement d'hydrochlorure et d'hydrocarbonate de zinc. La structure en feuillets de ces composés peut également permettre l'incorporation d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc probablement sous la forme  $ZnO.xH_2O$ . En milieu  $H_2SO_4$ , la phase est dissoute de façon homogène avec une cinétique très élevée.

L'étude du comportement électrochimique de ces phases intermétalliques à haut potentiel dans l'électrolyte d'anodisation ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l) a également été abordée au cours de ce projet. Ainsi, nous avons pu montrer que les phases riches en cuivre sont dissoutes à des cinétiques très élevées qui peut conduire à un enrichissement en cuivre de l'échantillon. La couche de cuivre pur formée par le phénomène de dissolution sélective peut représenter jusqu'à 10% de l'épaisseur totale dissoute dans le cas de la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . De plus, ces phases, notamment dans le cas de  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  et  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , catalysent la réaction d'oxydation de l'eau (jusqu'à 70% du courant total) et sont directement responsables de la formation de défauts dans la couche d'oxyde formée lors de l'anodisation.

Dans le cas de la phase  $\text{AlCuFeMnSi}$ , la polarisation anodique favorise la formation de couches d'oxyde poreuses dont la morphologie et l'épaisseur dépendent de la tension appliquée. Le rendement de formation des couches d'oxyde est d'environ 40% alors que le rendement d'oxydation de l'eau est de 50%. L'important dégagement gazeux qui en découle favorise le décrochement des différentes couches d'oxyde et entraînera par conséquent la formation de larges défauts dans la couche d'oxyde d'aluminium formée lors de l'anodisation de l'alliage 2214.

Enfin, la phase  $\text{MgZn}_2$  a montré un comportement passif sous polarisation conduisant à la formation d'une couche mixte, fine et compacte de type  $\text{ZnO/MgO}$ . Néanmoins, nous avons montré, à partir de mesures AESEC, que la vitesse de dissolution de la phase intermétallique est considérablement supérieure à la cinétique de formation de l'oxyde expliquant la formation de petits trous, lors de l'étape d'anodisation de l'alliage 7050, dans la couche d'oxyde d'aluminium qui résultent de la dissolution des précipités durcissants.

Le comportement électrochimique des phases intermétalliques à haut potentiel et au potentiel de corrosion, étudié sur des échantillons massifs, a permis d'expliquer le mécanisme de corrosion des alliages 2214 et 7050. Ainsi, la présence de ces particules favorise la formation, lors de l'anodisation, de défauts majeurs dans la couche d'oxyde constituant des points faibles (amorce de la corrosion). En milieu marin, la présence de chlorures accélère ensuite la propagation des piqûres par dissolution rapide des précipités durcissants. La propagation des piqûres est accélérée par le couplage galvanique qui dans le cas de l'alliage 7050 favorise la dissolution de ces précipités de composition  $\text{MgZn}_2$  alors que dans le cas de l'alliage 2214, celui-ci tend à protéger cathodiquement les précipités durcissants de composition  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . L'influence du couplage galvanique explique probablement que la profondeur des piqûres est généralement supérieure dans le cas de l'alliage 7050.

Comme la présence de particules intermétalliques à la surface des alliages influence directement la résistance à la corrosion de ces deux alliages, une solution envisagée dans le cadre de ce projet consiste à éliminer ces particules lors de l'étape de décapage pour favoriser la croissance d'une couche plus régulière avec moins de défauts lors de l'anodisation des alliages.

L'étude de l'influence du décapage des alliages sur la résistance à la corrosion a montré les limites d'un décapage de type chimique. L'utilisation de solutions complexes et souvent dangereuses ne permet pas d'augmenter significativement la résistance à la corrosion des alliages et peut poser des problèmes de stabilité dimensionnelle des pièces en raison de vitesse de dissolution élevée de la matrice.

