



HAL
open science

Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module

Sandrine Payan

► **To cite this version:**

Sandrine Payan. Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00003521

HAL Id: tel-00003521

<https://theses.hal.science/tel-00003521>

Submitted on 9 Oct 2003

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.

N° d'ordre : 2420

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Sandrine PAYAN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

(arrêté du 30 mars 1992)

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Comportement à la corrosion galvanique
de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium
renforcée par des fibres de carbone haut-module

Soutenue le 03 octobre 2001

Après avis de :

MM. R.OLTRA
H.VINCENT

Directeur de Recherche, LRRS, Dijon
Professeur, LMI, Lyon

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. D.DESJARDINS
J.ETOURNEAU
R.OLTRA
H.VINCENT
B.MORTAIGNE

Professeur, Directeur du LMP, Bordeaux
Professeur, Directeur de l'ICMCB, Bordeaux
Directeur de Recherche, LRRS, Dijon
Professeur, LMI, Lyon

Président
Rapporteur
Examineurs

Mme M-H.VIDAL-SETIF

Docteur, Ingénieur SPAé, DGA, Paris
Ingénieur de recherche, ONERA, Paris

MM. Y.LE PETITCORPS
J-M.OLIVE

Professeur, ICMCB, Bordeaux
Chargé de Recherche, LMP, Bordeaux

A mes parents

A mon frère, François-Xavier

A Jérôme

Le futur appartient à ceux qui croient à la beauté de leurs rêves.

Eleanor Roosevelt

Diverses personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse. Au travers de ces deux pages, je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements.

Il m'est impossible de ne pas commencer en remerciant Messieurs **Didier Desjardins** et **Jean Etoumeau** de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires dès mon stage de DEA et d'avoir accepté d'être respectivement président et rapporteur de mon jury de thèse. C'est au L.M.P. et à l'I.C.M.C.B. que j'ai pu en effet découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur les plans scientifique et humain.

Ensuite, je voudrais remercier Messieurs **Roland Oltra** et **Henry Vincent** d'avoir eu la gentillesse d'examiner et de juger ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Oltra de m'avoir accueillie au sein du LRRS à Dijon, afin d'entamer une collaboration sur ce sujet de recherche, et de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances scientifiques.

Une passion pour la recherche, des idées pleins la tête, de larges compétences scientifiques, une écoute, une présence discrète, une grande patience et des conseils judicieux, telles sont les qualités que j'ai pu apprécier chez mes directeurs de thèse, **Yann Le Petitcorps** et **Jean-Marc Olive**. Durant ces trois années, ils m'ont donné les moyens de mener à bien ce projet de recherche tout en me laissant l'opportunité de travailler dans l'enseignement. La confiance qu'ils ont placée en moi m'a permis de progresser et d'atteindre les objectifs fixés, qu'ils soient industriels ou académiques. Je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance ainsi que toute mon amitié et je souhaite avoir de nouveau l'occasion de travailler avec eux.

Ce travail de thèse résulte d'une demande de la Société EADS, qui a fourni les matériaux de l'étude, et a été financé par la DGA. Je voudrais exprimer ma gratitude à Monsieur **Bruno Mortaigne** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et à mon avenir professionnel et pour avoir participé à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Madame **Marie-Hélène Vidal-Setif** qui m'a largement fait bénéficier de ses connaissances sur les matériaux étudiés, au cours des réunions de pilotage de la thèse, et qui a bien voulu donner un aperçu des études industrielles préalables sur ces matériaux et sur les procédés d'élaboration, lors de la soutenance de thèse.

J'ai découvert les joies de la microscopie à force atomique grâce à **Hassan Saadaoui** qui m'a fait partager avec bonne humeur son savoir. Il sait déjà combien j'ai apprécié son soutien dans les moments difficiles de ma thèse, mais je tiens à le remercier encore sincèrement.

Monsieur **Jean-Pierre Frayret** a toujours été disponible pour m'enseigner les méthodes de mesures électrochimiques et me faire partager ses grandes connaissances sur l'électrochimie et la corrosion des métaux. Nos discussions sur des sujets variés resteront de bons souvenirs et je tiens à lui exprimer toute mes remerciements.

Je ne saurais oublier **Louis Albingre**, pilier de l'aile A, qui coulait l'aluminium pour me fabriquer de jolis matériaux, et toujours avec le sourire. Je le remercie sincèrement, ainsi que **Elisabeth Sellier**, qui m'a aidée à devenir autonome dans l'utilisation du microscope électronique à balayage.

Il y a encore de nombreuses personnes que je voudrais remercier pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble durant ces dernières années. Si ma mémoire est défaillante, que les oubliés me pardonnent!

Tout d'abord mes parents et mon frère qui m'ont soutenue et supportée tout au long de mes études; ensuite, des collègues venus de tous bords: Bert, Pépito r2d2 et Carmen, Jeb le tombeur, Petit Pois, Milouche, Jo, Buzz, Ed, Ludo (parce qu'il le vaut bien), Olive, Pikachu et sa gouillate, Francky et son pépère, Toto, Rossignol, La Roussette, Cantalou, La Comtesse, Marie, Manu et Hélène, Polytope, Hassan et ses bières-frites, Dany Brillant, Florent, Chacha, Chris, Véro, Sylvie, Graziella, Etienne, Toulou avec qui j'ai beaucoup travaillé à la bibliothèque, LeFab, Scout, ch'ti Guyen, Fafa, Michgard, Belle Marianne et Belle Madeleine, Soso, Sansan, Narbe, Jean-François, Kiki, Bonobo, Veronika, Coco, Damien et Marion, El Cassou qu'on aime voir marcher (surtout Milouche), Isa, Béa toujours au poste et Anne-Marie qui est partie, Dominique Power; puis ma famille et celle de Jérôme et surtout Pépète, Louis-Charles et Yveline, Mathildette, Cap, Cédric et Christelle, Michel et Nadine, Michel, mon copain Patch, Bourriquet qui sait me reconforter; et enfin mes copains et amis, anciens et nouveaux et que j'apprécie: mon plus vieux pote Fred, ex-Neti et prince de la salsa, ma p'tite caille Pierrot the sex bomb, sa camarade juridique et ses potes du P2 : 'Acal, Marie qui saute partout, Manu le Marseillais, Delphine, Mick, Nelly, Oliv', Lolo, Fred l'ambigu, sans oublier 'Atrick et Caro; Gaëlle la gazelle, reine des crêpes (et des glaces), Tony et Angela (et leur voisine), Nico et Luis, Clio, BKim et son Nébou fugueur, Rouge et Nat, Cédric, Magaloché, son mari et leurs voitures, Emi, Pascal et Christelle, Jéjé et Marjo, Véro la diablesse de la Salsa, Alex et Sophie, Tic et Tac, Poupée, La Carotte, Le Gobeur de Flamby, Nono The Jedy, Krysia my little star, les petites espagnoles du troisième, pour nos franches rigolades entre musique kitch et éternuements divers sans oublier Prétou (no comment).

Enfin, ma dernière pensée va à Jérôme, pour tout un tas de raisons qu'il connaît déjà...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<hr/>	
CHAPITRE I	
<i>Corrosion des matériaux composites - Mécanismes, évaluation et protection</i>	7
<hr/>	
INTRODUCTION	11
I.1. CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/ALUMINIUM	14
I.1.1. L'électrochimie de la corrosion galvanique	14
I.1.2. Influence du milieu corrosif	17
I.1.3. La matrice d'aluminium : métallurgie et corrosion	19
I.1.3.1. Les formes de corrosion de l'aluminium	
I.1.3.2. Influence des éléments d'alliages	
I.1.3.3. Influence des traitements thermiques	
I.1.4. Renforcement de l'aluminium et corrosion	26
I.1.4.1. Fraction volumique de fibres	
I.1.4.2. Morphologie et texture des renforts	
I.1.4.3. Arrangement des renforts	
I.1.4.4. L'interface fibre/matrice	
a) Interphase de carbure d'aluminium	
b) Prétraitement des fibres	
c) Couche d'alumine	
I.2 EVALUATION DE LA CORROSION GALVANIQUE	34
I.2.1. Potentiels de corrosion	34
I.2.2. Perte de matière	35
I.2.2.1. Mesures expérimentales de perte de matière	
I.2.2.2. Etude théorique de perte de matière	
I.2.3. Mesure du courant galvanique	37
I.2.4. Courbes de polarisation	39
I.2.5. Mesures d'impédance	41
I.2.6. Analyse critique de ces méthodes de mesure	43
I.3. PROTECTION DES MATERIAUX COMPOSITES C/AI DE LA CORROSION	45
I.3.1. Techniques usuelles testées sur les matériaux composites carbone/aluminium	45
I.3.1.1. Composition chimique de la matrice	
I.3.1.2. Protection cathodique	
I.3.1.3. Traitement de conversion chimique	
I.3.1.4. Anodisation sulfurique	
I.3.1.5. Revêtement externe	
a) Revêtement polymère organique	
b) Revêtement métallique	
I.3.2. Une nouvelle voie : le revêtement sur les fibres	49
I.3.2.1. Influence d'un dépôt d'interphase sur la corrosion galvanique	
I.3.2.2. Revêtements envisagés et techniques de dépôt	
a) Métaux	
b) Céramiques	
c) Oxydes	
CONCLUSION	56

CHAPITRE II

Matériaux et procédure expérimentale

59

II.1. MATERIAUX ET ELABORATION	63
II.1.1. Matériaux et élaboration industriels	63
II.1.1.1. Matériaux industriels	
II.1.1.2. Elaboration par E.A.D.S.	
II.1.2. Matériaux modèles et élaboration en laboratoire	66
II.1.2.1. Matériaux modèles	
II.1.2.2. Elaboration en laboratoire	
II.1.3. Préparation de la surface des matériaux	67
II.1.4. Microstructure des matériaux industriels	67
II.1.4.1. Procédure d'analyse	
II.1.4.2. Caractérisation microstructurale du matériau K139/357	
II.2 EVALUATION DE LA CORROSION	71
II.2.1. Milieu	71
II.2.2. Mesures électrochimiques	71
II.2.3. Tests d'immersion	72
II.2.3.1. Matériaux et conditions des essais	
II.2.3.2. Déroulement des essais	
II.2.3.3. Les microscopes et logiciels	
a) Vidéomicroscope longue focale	
b) Microscope à force atomique	
c) Microscope optique	
d) Microscope électronique à balayage	
e) Logiciels	