En revanche, un décapage électrolytique dans un électrolyte à base d'acide sulfurique permet d'augmenter considérablement les cinétiques de dissolution des phases intermétalliques et de limiter l'enrichissement en cuivre des alliages en favorisant une dissolution plus homogène des particules intermétalliques et en empêchant la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la surface des alliages. De plus, l'utilisation d'un tel électrolyte de décapage permet d'intensifier le procédé dans son ensemble, c'est à dire de réaliser les étapes de décapage et d'anodisation dans le même bain. Ce nouveau procédé n'a pas pu être détaillé pour des raisons de confidentialité, mais améliore considérablement la résistance à la corrosion des alliages 2214 et 7050 et permet d'atteindre les objectifs fixés dans le cadre du projet MODELIA : 1000 heures de tenue en brouillard salin. La reproductibilité des mesures est également améliorée et dépend directement de la maîtrise de la dissolution des particules intermétalliques des alliages.

En définitive, le projet MODELIA a permis de montrer l'influence directe du comportement chimique et électrochimique des phases intermétalliques sur la croissance de la couche anodisée en milieu sulfurique et sur la tenue en corrosion des alliages. Il a également été montré qu'il est possible de maîtriser les cinétiques et mécanismes de dissolution des particules intermétalliques dans les procédés de traitement de surface afin de maximiser la résistance à la corrosion de ces matériaux. L'utilisation de procédés de colmatage plus performants, notamment à base de chrome (III), de molybdates ou de sels de cérium pourra contribuer à améliorer encore la résistance à la corrosion de ces deux alliages.

# Annexes



## Annexe 1

*Paramètres modélisés à partir des circuits électriques équivalents décrits dans  
le manuscrit*

**Dans NaCl 35 g/l :**

Temps d'immersion (heure)	R <sub>élec</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub> (μS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>2</sub> (μS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
2	18	102	0,91	3539	102	0,68	13830
4	17,8	152	0,92	3378	97	0,61	34660
6	18	209	0,92	4569	419	0,77	11370
8	18,3	267	0,92	2145	903	0,82	13580
10	18,6	361	0,92	2457	1053	0,93	4179
12	17,8	431	0,93	3856	627	0,75	9616
14	18,6	488	0,94	4465	231	0,68	9908
16	18,2	572	0,94	4546	183	0,62	14510
18	16,6	720	0,94	12400	117	0,57	13900
20	17,5	819	0,95	5750	157	0,54	29260

**Tableau 43 : Cas de la phase Al<sub>2</sub>Cu dans NaCl 35 g/l**

Temps d'immersion (heure)	R <sub>élec</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub> (μS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>2</sub> (μS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
2	16,5	12,5	0,72	4386	115	0,66	1337
4	16,33	139	0,89	3217	165	0,63	1919
6	17,27	146	0,80	1017	262	0,77	2032
8	17,79	235	0,81	957	401	0,74	1809
10	17,87	326	0,82	1050	499	0,84	1457
12	17,89	386	0,82	1132	560	0,79	1954
14	18,04	434	0,82	1168	669	0,85	1446
16	18,15	475	0,82	1102	670	0,78	1715
18	18,25	516	0,82	1155	831	0,85	1334
20	18,33	547	0,82	1103	844	0,77	1614

**Tableau 44 : Cas de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe dans NaCl 35 g/l**

Temps d'immersion (heure)	$R_{\text{élec}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_1$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_2$ ( $\text{mS} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
2	19,8	720	0,86	1608	4,71	1	240
4	20,1	1230	0,89	407	0,34	0,74	1145
6	20,7	2000	0,92	540	0,43	0,97	995
8	21,2	2540	0,94	206	0,73	0,97	899
10	21,7	3170	0,93	213	0,79	0,99	1053
12	22,6	3350	0,94	174	1,23	1	797
14	21,6	3700	0,94	151	1,83	1	624
16	21,4	4210	0,93	139	2,35	1	578
18	21,1	4110	0,96	86	3,68	1	546
20	20,8	4760	0,94	74	4,50	1	426

**Tableau 45 : Cas de la phase  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  dans  $\text{NaCl}$  35 g/l**

Remarque :

Pour les phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ , le pourcentage d'erreur sur les paramètres  $\text{CPE}_2$ ,  $n_2$  et  $R_2$  est compris entre 30 et 100%.