CHAPITRE III

Analyse locale de la corrosion galvanique

79

INTRODUCTION	83
III.1. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA CORROSION LOCALISEE : UN EXEMPLE	84
III.1.1. Suivi de l'évolution de la corrosion à l'interface fibre/matrice	84
III.1.1.1. Etape 1 : Choix de la surface étudiée	
III.1.1.2. Etape 2 : Déroulement de l'essai	
III.1.2. Exploitation de l'essai de corrosion	89
III.1.2.1. Traitement numérique d'images	
III.1.2.2. Détermination de la loi $i_{GALV} = f(t)$	
III.2. MODELISATION DE LA DISSOLUTION ANODIQUE A L'INTERFACE FIBRE/MATRICE	98
III.2.1. L'analyse de la corrosion galvanique : une brève revue des méthodes	98
III.2.2. Cinétiques des réactions électrochimiques	102
III.2.2.1. Le carbone graphite	
III.2.2.2. L'aluminium pur	
III.2.2.3. Le matériau composite carbone / aluminium	
III.2.3. Autres paramètres du modèle	105
III.2.3.1. Géométrie de la cellule et propriété de l'électrolyte	
III.2.3.2. Maillage de la cellule	
III.2.4. Evolution d'un profil de dissolution à l'interface carbone/aluminium	107
CONCLUSION	110

CHAPITRE IV

Corrosion des matériaux composites d'E.A.D.S. – Analyse et recommandations 113

INTRODUCTION	117
IV.1. MICROSTRUCTURE ET AMORCAGE DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES ELABORES PAR E.A.D.S.	119
IV.1.1. Etat de surface et corrosion	119
IV.1.2. Amorage : les premières traces de corrosion galvanique	121
IV.2. MICROSTRUCTURE ET PROPAGATION DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES ELABORES PAR E.A.D.S.	126
IV.2.1. Comportement global des matériaux	127
IV.2.2. Influence de la densité de fibres exposées	130
IV.2.3. Influence des sections de fibres et de matériaux exposées	132
IV.2.4. Influence de la composition chimique de la matrice	134
IV.2.4.1. Addition de silicium	
IV.2.4.2. Addition de magnésium	
IV.2.4.3. Addition de cuivre, de magnésium et de zinc	
IV.2.5 Influence du mode d'élaboration	140
IV.3. UNE ANALYSE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES DU PARTENAIRE INDUSTRIEL	141
IV.3.1. Filres de carbone K139	141
IV.3.2. Alliages d'aluminium	142
IV.3.2.1. Critères mécaniques ou d'élaboration	
IV.3.2.2. Critères physico-chimiques	
IV.3.2.3. Critères électrochimiques	
CONCLUSION	145

CHAPITRE V

Amélioration de la tenue à la corrosion des matériaux composites 147

INTRODUCTION	151
V.1. CHOIX DU RENFORT ET DU MATERIAU D'INTERPHASE	152
V.1.1. Morphologie	153
V.1.2. Critères mécaniques et thermomécanique	153
V.1.3. Texture	154
V.1.4. Réactivité chimique avec l'aluminium	156
V.1.5. Réactivité électrochimique avec l'aluminium	156
V.1.5.1. Résistivité et corrosion galvanique	
V.1.5.2. Simulation B.E.M. de la corrosion galvanique	
a) Paramètres cinétiques	
b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium	
V.2. CHOIX DE LA MATRICE D'ALLIAGE D'ALUMINIUM	162
V.2.1. Précipités intermétalliques et propriétés mécaniques	162
V.2.2. Eléments d'alliage et corrosion	163
V.2.2.1. Potentiel de corrosion et attaque intermétallique	
V.2.2.2. Modélisation de la corrosion galvanique	
a) Paramètres cinétiques	
b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium	
SYNTHESE ET CONCLUSION	169

CONCLUSION GENERALE

171

ANNEXES

177

Références bibliographiques

179

Liste des figures

191

Liste des tableaux

198

Liste des relations

201

Liste des abréviations

203

INTRODUCTION

Les matériaux composites à matrice métallique présentent un fort potentiel pour les applications aérospatiales et aéronautiques, notamment par le gain de masse qu'ils apportent. L'adjonction de renforts céramiques à des alliages métalliques, ou encore le remplacement des matrices en résine par un métal aux propriétés intrinsèques largement supérieures, s'accompagnent d'un important gain de performance en terme de rigidité, résistance à l'usure, à la fatigue ou bien de conductivité électrique ou thermique.

Pourtant, malgré les efforts de recherche, seul le matériau composite bore/aluminium a connu un débouché commercial dans les années 70 avec la production en série d'une partie du fuselage de la navette spatiale américaine [Mc Connell, 1989]. Les matériaux composites SiC/Al à renforts particuliers ont depuis trouvé des applications commerciales, du fait de l'amélioration et de la réduction des coûts des procédés complexes d'élaboration. A titre d'exemples peuvent être cités les aubes de moteur Pratt & Whitney PW4000, les gouvernes ventrales de F-16, les manchons de pales d'hélicoptère P120 d'ECF, mais aussi les disques de freinage de trains allemands, les disques de frein de la Lotus Elise ou encore les étriers de freins équipant les voitures de Formule 1.

Les nombreux travaux de recherche sur les matériaux composites C/Al à fibres longues restent en revanche sans débouché commercial significatif, malgré les propriétés spécifiques hautement prometteuses de ces matériaux. Le télescope Hubble est le seul satellite à utiliser des pièces en C/Al, en l'occurrence des supports de réflecteurs fabriqués par la société américaine DWA [Mc Connell, 1989]. Les applications potentielles sont pourtant relativement nombreuses dans le domaine spatial mais les coûts liés à l'élaboration restent élevés même pour des applications à forte valeur ajoutée.

L'autre frein principal à l'utilisation de ces matériaux, dans des domaines autre que le spatial, est leur faible résistance à la corrosion dans les milieux salins. Leur conception s'est jusqu'à présent concentrée sur l'optimisation des propriétés mécaniques, en adaptant les procédés d'élaboration [Pora, 1994], puisque l'utilisation essentielle de ces matériaux était dans un milieu exempt d'électrolyte : l'espace. Le stockage sur Terre avant emploi était effectué avec de grandes précautions pour éviter toute dégradation, ces solutions alternatives de protection permettant d'éviter des études longues et coûteuses pour améliorer la résistance à la corrosion des matériaux composites.

La volonté d'E.A.D.S d'exploiter le potentiel de ces matériaux, pour fabriquer des pièces de structures aéronautiques fortement sollicitées, a motivé le lancement d'une étude du comportement à la corrosion des matériaux composites carbone/aluminium, dans laquelle s'intègre ce travail de thèse.

Les objectifs à atteindre sont :

- (1) d'analyser les mécanismes de dégradation des matériaux composites carbone/aluminium, pour évaluer ensuite l'influence de leur microstructure sur l'amorçage et la propagation de la corrosion à l'interface fibre/matrice.
- (2) de mettre en place une nouvelle approche de l'analyse locale de la corrosion galvanique, pour pallier les insuffisances des méthodes globales d'évaluation de la corrosion.
- (3) de proposer un nouveau matériau composite, qui apporte des améliorations de la tenue à la corrosion, tout en conservant une bonne résistance mécanique.

Ce mémoire est présenté en cinq parties.

La première partie est un état de l'art de la corrosion galvanique des matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone en milieu salin. Il s'agit de justifier les choix proposés dans la suite de ce travail, concernant l'étude des mécanismes de corrosion sous une approche expérimentale locale et l'amélioration de la tenue à la corrosion de ces matériaux. Les mécanismes de corrosion et les facteurs susceptibles d'intervenir dans le processus de dégradation sont passés en revue, qu'ils soient liés à l'environnement ou la microstructure. Les méthodes d'évaluation de la corrosion des alliages d'aluminium renforcés ou non renforcés sont présentées ainsi que les actions possibles de protection des matériaux composites contre le milieu extérieur.

En deuxième partie, la procédure d'élaboration des matériaux composites industriels réalisés par E.A.D.S est exposée ainsi que leur caractérisation microstructurale, visant à quantifier les facteurs influant sur le processus de dégradation. Les différents essais de corrosion d'immersion et électrochimiques sont récapitulés, en présentant la procédure expérimentale d'étude de la corrosion localisée.

La troisième partie concerne l'analyse locale de la corrosion galvanique : deux approches originales, l'une expérimentale et l'autre théorique, sont mises en avant, pour justifier de l'intérêt d'une étude à l'échelle des défauts de corrosion. L'approche expérimentale, réalisée durant ce travail de thèse, combine l'observation in situ à l'échelle des fibres de carbone et l'analyse topographique par un traitement numérique d'images en trois dimensions. La modélisation s'appuie sur la simulation par déplacement de contour, développée par Bucaille [Bucaille, 1997a] et qui permet de prévoir l'évolution de la densité de courant de corrosion et de la morphologie de la dissolution de l'aluminium lors de son couplage galvanique avec le carbone.

La quatrième partie est une analyse du comportement à la corrosion des matériaux composites industriels en milieu salin. Les paramètres microstructuraux, supposés modifier l'amorçage et la propagation de la corrosion à l'interface fibre/matrice, sont étudiés indépendamment pour déduire leur influence réelle sur le processus électrochimique. Une réflexion intégrant les critères mécaniques, physico-chimiques et électrochimiques justifie ensuite le choix des matériaux envisagés par E.A.D.S., pour une application aéronautique.

La cinquième partie étudie l'amélioration de la tenue à la corrosion des matériaux composites à base d'alliage d'aluminium en milieu chloruré. L'introduction d'une interphase entre les renforts et la matrice est la solution envisagée pour réduire la corrosion galvanique. Différents renforts, matériaux d'interphase et matrices sont proposés. La validité de leur choix est examinée d'après des critères électrochimiques, mécaniques et physico-chimiques, mais aussi d'après les résultats de la modélisation de l'évolution de la densité de courant et des profils de dissolution de l'aluminium dans les assemblages céramique/matrice proposés.

CHAPITRE I

**CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES:
MECANISMES, EVALUATION ET PROTECTION**

<u>INTRODUCTION</u>	11
<u>I.1. CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/ALUMINIUM</u>	14
I.1.1. L'électrochimie de la corrosion galvanique	14
I.1.2. Influence du milieu corrosif	17
I.1.3. La matrice d'aluminium : métallurgie et corrosion	19
I.1.3.1. Les formes de corrosion de l'aluminium	
I.1.3.2. Influence des éléments d'alliages	
I.1.3.3. Influence des traitements thermiques	
I.1.4. Renforcement de l'aluminium et corrosion	26
I.1.4.1. Fraction volumique de fibres	
I.1.4.2. Morphologie et texture des renforts	
I.1.4.3. Arrangement des renforts	
I.1.4.4. L'interface fibre/matrice	
a) Interphase de carbure d'aluminium	
b) Prétraitement des fibres	
c) Couche d'alumine	
<u>I.2 EVALUATION DE LA CORROSION GALVANIQUE</u>	34
I.2.1. Potentiels de corrosion	34
I.2.2. Perte de matière	35
I.2.2.1. Mesures expérimentales de perte de matière	
I.2.2.2. Etude théorique de perte de matière	
I.2.3. Mesure du courant galvanique	37
I.2.4. Courbes de polarisation	39
I.2.5. Mesures d'impédance	41
I.2.6. Analyse critique de ces méthodes de mesure	43
<u>I.3. PROTECTION DES MATERIAUX COMPOSITES C/AI DE LA CORROSION</u>	45
I.3.1. Techniques usuelles testées sur les matériaux composites carbone/aluminium	45
I.3.1.1. Composition chimique de la matrice	
I.3.1.2. Protection cathodique	
I.3.1.3. Traitement de conversion chimique	
I.3.1.4. Anodisation sulfurique	
I.3.1.5. Revêtement externe	
a) Revêtement polymère organique	
b) Revêtement métallique	
I.3.2. Une nouvelle voie : le revêtement sur les fibres	49
I.3.2.1. Influence d'un dépôt d'interphase sur la corrosion galvanique	
I.3.2.2. Revêtements envisagés et techniques de dépôt	
a) Métaux	
b) Céramiques	
c) Oxydes	
<u>CONCLUSION</u>	56

INTRODUCTION

La première étude publiée sur la corrosion des matériaux composites à matrice métallique (CMM) fut probablement celle de Porter et Wolff en 1967. Les publications actuelles ayant pour thème la tenue à la corrosion des CMM portent, pour la plupart, sur les matériaux à matrice d'aluminium renforcée par du carbone ou du carbure de silicium, sous forme fibreuse ou particulaire. L'objectif commun à ces études est d'estimer la durée de vie de ces matériaux et éventuellement d'anticiper une perte de leurs propriétés mécaniques. Des techniques de mesures électrochimiques sont appliquées pour accéder aux cinétiques de corrosion et prévoir ainsi la dégradation des matériaux au cours du temps.

Les matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone (C/Al) font l'objet de ce travail de thèse. Ce premier chapitre présente un état des connaissances sur leur comportement en environnement salin, en prenant en compte tant l'aspect électrochimique de la corrosion que l'influence des facteurs métallurgiques et microstructuraux sur leur dégradation. Les moyens d'évaluation de la corrosion et de protection des matériaux font également l'objet de cette synthèse bibliographique. Les perspectives d'étude seront définies à partir d'une analyse critique des résultats présentés.

L'introduction de renforts dans une matrice induit un couplage tant chimique et mécanique que galvanique entre les deux constituants du matériau. Les matériaux composites C/Al montrent clairement une très faible résistance à la corrosion dans les milieux chlorurés, que ce soit en atmosphère marine, en brouillard salin ou en immersion dans de l'eau de mer [Pfeifer, 1977]. Les différentes revues, rassemblant les résultats obtenus sur ce thème avant 1997, distinguent deux formes principales de corrosion dans ces matériaux [Turnbull, 1992 ; Hihara, 1997]:

- (1) l'hydrolyse des carbures d'aluminium Al_4C_3 , qui sont un produit de réaction formé à l'interface entre les fibres de carbone et l'aluminium liquide durant l'élaboration des CMM ; ce processus chimique apparaît dès l'immersion du matériau C/Al en milieu aqueux et est considéré comme un facteur de corrosion accélérée.
- (2) la corrosion galvanique entre le carbone et l'aluminium ; cette réaction électrochimique induit une décohésion à l'interface fibre/matrice due à la formation de cavités autour des fibres. La majorité des auteurs s'accorde à considérer cette forme de corrosion comme la plus dommageable pour les matériaux C/Al en environnement marin.

Un manque d'informations sur les mécanismes et les facteurs qui régissent la corrosion caractérise cependant la littérature concernant les matériaux C/Al. Les études publiées portent en effet pour la plupart sur l'influence d'un ou deux paramètres de la corrosion mais aucune n'a eu pour objectifs de relier ces différentes informations pour comprendre les processus mis en jeu dans leur globalité. A titre d'exemple, certaines études ayant apporté des avancées notables sur ce thème peuvent être citées ; les résultats et techniques énoncés seront développés dans le premier et le deuxième paragraphe :

Hihara, L. H. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 361-386.

Pfeifer, W. H. (1977). Hybrid and Select metal matrix composites: a state-of-the-art review. W. Renton. New York, American Institute of Aeronautics and Astronautics. 159 - 252.

Porter, M.C., Wolff, E.G.(1967). Advances in Structural Composites, Vol. 12, 12th National Symposium and Exhibit, Anaheim, CA, AC-14.

Turnbull, A. (1992). British Corrosion Journal, 27, 1, 27-35.

- ✓ L'influence du milieu a été étudiée par de nombreux auteurs. Dutta et al. [1991] ont déterminé, par mesures de polarisation, l'influence de l'aération et du pH de l'électrolyte sur la corrosion de matériaux composites C/Al. Le rôle primordial de la réduction du dioxygène par rapport à celle des protons a également été démontré par Hihara et Latanision [1992] et Dash [1988] en mesurant le courant de corrosion de ces matériaux composites, respectivement par des tests potentiostatiques ou par des mesures directes de courant (technique ZRA). L'influence de la température du milieu a été étudiée par Czyrkliis [1985] et Dull et al. [1975], par des mesures respectivement de polarisation et de perte de masse, sur des alliages d'aluminium renforcés par des fibres de graphite. Dexter [1990] a démontré le rôle mineur de la conductivité de l'électrolyte et donc de la concentration en ions chlorures. Aylor et Moran [1985a] ont observé des ruptures catastrophiques de matériaux composites C/Al, dues à une corrosion sévère, dans différentes conditions de tests en laboratoire : l'immersion en eau de mer [Aylor, 1986] apparaît comme un test de corrosion très agressif par rapport aux essais en brouillard salin ou en atmosphère marine [Aylor, 1985a], les matériaux ayant montré un délaminage important après respectivement 30 jours et 6 mois de test.
- ✓ La composition de l'alliage d'aluminium matriciel est un thème également largement abordé dans la littérature. Les alliages les plus étudiés proviennent des industries navale et aéronautique : alliages au magnésium (série 5000), au magnésium et silicium (série 6000) ou au cuivre (série 2000); les premiers matériaux composites C/Al étaient en effet destinés à ces industries et les laboratoires américains de recherche aérospatiale ont publié les premiers résultats sur ces matériaux [Kendall, 1974a]. Coleman et al. [1994] ont travaillé sur deux matrices d'alliages d'aluminium, le 357 et le 2124, renforcées par des fibres de carbone ; la différence de profondeur maximale de piqûres dans les alliages non renforcés et les matériaux composites fut choisie comme critère de l'importance de la corrosion galvanique. Ces tests comparatifs ont également permis d'étudier l'influence du fer, considéré comme une impureté dans les alliages d'aluminium, et des intermétalliques à base de fer.
- ✓ La corrosion des matériaux composites C/Al est un thème qui ne peut être abordé sans étudier l'influence du renforcement de l'alliage sur la tenue à la corrosion. La grande majorité des auteurs s'est intéressée à la nature chimique des renforts (carbure de silicium, carbone, alumine, bore), mais peu d'entre eux ont étudié leur fraction volumique dans le matériau, leur morphologie et les interfaces fibre/matrice. Bhagat et al. [1989] ont mesuré l'influence de la fraction volumique de fibres de carbone dans un alliage d'aluminium sur la perte de masse du matériau composite immergé en milieu chloruré. Hihara [1989] a modélisé l'évolution du courant de corrosion galvanique en fonction de la surface de

Aylor, D. M., Moran, P.J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.

Aylor, D. M., Moran, P. J. (1986). J. Electrochem. Soc., 133, 5, 949-951.

Bhagat, R. B., Amateau, M. F. et al. (1989). Journal of Composite materials, 23, 9, 961-975.

Coleman, S. L., Scott, V. D. et al. (1994). Journal of Materials Science, 29, 2826-2834.

Czyrkliis, W.F. (1985). Corrosion 85, National Association of Corrosion Engineers, Paper n°196.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Dexter, S.C. (1990). Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, 893.

Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1975). El Segundo, CA 90245, The Aerospace Corporation, 1-20.

Dutta, I., Elkin, L. R. et al. (1991). Journal of Electrochemical Society, 138, 11, 3199-3209.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, Cambridge, CA, MIT.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1992). Corrosion, 48, 7, 546-552.

Kendall, E. G., Dull, D. L. (1974a). El Segundo, CA, The Aerospace Corporation, 1-20.

carbone exposée. Coleman et al. [1992] ont introduit des renforts de différentes morphologies dans des alliages d'aluminium afin de comparer leurs tenues à la corrosion. Aylor et Moran [1985a] ont émis des hypothèses sur l'influence des carbures d'aluminium interfaciaux sur le mécanisme de corrosion galvanique, en interprétant des essais de polarisation. Hihara et Latanision [1991] ont étudié l'influence des chlorures résiduels d'élaboration aux interfaces fibre/matrice (prétraitement des fibres). Il faut cependant noter qu'aucune publication n'est parue sur le rôle de l'arrangement des renforts dans le matériau et notamment des sections de fibres exposées à l'environnement, dans le mécanisme de corrosion.