Temps d'immersion (heure)	$R_{\text{élec}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_1$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\text{CPE}_2$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$W$ ( $\mu\text{S} \cdot \text{s}^{0,5} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
2	18	15,4	0,89	851	2,5	0,89	53790	-
4	14,5	35,8	0,84	3019	36,2	0,68	26460	-
6	14,9	39,9	0,86	3790	48,2	0,68	10310	-
8	15,1	44,5	0,87	5363	51,6	0,83	8408	-
10	15,1	46,5	0,86	6455	61,5	0,84	7488	-
12	15,1	47,7	0,87	7016	70,4	0,95	5564	-
14	15,2	48,6	0,87	6897	69,2	0,90	6333	-
16	15,3	51,3	0,88	7432	77,2	0,95	5504	-
18	15,2	50,8	0,87	7420	72,1	0,92	6908	-
20	14,8	49,7	0,87	6672	64,8	0,88	8144	547
48	14	49,2	0,88	6643	118,7	0,84	7184	812
72	14,3	49	0,88	7118	123,2	0,77	8081	780

**Tableau 46 : Cas de la phase  $\text{AlCuFeMnSi}$  dans  $\text{NaCl}$  35 g/l**

Après 2 heures d'immersion, les paramètres associés à  $\text{CPE}_1$  et  $R_1$  correspondent respectivement à la capacité de double couche de la phase « nu » et à la résistance aux transferts de charges (reporté en rouge dans le Tableau 46).



**Dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l :**

Temps d'immersion (heure)	R <sub>élec</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub> (μS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>dl</sub>	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>film</sub> (mS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>film</sub>	R <sub>film</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
2	1,6	23,4	1	2	0,23	0,86	1180
4	1,6	16,1	1	2	0,40	0,89	1250
6	1,7	23,2	0,96	2,2	0,50	0,88	1180
8	1,8	25,5	0,93	2,1	0,53	0,85	1200
10	1,9	30,1	0,91	2,1	0,60	0,86	1050
12	2	28,9	0,93	1,5	0,83	0,90	1200
14	2,1	17,1	0,98	1,2	1,02	0,86	1240
16	2,2	15,7	0,98	1,2	0,99	0,87	1150
18	2,2	22,9	0,97	0,9	1,12	0,90	1180
20	2,2	18,9	0,98	0,9	1,22	0,86	1000

**Tableau 47 : Cas de la phase Al<sub>2</sub>Cu dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Temps d'immersion (heure)	R <sub>élec</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub> (mS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
2	1,7	28	0,93	4,7
4	1,7	72	0,90	4
6	1,7	101	0,90	3,9
8	1,8	130	0,90	4
10	1,9	157	0,89	4,2
12	1,8	173	0,88	4,4
14	1,8	191	0,89	4,3
16	1,7	212	0,85	4,6
18	1,8	227	0,86	4,7
20	1,8	238	0,86	4,8

**Tableau 48 : Cas de la phase Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**

Temps d'immersion (heure)	R <sub>élec</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>1</sub> (mS.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> )	n <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
2	1,8	172	0,89	1,2
4	1,8	312	0,94	1,3
6	1,8	395	0,93	1,6
8	1,9	467	0,92	2,1
10	2	524	0,89	2,2
12	2,1	563	0,91	3
14	-	-	-	-
16	2	654	0,89	3,4
18	2,1	578	0,90	4,1
20	2,5	590	0,88	3,9

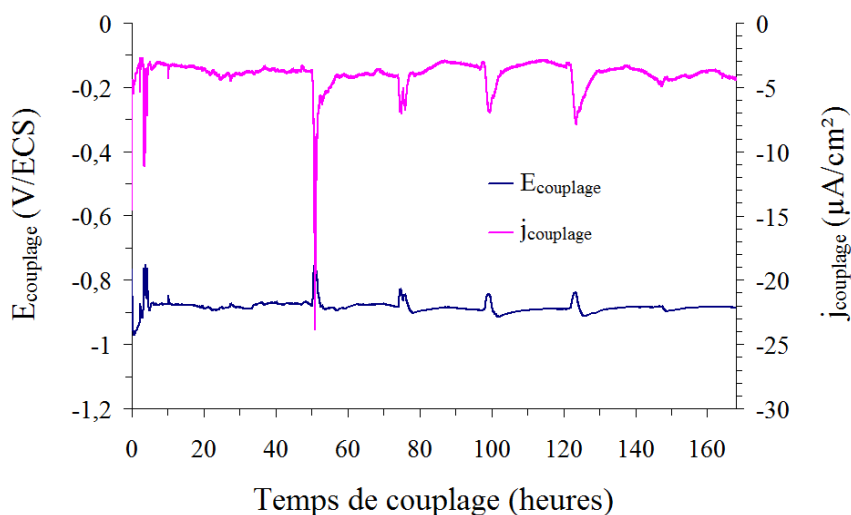
**Tableau 49 : Cas de la phase Al<sub>2</sub>CuMg dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l**



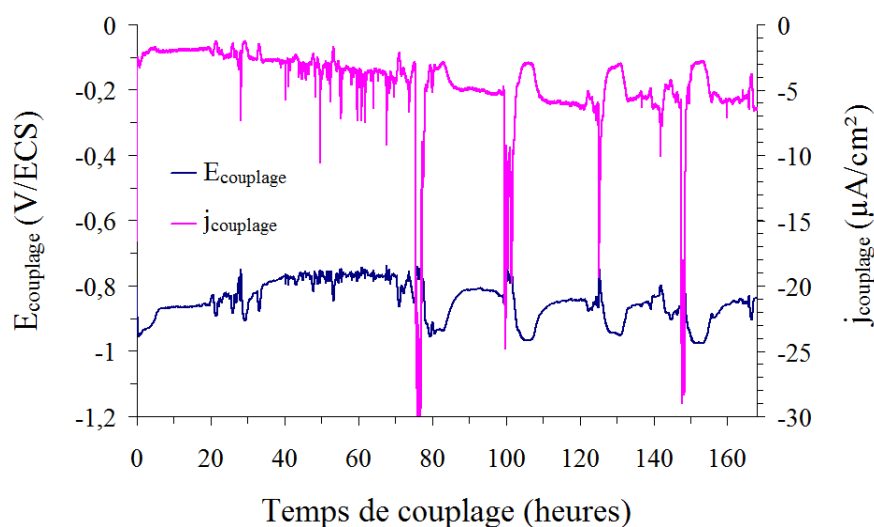
## Annexe 2

### Couplage galvanique entre les différentes phases intermétalliques et l'aluminium pur ( $S_c = S_a$ ) dans NaCl 35 g/l

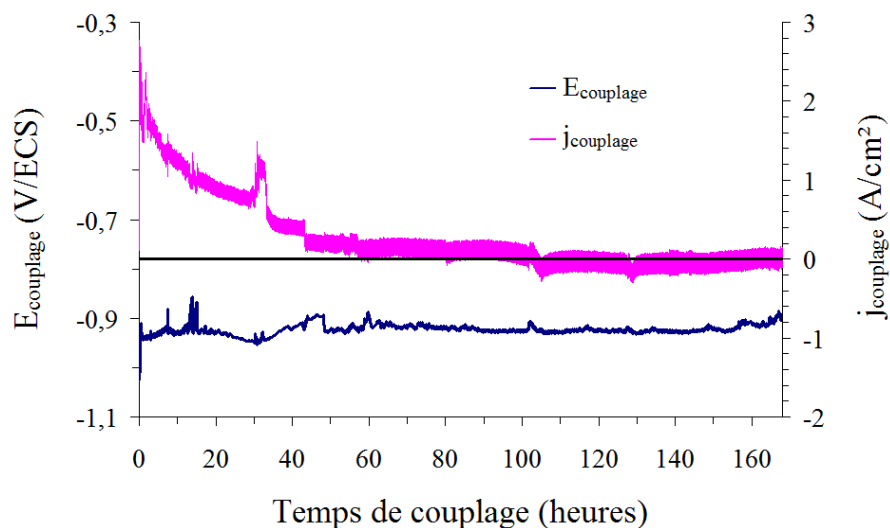
En accord avec le montage électrochimique présenté dans le chapitre II, lorsque le courant de couplage est inférieur à 0, la réaction a lieu sur la phase intermétallique et la réaction anodique correspond alors à l'oxydation de l'électrode d'aluminium. Lorsque le courant de couplage est supérieur à 0, la réaction cathodique a lieu sur l'électrode d'aluminium et la réaction anodique correspond alors à l'oxydation de la phase intermétallique.