La protection des alliages d'aluminium contre la corrosion marine est un thème largement étudié à ce jour. Les ouvrages dédiés à ce sujet sont nombreux [Vargel, 1999] et exhaustifs. Les techniques usuelles utilisées pour protéger l'aluminium ont été testées sur les matériaux composites C/Al. Quelques résultats sont présentés ci-dessous mais ces différentes méthodes de protection des matériaux composites C/Al et leur efficacité seront développées dans le troisième paragraphe.

Des éléments d'alliages ont été ajoutés à l'aluminium, dans le but d'améliorer la tenue à la corrosion des matériaux composites étudiés : du tungstène [Schrecengost, 1993], du molybdène [Wendt, 1994],... . Hihara [1989] a étudié la protection cathodique et démontré les risques potentiels de son utilisation sur des matériaux composites C/6061. Les tests de passivation chimique ont débuté avec les études de Mansfeld et al. [1989a] et ont conféré une protection d'environ deux semaines au matériau composite immergé. L'anodisation, testée avec efficacité sur les alliages d'aluminium, ne protège pas les matériaux composites C/Al pour une durée suffisante [Greene, 1997]. Des revêtements de différentes natures ont également été déposés, soit en surface des matériaux (polymère [Lin, 1992], métallique [Payer, 1976]), soit directement sur les fibres (métallique ou céramique [Wielage, 1998a], oxyde [Dash, 1988]).

Aylor, D. M., Moran, P.J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.

Coleman, S. L., McEnaney, B. et al. (1992). 5th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France, 493-498.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, Cambridge, CA, MIT.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1991). Corrosion, 47, 5, 335-340.

Greene, N. D., Ahmed, N. J. (1997). Corrosion, 53, 12, 920-927.

Lin, S., Shih, H. et al. (1992). Corrosion Science, 33, 9, 1331-1349.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989a). Corrosion, 45, 8, 615-629.

Payer, J. H., Sullivan, P. G. (1976). 8th National SAMPE Tech. Conf., Covina, CA, Vol.8, 343-352.

Schrecengost, T. R., Shaw, B. A. et al. (1993). Corrosion, 49, 10, 842-849.

Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Paris, 154-176.

Wendt, R. G., Moshier, W. C. et al. (1994). Corrosion 50, 11, 819-826.

Wielage, B., Dörner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd, 255-262.

I.1. CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/ALUMINIUM

I.1.1. L'ELECTROCHIMIE DE LA CORROSION GALVANIQUE

La corrosion galvanique est considérée comme responsable des forts taux de corrosion observés sur matériau composite à matrice d'aluminium, renforcée par des fibres de carbone, comparé à l'alliage matriciel non renforcé [Aylor, 1984 ; Kendall, 1974a ; Evans, 1971]. Une simple comparaison des potentiels de corrosion E_{CORR} des alliages d'aluminium renforcés et non renforcés confirme ce constat [Turnbull, 1992] : le potentiel de corrosion d'un alliage 357 est par exemple plus faible que celui du matériau composite C/357, ce qui est un indicateur de corrosion galvanique ($E_{CORR}(357) = -995 \text{ mV}_{ECS}$; $E_{CORR}(C/357) = -880 \text{ mV}_{ECS}$ [Coleman, 1994]).

Cette forme de corrosion se développe, en milieu aqueux, aux interfaces fibre/matrice dans les matériaux composites du fait de la conduction électronique des deux constituants. Les conditions de ce processus électrochimique rappellent celles de la pile que Volta réalisa en 1800, avec du cuivre, du zinc et du vinaigre. Le courant de corrosion galvanique n'est observé que si les trois conditions suivantes sont simultanément satisfaites :

- 1) *deux métaux de nature différente* (ou un métal et un matériau plus noble, conducteur comme le carbone). Ils forment les électrodes du système : le plus noble est la cathode, siège des réactions de réduction ; le moins noble, l'anode, siège de l'oxydation. Leur différence de potentiel, d'au moins 100 mV [Vargel, 1999], est à l'origine des réactions d'oxydoréduction.
- 2) *un électrolyte en contact avec les deux phases*. Sa présence assure le transport des espèces ioniques, et donc du courant dans le milieu liquide.
- 3) *un contact électrique entre les deux matériaux*. Cette continuité électrique assure le transport des électrons entre les deux phases.

Dans les matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone, le métal est plus électro-négatif que le carbone, qui est le siège de réactions de réduction à potentiels plus élevés; l'aluminium est donc le matériau anodique, siège de la réaction d'oxydation. Leur contact direct, inhérent à leur structure, mouillé par un électrolyte aqueux, conduit à la dissolution accélérée du métal à l'interface fibre/matrice.

Les réactions électrochimiques associées à ce couple rédox sont donc l'oxydation de l'aluminium :



et deux réactions de réduction sur le carbone:

- la réduction du dioxygène: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^- \quad E = 0,987 \text{ V}_{ECS}$
- la réduction du proton : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E = -0,241 \text{ V}_{ECS}$

Des réactions chimiques de recombinaison des ions interviennent suite à cette oxydoréduction [Aylor, 1985a]. La réduction du dioxygène sur le carbone produit des ions hydroxydes OH^- , qui alcalinisent localement la solution à proximité des fibres. Les ions aluminures Al^{3+} , issus de l'oxydation de l'aluminium, s'accumulent dans la zone confinée de la cavité interfaciale et diffusent vers son ouverture. Ils rencontrent le milieu alcalin près des

Aylor, D. M., Ferrara, R. J. et al. (1984). *Materials Performance*, 7, 32-38.
Aylor, D. M., Moran, P.J. (1985a). *J. Electrochem. Soc.*, 132, 6, 1277-1281.
Coleman, S. L., Scott, V. D. et al. (1994). *Journal of Materials Science*, 29, 2826-2834.
Evans, J. M., Braddick, D. M. (1971). *Corrosion Science*, 11, 611-614.
Kendall, E. G., Dull, D. L. (1974a). El Segundo, CA, The Aerospace Corporation, 1-20.
Turnbull, A. (1992). *British Corrosion Journal*, 27, 1, 27-35.
Vargel, C. (1999). *Corrosion de l'aluminium*. Paris, 123-138.

fibres et l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite lorsque son produit de solubilité est atteint. Le dihydrogène gazeux H_2 , provenant de la réduction des protons H^+ , se dégage en microbulles et pousse les précipités d'hydroxyde d'aluminium vers l'ouverture de la cavité où ils se déposent sous forme de dômes blanchâtres. Les figures I.1 et I.2 illustrent la base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium et une bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite C/Al, immergé en milieu chloruré à 0,5M NaCl.

A l'échelle d'observation macroscopique, ces dégagements de dihydrogène gazeux et précipités blancs d'hydroxyde d'aluminium sont associés à un gonflement du matériau, dû à la décohésion de l'interface fibre/matrice [Turnbull, 1992] (figure I.3).

La concentration des espèces chargées du milieu varie du fait de la précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$; deux phénomènes à effets contraires se produisent :

- 1) Un déficit en ions chargés négativement apparaît, entraînant la migration des ions chlorures Cl^- vers l'interface carbone/aluminium; la disparition des ions OH^- provoque de plus une augmentation de la concentration en protons H^+ . Chaque ion existe donc dans la cavité avec un gradient de concentration du fond jusqu'au bord de la cavité. La diminution du pH et la forte concentration en ions chlorures sont des facteurs favorisant la cinétique de dissolution anodique de l'aluminium en milieu confiné [Edeleanu, 1951].
- 2) Parallèlement, la formation du dôme d'hydroxyde d'aluminium au-dessus de la fibre de carbone obstrue progressivement la cavité formée à l'interface et gêne les transferts ioniques, notamment des ions Cl^- [Reboul, 1997]. Ce phénomène ralentit le processus de corrosion galvanique.

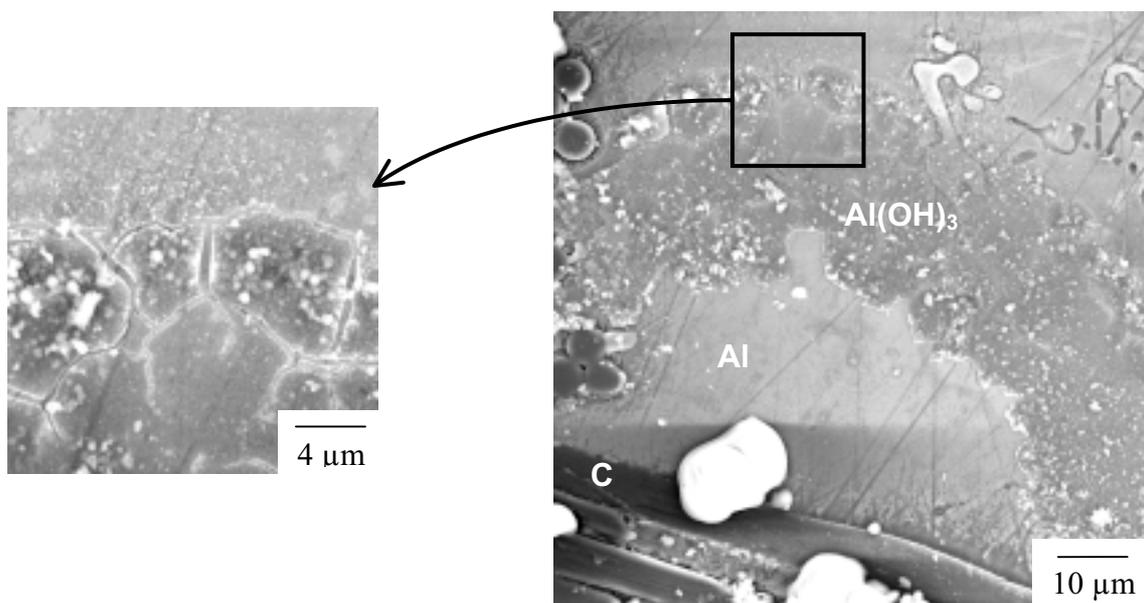


Figure I.1 : Base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium sur un matériau composite K139/357, après une immersion de 60 heures en milieu chloruré. Images acquises par microscopie électronique à balayage.

Edeleanu, C., Evans, U.R. (1951). Trans. Faraday Soc., 47, 1121-1135.

Reboul, M. C., Warner, T. J. et al. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 471-496.

Turnbull, A. (1992). British Corrosion Journal, 27, 1, 27-35.

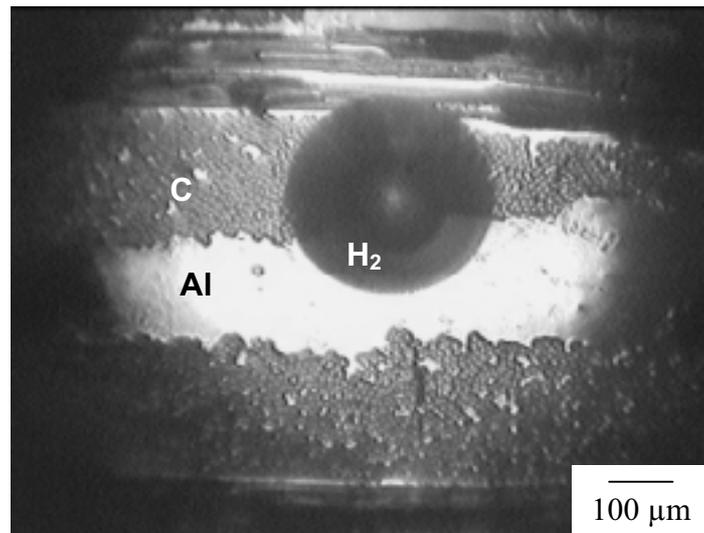


Figure I.2 : Bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite K139/357, immergé dans une solution chlorurée.
Image acquise par vidéomicroscopie in situ.

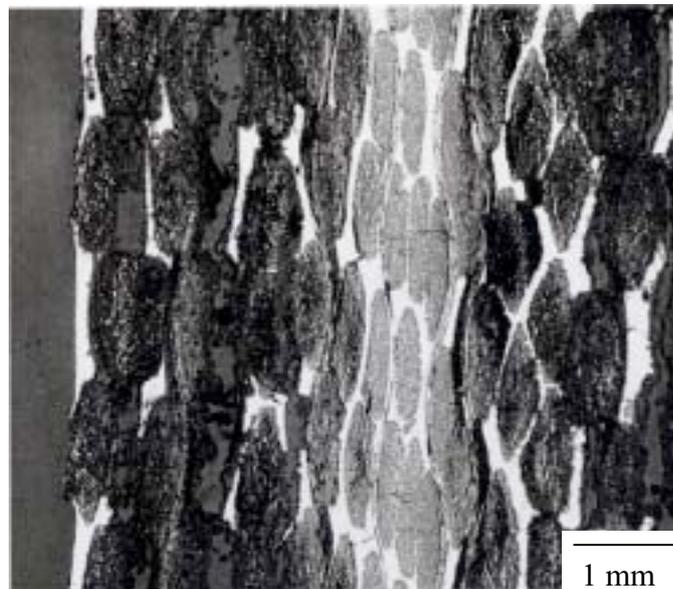


Figure I.3 : Gonflement d'un matériau composite K139/7475, après une exposition d'un mois en brouillard salin.
Image acquise par microscopie électronique à balayage. (Réf. E.A.D.S.)

I.1.2. INFLUENCE DU MILIEU CORROSIF

Les processus chimiques et électrochimiques décrits précédemment se produisent au sein de l'électrolyte. Les facteurs inhérents au milieu peuvent donc influencer sur leur déroulement: l'aération, l'acidité, et la salinité du milieu. Des paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion.

Aération : La cinétique de la corrosion galvanique dépend de la cinétique des demi réactions d'oxydoréduction sur la cathode et l'anode. En solution aérée, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à la réduction des protons, induisant une différence de potentiel d'oxydoréduction élevée entre le carbone et l'aluminium. Les densités de courant de corrosion i_{CORR} et galvanique i_{GALV} augmentent, rendant le matériau composite plus sensible à la corrosion localisée (galvanique, notamment) et généralisée [Dutta, 1991]. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans cette oxydoréduction: cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion galvanique [Dull, 1977a]. En effet, le courant galvanique mesuré par polarisation pour le couple carbone / aluminium est 100 fois plus important dans un électrolyte chloruré aéré que dans un électrolyte chloruré désaéré [Dash, 1988].

Acidité: La susceptibilité du matériau composite C/Al aux corrosions galvanique et généralisée est fonction du pH de l'électrolyte [Dutta, 1991]. En effet, le potentiel de corrosion du matériau est plus noble et les densités de courant électrochimiques plus élevées en milieu acide (tableau I.1).

pH de l'électrolyte	E_{CORR} mV	i_{CORR} $\mu A.cm^{-2}$	i_{GALV} $\mu A.cm^{-2}$
4	-811	0,704	2,975
8	-950	0,115	0,870

Tableau I.1 : Données électrochimiques concernant un matériau composite P130/606 dans un milieu chloruré à 3,5% NaCl désaéré

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques citées précédemment. La migration d'ions Cl^- vers les zones fortement concentrées en ions H^+ conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium (figure I.4) indique que l'alumine devient soluble lorsque le pH s'écarte de la neutralité. L'acidification du milieu au voisinage de la surface du matériau ne permet ainsi plus à l'aluminium de rester passif et entraîne donc une dissolution importante du métal [Philibert, 1998].

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1977a). The Aerospace Corporation, El Segundo, CA 90245, Aerospace Report n°ATR-76(7564)-1.

Dutta, I., Elkin, L. R. et al. (1991). Journal of Electrochemical Society, 138, 11, 3199-3209.

Philibert, J., Vignes A., Bréchet, Y., Combrade, P. (1998). Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion, Ed. Masson, Paris.

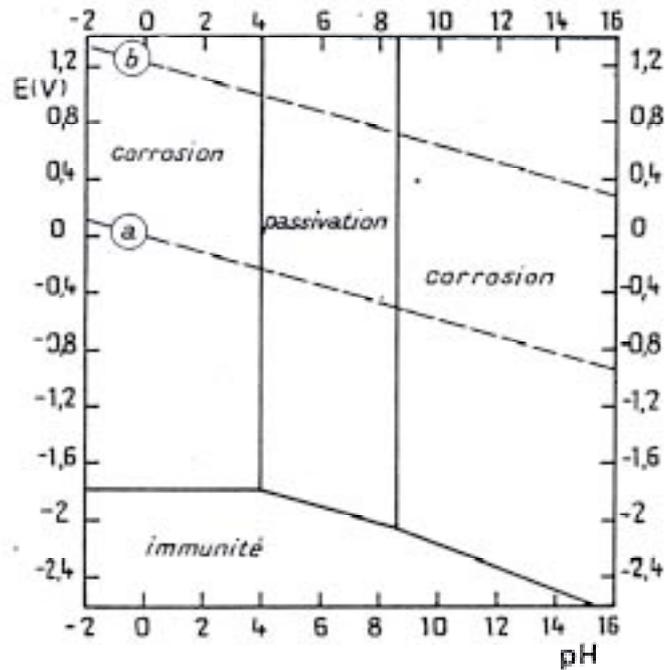


Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C [Deltombe, 1955]

Salinité: Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [Dexter, 1990]. Finalement, les variations de concentration en ions Cl^- n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de corrosion, comparées à celles causées par la température ou l'aération.

Température: Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau composite C/Al [Czyrklis, 1985] (tableau I.2):

Température	95% d'humidité	0,5 M NaCl
25°C	pas de traces de corrosion	forte corrosion galvanique
66°C	gonflement du matériau	forte corrosion galvanique

Tableau I.2 : Observations qualitatives sur la corrosion de matériaux composites C/Al en milieux chlorurés ou non chlorurés, à différentes températures.

Czyrklis, W.F. (1985). Corrosion 85, National Association of Corrosion Engineers, Paper n°196
 Deltombe, E., Pourbaix, M. (1955). Rapport technique RT. 42, Cebelcor.
 Dexter, S.C. (1990). Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, 893.

Hydrodynamique : La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [Bard, 1983]. La cinétique de la réaction cathodique est le plus souvent limitée par l'arrivée du dioxygène à l'interface matériau/électrolyte et le courant global de corrosion galvanique en dépend [Philibert, 1998]. L'influence de l'agitation de l'électrolyte a été étudiée sur des métaux [Frayret, 1979] lors d'essais en laboratoire, mais aucune parution ne concerne les matériaux composites à matrice métallique.

I.1.3. LA MATRICE D'ALUMINIUM : METALLURGIE ET CORROSION

La corrosion des matériaux composites à base d'aluminium est d'origine principalement galvanique. Cette forme de corrosion est liée à l'introduction des renforts dans l'alliage. D'autres formes de corrosion peuvent cependant intervenir et modifier le comportement en milieu salin de ces matériaux ; elles sont généralement liées à l'alliage matriciel. Diverses études ont porté sur l'influence de paramètres relatifs au métal sur la tenue à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone. Les éléments d'alliages, les traitements thermiques et les phases secondaires sont autant de facteurs susceptibles d'être décisifs en terme de corrosion, par leur capacité à délocaliser la corrosion de l'interface fibre/matrice vers la matrice.

Ce paragraphe présente les formes de corrosion principales observées sur les matrices d'alliage d'aluminium des matériaux composites à renforts de carbone : la corrosion généralisée et la piqûration. L'influence des éléments d'alliage et des traitements thermiques sur la corrosion de l'aluminium, renforcé et non renforcé, est également développée.

I.1.3.1. Les formes de corrosion de l'aluminium

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, lors de son utilisation.