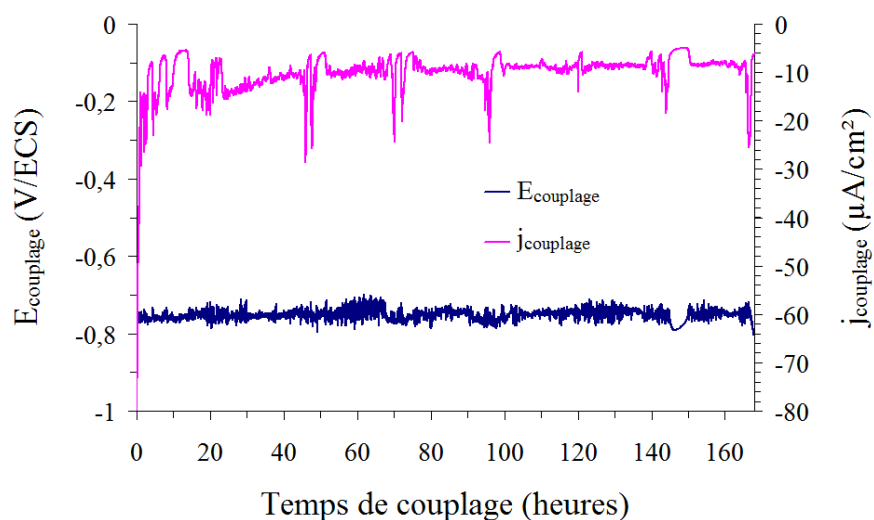
#### Couplage galvanique Al<sub>2</sub>Cu/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l



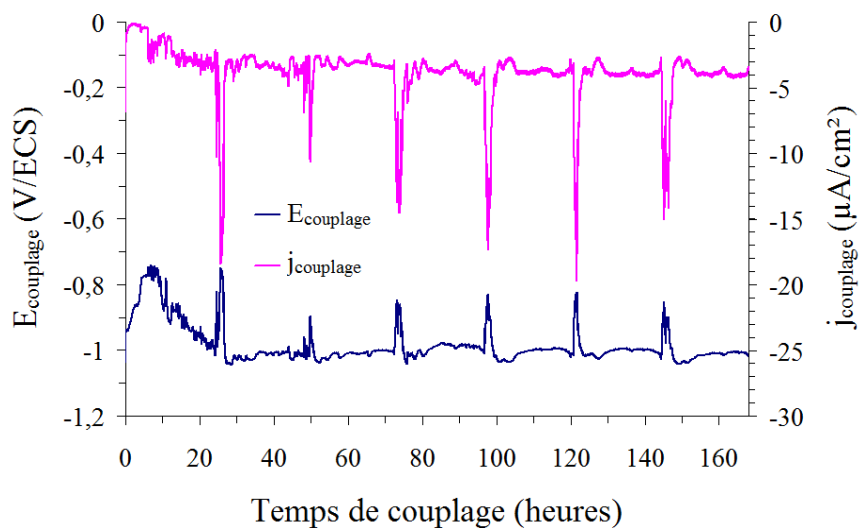
#### Couplage galvanique Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l