La corrosion généralisée, par exemple, se développe dans les milieux acides ou alcalins. Elle est caractérisée par une diminution quasi uniforme de l'épaisseur du métal, du fait de la dissolution du film protecteur d'alumine en surface du métal. La résistance de l'aluminium à la corrosion généralisée est en fait conditionnée par l'évolution de ce film d'oxyde, notamment de sa porosité et de son hydratation [Deltombe, 1974]. Le diagramme de Pourbaix du potentiel E en fonction du pH est tracé pour un équilibre aluminium / eau [Pourbaix, 1963] et n'est donc pas représentatif des phénomènes apparaissant en milieu chloruré. Les différentes formes de corrosion peuvent apparaître sur un diagramme expérimental obtenu par mesures de chaque type de potentiel (corrosion, piqûration, passivation) en fonction du pH [Gimenez, 1981] (figure I.5).

Bard, A.J., Faulkner, L.R. (1983). Electrochimie – Principes, méthodes et applications. Ed. Masson, Paris

Deltombe, E., Vanleugenhache, C. et al. (1974). Atlas of Electrochemical equilibria in Aqueous Solutions. NACE, 168-175.

Frayret, J.P. (1979). Thèse. Nantes.

Gimenez, P., J. J. Rameau, et al. (1981). Corrosion, 37, 12, 673-682.

Philibert, J., Vignes A., Bréchet, Y., Combrade, P. (1998). Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion, Ed. Masson, Paris.

Pourbaix, M. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Ed. Gauthier Villars.

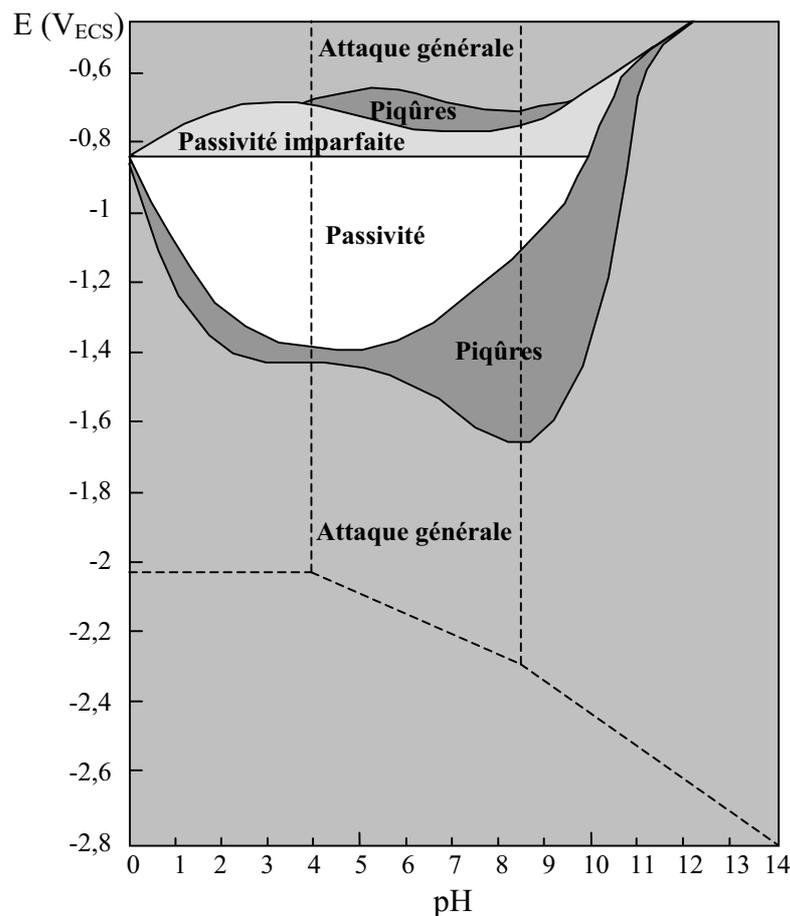


Figure I.5 : Diagramme expérimental $E - pH$ de l'alliage d'aluminium 5083 (aluminium-magnésium) en milieu chloruré.
Les lignes pointillées rappellent le diagramme de Pourbaix de l'aluminium.

La corrosion par piqûres, en revanche, se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même si il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. Un mécanisme en dix étapes a toutefois été proposé pour expliquer son développement [Reboul, 1997] :

- 1) Adsorption des ions chlorures dans les microdéfauts du film d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , assistée par un fort champ électrique à travers cette couche passive ;
- 2) Réduction lente du dioxygène sur la surface cathodique ;
- 3) Rupture diélectrique du film d'alumine aux microdéfauts ;
- 4) Oxydation rapide de l'aluminium exposé à l'électrolyte ;
- 5) Repassivation de la majorité des piqûres : à ce stade, la densité de micropiqûres (0,1-1 μm) est forte ($10^6 / cm^2$) ;
- 6) Propagation de quelques micropiqûres.
- 7) Acidification de la solution ($pH < 3$) dans les piqûres propagées ;
- 8) Précipitation sous forme de dôme de l'hydroxyde d'aluminium au-dessus des piqûres ;
- 9) Corrosion de l'aluminium dans les piqûres, sous l'action agressive de la solution ; production de dihydrogène gazeux et dégagement sous forme de bulles ;
- 10) Repassivation des piqûres, reformation du film d'alumine en surface et dilution de la solution dans les piqûres jusqu'à la composition de l'électrolyte.

La figure I.6 schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûres servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

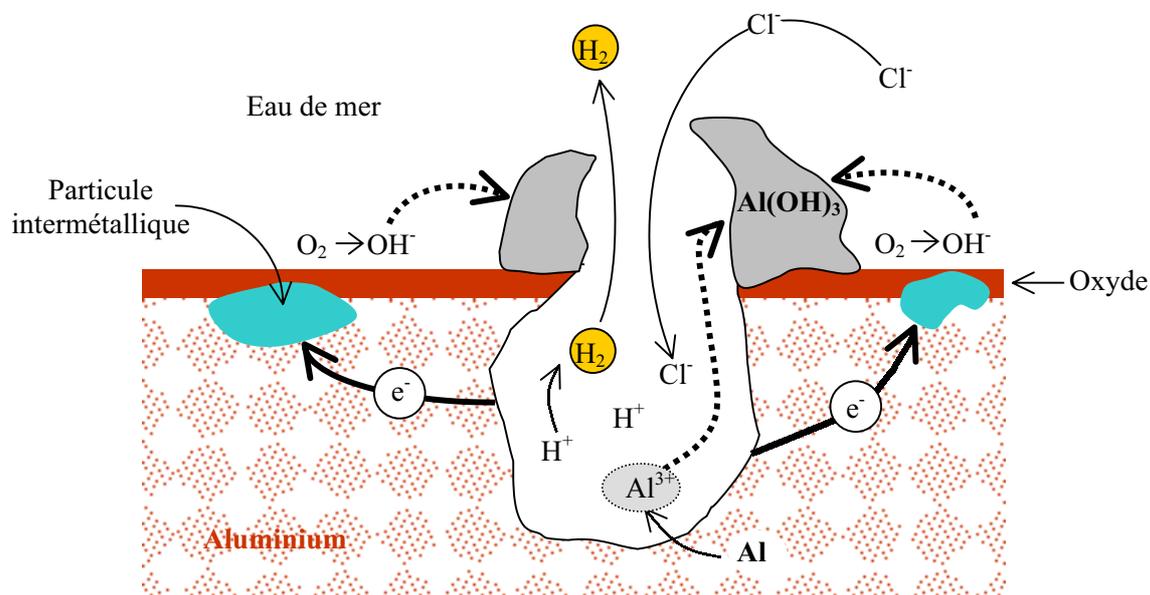


Figure I.6 : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium.

Il n'est pas fait état dans la littérature d'autres formes de corrosion de l'aluminium, intervenant de manière significative sur les matériaux composites carbone/aluminium.

I.1.3.2. Influence des éléments d'alliages

La tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est classifiée en fonction des éléments additionnés au métal. Ces mêmes éléments sont susceptibles d'influer sur le comportement en milieu chloruré des matériaux composites carbone/aluminium. La formation de particules intermétalliques ou la ségrégation de secondes phases dans l'alliage matriciel ou autour des fibres (cas du silicium) sont responsables, soit d'une dégradation accélérée de l'aluminium, soit, au contraire, d'un ralentissement de la cinétique de corrosion du matériau.

Depuis le début du XX^e siècle, de nombreuses études ont porté sur l'influence de la plupart des éléments chimiques sur les propriétés, notamment de corrosion, de l'aluminium. Différents tests ont été mis en place pour mesurer l'importance relative de chacun : observation des états de surface géométrique et physico-chimique de l'alliage, détermination de la localisation des zones corrodées (joints de grains,...), mesure de perte de masse dans un électrolyte, mesure du potentiel de corrosion de l'alliage, effet du pourcentage d'un élément ajouté sur le potentiel de corrosion de l'aluminium pur. Certaines de ces techniques seront développées au paragraphe suivant. Elles ont permis d'établir un classement qualitatif de la résistance à la corrosion d'un alliage en fonction de la nature de ses constituants minoritaires et des impuretés d'élaboration, comme le fer (tableau I.3) [Vargel, 1999 ; Hollingsworth, 1990].

Hollingsworth, E.H., Hunsicker, H.Y. (1990). Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, 583.
Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Paris, 123-138.

↑ Série	Eléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Formes de corrosion généralement observées	
↑ Résistance à la corrosion	5000	Mg	Al_3Mg_2 , Al_8Mg_5	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en magnésium)
	1000	Aucun	Al_3Fe , Al_6Fe $Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
	6000	Si, Mg	$FeSiAl_5$, Fe_2SiAl_8 $Al_8Si_6Mg_3Fe$, Mg_2Si	Piqûres, généralisée
	3000	Mn	Al_6Mn , Al_6MnFe	Piqûres, généralisée
	4000	Si	Si	
	7000	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletante, intergranulaire (avec Cu)
	2000	Cu	$CuFeMnAl_6$, Al_2Cu Al_2CuMg	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletante

Tableau I.3: Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages.

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

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

Les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins noble par rapport à l'aluminium, selon leur composition (tableau I.4). La corrosion des alliages est fortement liée aux potentiels de corrosion de ces composés, car ils sont une source de microgalvanisme et influent sur la piqûration de l'aluminium [Reboul, 1997]. La mesure des potentiels de corrosion des particules intermétalliques est cependant difficile en raison de leur petite taille (<100 µm).

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

Tableau I.4 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques [Vargel, 1999, Reboul, 1997].

Reboul, M. C., Warner, T. J. et al. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 471-496.

Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Paris, 123-138.

Précipités intermétalliques cathodiques

Les nombreuses particules formées à base de fer (environ une sur deux) sont cathodiques par rapport à l'aluminium. Ce constituant est présent en faible quantité dans l'alliage, mais sa teneur peut augmenter lors de l'élaboration, lorsque le métal liquide est en contact avec les parois du moule, généralement en acier.

Dans les alliages aluminium-cuivre également, les particules à base de cuivre (Al_2Cu) précipitent aux joints de grains. Elles sont plus nobles que la matrice d'autant que leur croissance appauvrit localement l'alliage en cuivre.

Une attaque agressive de la matrice anodique se développe généralement autour de ces particules [Vargel, 1999], selon un processus de piqûration plus ou moins sévère.

Précipités intermétalliques anodiques

Dans les alliages à base de magnésium et/ou de silicium, dont le potentiel de corrosion est plus faible que celui de l'aluminium, les précipités d' Al_3Mg_2 et de Mg_2Si sont plus corrodables que la matrice. Leur dissolution préférentielle aux joints de grains confère aux alliages des séries 5000 et 6000 une meilleure résistance à la corrosion que les alliages contenant des particules cathodiques.

La corrosion autour des particules intermétalliques est considérée par certains auteurs comme un indicateur de la cinétique de corrosion dans les matériaux composites à renforts de carbone [Coleman, 1994]. Les profondeurs de piqûres, liées à la présence des particules, sont comparées dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés, pour en déduire la susceptibilité des matériaux à la corrosion en milieu chloruré. Par exemple, la corrosion se développe plus rapidement autour de particules intermétalliques contenant du fer, dans les alliages au cuivre (2124) et au silicium (357) (tableau I.5), et leur renforcement par des fibres de carbone modifie les profondeurs maximales de piqûres dans la matrice (tableau I.6). Les résultats ont été confirmés par des mesures de courant et de potentiel de corrosion. L'incorporation de renforts dans les alliages d'aluminium est ainsi responsable d'une dégradation accélérée des matériaux composites.

Alliage	Particule intermétallique et seconde phase	Première trace de corrosion à l'interface avec l'aluminium et commentaires	
2124	$CuFeMnAl_6$	1 jour	Détachement des particules
	Al_2CuMg	3 jours	intermétalliques au bout de 3 semaines
357	$FeSiAl_5$	< 1 jour	Evolution rapide de la corrosion
	Fe_2SiAl_8	1 heure	
	$Al_8Si_6Mg_3Fe$	1 heure	
	Si	> 1 jour	Evolution lente de la corrosion

Tableau I.5 : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent [Coleman, 1994]. Immersion des matériaux dans une solution à 0,5M NaCl durant 3 semaines.

Coleman, S. L., Scott, V. D. et al. (1994). Journal of Materials Science, 29, 2826-2834.
Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Paris, 123-138.

Matériau	357	C/357	2124	C/2124
Profondeur maximale de piqûres (μm)	45	300	35	50
Potentiel de corrosion (mV)	-995	-880	-1047	-958
Courant galvanique (μA)	-	465	-	320

Tableau I.6 : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés.

L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [Perryman, 1950]. Pour chacun, les principaux changements dans les valeurs de potentiels apparaissent surtout dans l'intervalle de pourcentage où l'élément est en solution solide dans l'aluminium (figure I.7).

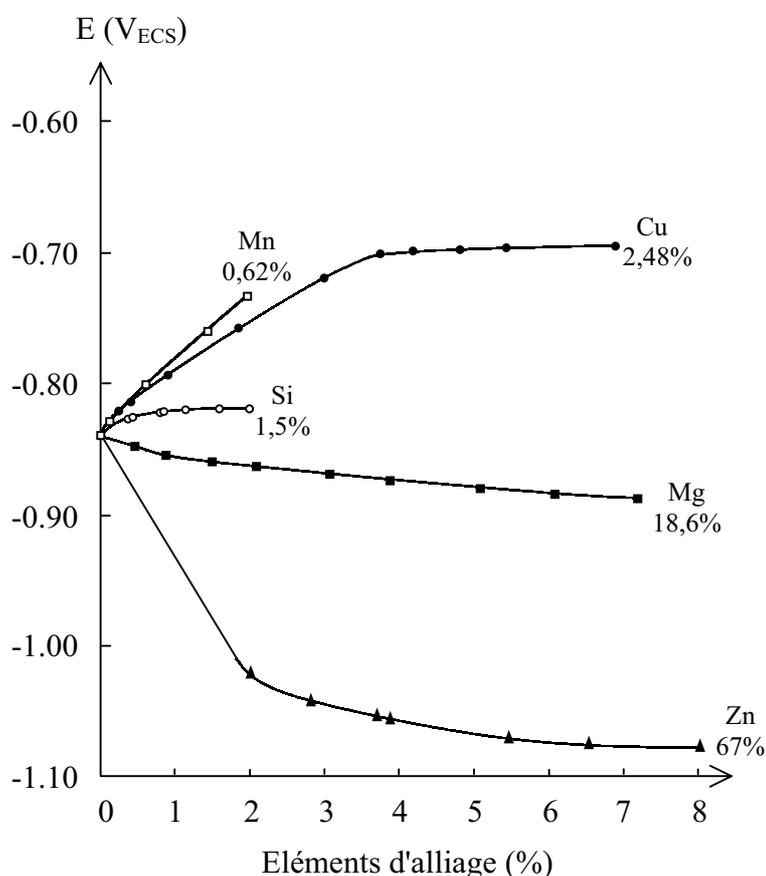


Figure I.7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction du pourcentage atomique d'éléments d'alliage ajouté. Les pourcentages atomiques indiqués sont les limites maximales de solubilité des éléments d'alliages.

La mise en solution solide de certains éléments d'alliage peut avoir une influence positive sur la tenue à la corrosion d'un matériau composite à renforts de carbone.

Le cuivre, par exemple, augmente le potentiel de corrosion de l'aluminium. Jusqu'à 2,48% at., il est en solution solide ; ensuite, il précipite aux joints de grains sous forme de particules intermétalliques Al_2Cu . Tant que le cuivre est en solution solide, l'intensité du couplage galvanique entre l'alliage et le carbone est réduite, ce qui améliore la tenue à la corrosion des matériaux composites. A l'inverse, l'excès de cuivre conduit à une forte corrosion de la matrice, qui sera responsable de la dégradation du matériau.

Les alliages d'aluminium de la série 2000, fortement alliés en cuivre, ne pourront donc pas être utilisés pour élaborer des matériaux composites, sans application préalable d'un traitement thermique pour diminuer la taille des précipités intermétalliques d' Al_2Cu ou mettre le cuivre en solution dans l'aluminium.

I.1.3.3. Influence des traitements thermiques

Peu d'études portent sur l'influence des traitements thermiques sur la tenue à la corrosion des matériaux composites à base d'alliages d'aluminium. La microstructure de la matrice apparaît pourtant comme un facteur prédominant des processus de corrosion, notamment de la piqûration.

L'addition de magnésium et de silicium à l'aluminium (série 6000), par exemple, induit la précipitation de Mg_2Si dans l'alliage. Des traitements thermiques peuvent modifier la répartition des éléments dans le métal et donc son comportement à la corrosion (tableau I.7) [Dutta, 1991] :

- ✓ la mise en solution du magnésium, suivie d'une trempe de l'alliage 6063, diminue le potentiel de corrosion de l'alliage (figure I.7), ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de corrosion.
- ✓ le survieillissement précipite des particules intermétalliques Mg_2Si , ce qui diminue la corrosion généralisée au profit d'une corrosion localisée.

Traitement thermique	Alliage 6063		Alliage 6063/fibres de carbone	
	E_{CORR} mV _{ECS}	i_{CORR} $\mu A.cm^{-2}$	i_{GALV} $\mu A.cm^{-2}$	E_{GALV} mV _{ECS}
Sans	-798	0,37	-	-
Mise en solution/trempe	-751	15,1	250	-730
Surevenu	-766	41,1	350	-760

Tableau I.7 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063 (Al-Mg-Si).
Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130.
Mesures électrochimiques effectuées en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée.

Les cinétiques de corrosion de la matrice 6063 et de corrosion galvanique avec le carbone augmentent avec l'importance des traitements thermiques appliquées à l'alliage.

Cet exemple illustre l'intérêt de l'étude de la microstructure de la matrice, et des traitements thermiques qui la modifient, pour comprendre et améliorer le comportement à la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone.

I.1.4. RENFORCEMENT DE L'ALUMINIUM ET CORROSION

L'incorporation de renforts de carbone dans l'aluminium modifie son comportement à la corrosion : ils créent de nouvelles interfaces dans le matériau, susceptibles de subir une corrosion galvanique, et ils perturbent la microstructure de la matrice, notamment la répartition des éléments d'alliages, qui sont majoritairement responsables des diverses formes de corrosion observées sur ce métal.

Différents facteurs liés aux renforts peuvent intervenir dans la cinétique du processus de corrosion : la fraction volumique incorporée, leur morphologie et leur texture, leur arrangement dans le matériau et l'interface carbone/aluminium créée.

I.1.4.1. Fraction volumique de fibres

Augmenter la fraction volumique de fibres de carbone dans un alliage d'aluminium équivaut à augmenter la cinétique de corrosion du matériau composite. Des mesures de pertes de masse sur un matériau composite à matrice d'alliage 6061 (Al-Mg-Si), immergé dans une solution chlorurée, confirment ce constat [Bhagat, 1989]. L'augmentation de la fraction volumique de renfort de carbone dans l'alliage se traduit par une augmentation du volume d'aluminium dissous (figure I.8).