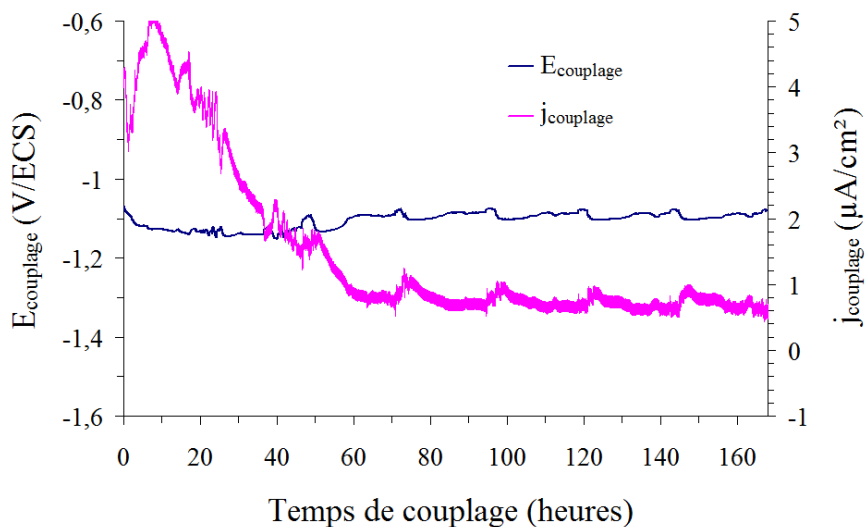
**Couplage galvanique Al<sub>2</sub>CuMg/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l**



**Couplage galvanique Cu pur/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l**



**Couplage galvanique AlCuFeMnSi/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l**



**Couplage galvanique MgZn<sub>2</sub>/Al pur : Evolution du potentiel et de la densité de courant de couplage pendant 1 semaine dans NaCl 35 g/l**





## Résumé

L'étude du comportement électrochimique des phases intermétalliques  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Al,Cu})_{16}\text{Mn}_4\text{Si}_3$  et  $\text{MgZn}_2$ , caractéristiques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74 et réalisée à partir d'échantillons massifs synthétisés, a montré que la formation de défauts majeurs dans la couche d'oxyde, obtenue par anodisation des alliages en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 g/l, était directement due à la présence de ces particules au sein des alliages. L'important dégagement gazeux d'oxygène qui se produit à la surface de ces particules lors de l'étape d'anodisation explique la formation de trous et de fractures dans la couche d'oxyde. En milieu marin, ces défauts facilitent la migration des ions chlorures à la surface de l'alliage mise à nu localement et favorisent par conséquent le développement de la corrosion localisée. Les résultats obtenus en milieu  $\text{NaCl}$  35 g/l ont permis de mieux comprendre le mécanisme de corrosion des phases intermétalliques ainsi que leur rôle sur la propagation des piqûres. L'élimination des particules intermétalliques de la surface des alliages lors de l'étape de décapage (avant anodisation) permet de favoriser une croissance plus régulière de la couche d'oxyde lors de l'anodisation. Par conséquent, la résistance à la corrosion des alliages 2214 et 7050 augmente considérablement, permettant d'atteindre les objectifs fixés lors de ce projet.

Mots clés : alliages d'aluminium, phases intermétalliques, corrosion, décapage, anodisation

## Abstract

The electrochemical behaviour of the bulk intermetallic particles such as  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ,  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Al,Cu})_{16}(\text{Mn,Fe})_4\text{Si}_3$  and  $\text{MgZn}_2$  showed that the formation of wide defects in the oxide layer during the 2214-T6 and 7050-T74 alloys anodization was directly due to the presence of these kind of particles in the microstructure which are able to sustain both high dissolution rate and high water oxidation kinetics in acidic electrolyte. In marine environment, these defects facilitate the migration of aggressive ions like chloride on the locally bare alloys and are the onset of the pitting corrosion. The results obtained in 3.5 wt.% sodium chloride electrolyte permit to understand the corrosion mechanism of the intermetallic phases and their influence on the pits propagation. The optimization of the alloys pickling conditions in order to remove this kind of particles (prior to the anodization step) has been investigated in this work. Consequence of removing intermetallic particles, the aluminium enrichment of the surface facilitates the oxide growth and the formation of regular layer. The corrosion tests on treated aluminium alloys have clearly showed the influence of the pickling step on the resistance corrosion of 2214 and 7050 alloys, reaching the objectives fixed in this project.

Keywords: aluminium alloys, intermetallic phases, localized corrosion, pickling, anodization