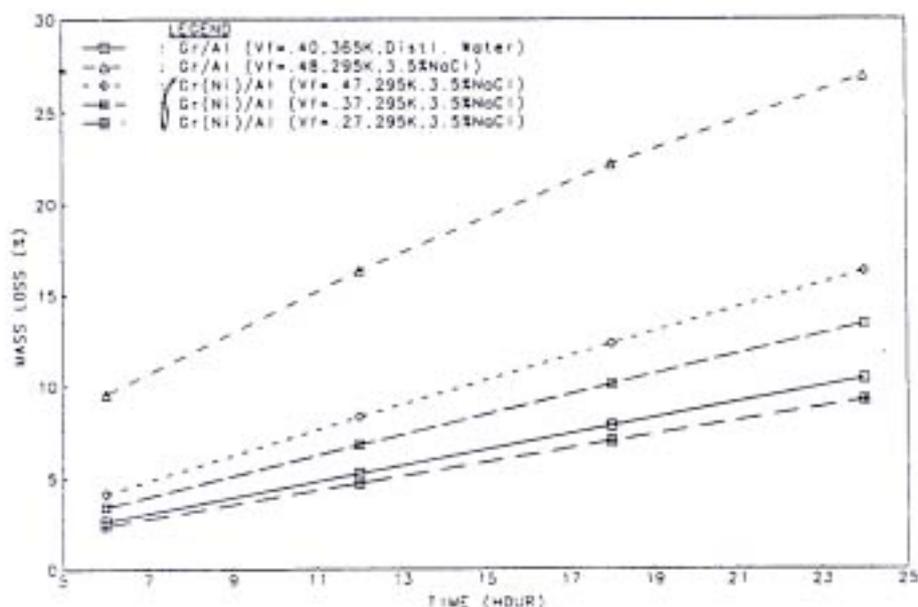


Figure I.8 : Evolution de la perte de masse de matériaux composites C/6061 et C/Ni/6061, immergés en solution chlorurée, en fonction du temps et de la fraction volumique de renfort.

La corrosion galvanique est un phénomène surfacique, puisqu'elle impose un contact avec l'électrolyte des deux matériaux impliqués dans le processus électrochimique.

Les études théoriques proposent donc généralement une modélisation de la cinétique de corrosion galvanique en fonction de la densité surfacique de fibres. En supposant ensuite que les fibres sont réparties de manière homogène dans le matériau, la densité de courant de corrosion galvanique, c'est-à-dire la cinétique de corrosion galvanique, est généralisée au volume total de carbone introduit dans l'aluminium.

Ces études s'appuient ainsi sur le rapport initial de surfaces cathodique/anodique, $\frac{S_C}{S_A}$, pour déterminer la densité de courant de corrosion galvanique, mais ne prennent généralement pas en compte l'évolution de ce rapport lors de la dissolution de l'aluminium au contact des fibres (figure I.9). Or, la formation de la cavité à l'interface fibre/matrice déchausse la fibre, ce qui augmente la surface cathodique et vraisemblablement la surface anodique (figure I.10).

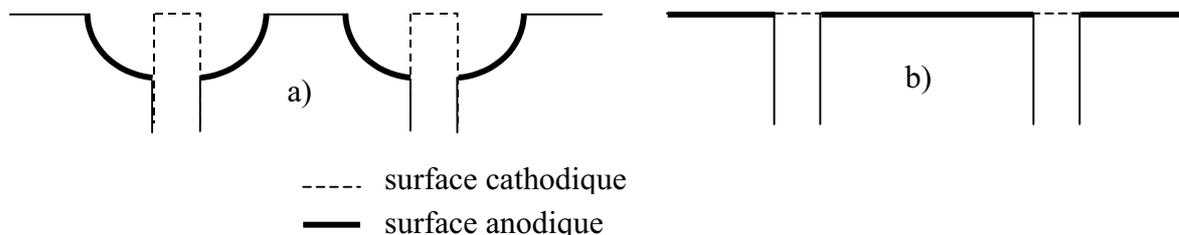


Figure I.9 : Schémas illustrant l'évolution des surfaces anodique et cathodique : a) dans un système réel et b) dans les modèles cinétiques proposés.

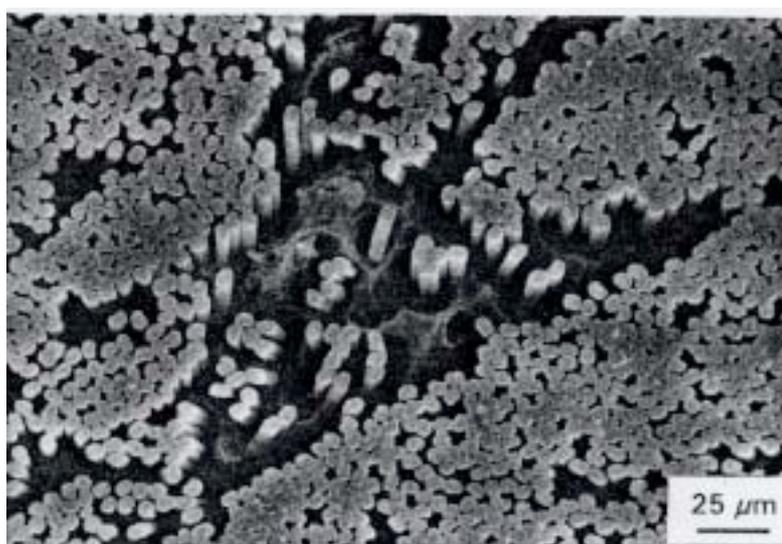


Figure I.10 : Image M.E.B. illustrant la corrosion d'un matériau composite C/2124, en solution chlorurée durant trois semaines [Coleman, 1994].

Cependant, même si ces modèles sont développés avec des simplifications importantes, ils apportent des informations qualitatives intéressantes sur l'influence de la quantité de renforts introduits dans les alliages d'aluminium.

Hihara, par exemple, a relié la densité de courant de corrosion galvanique à la fraction volumique de renforts [Hihara, 1992]. Son modèle est basé sur la loi d'évolution de cette densité de courant en fonction du rapport des surfaces cathodique/anodique au potentiel de corrosion (I.1), largement étudiée par Mansfeld et al. [1971, 1976].

Coleman, S. L., Scott, V. D. et al. (1994). Journal of Materials Science, 29, 2826-2834.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1992). Corrosion, 48, 7, 546-552.

Mansfeld, F. (1971). Corrosion, 27, 10, 436-442.

Mansfeld, F., Kenkel, V. (1976). Galvanic and Pitting Corrosion - Field and Laboratory Studies. Baboian, France, Rowe and Rynewicz, ASTM, 20-47.

$$i_A = \frac{S_C}{S_A} i_C \quad (I.1)$$

où i_A et i_C sont les densités de courant de corrosion anodique et cathodique et S_A et S_C sont les surfaces anodique et cathodique.

Cette relation est réécrite en terme de fraction volumique de renforts afin de pouvoir étudier l'évolution de la densité de courant galvanique en fonction du taux de renforts introduits. La loi (I.2) ainsi obtenue est tracée pour un assemblage d'alliage d'aluminium 6061 traité thermiquement et de fibres de carbone P100 (figure I.11) :

$$i_{GALV} = i_{CORR}^F \frac{V_F}{1 - V_F} \quad (I.2)$$

où i_{GALV} est la densité de courant de corrosion galvanique, i_{CORR}^F , la densité de courant de corrosion libre du renfort et V_F , la fraction volumique de renfort dans le matériau.

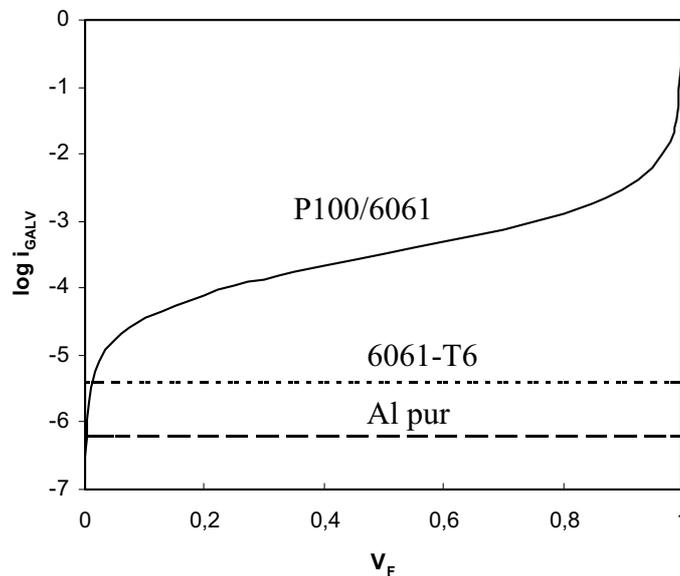


Figure I.11: Evolution du logarithme de i_{GALV} en fonction de V_F pour un matériau P100/6061, avec $i_{CORR}^{P100} = 320 \mu A.cm^{-2}$ [Hihara, 1989].

Les droites en pointillés correspondent aux densités de courant galvanique de l'aluminium pur et de l'alliage 6061 non renforcés.

L'incorporation de fibres de carbone dans un alliage 6061 se traduit par une augmentation de la densité de courant de corrosion galvanique d'un ordre de grandeur. Le taux de renforts dans les matériaux composites industriels est en réalité compris entre 20 et 50 %. Ce modèle permet ainsi de prévoir que la cinétique de corrosion galvanique augmente d'un facteur 4 entre ces deux valeurs de fraction volumique de fibres.

En revanche, ce modèle ne permet pas de conclure quant à la densité de fibre idéale en terme de tenue à la corrosion car elle ne présente pas de plateau de courant constant.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, Cambridge, CA, MIT.

I.1.4.2. Morphologie et texture des renforts

La morphologie des renforts influe sur la cinétique de la corrosion galvanique car cette forme de corrosion se développe aux interfaces fibre/matrice.

Les fibres longues continues sont plus dommageables, en terme de cinétique de dégradation du matériau, que les fibres courtes ou les particules [Coleman, 1992]. En effet, les fibres continues propagent la corrosion le long des interfaces fibre / matrice, induisant des cavités étendues jusque dans le matériau et des risques de rupture prématurée.

En revanche, les fibres courtes et les particules n'induisent que des cavités hémisphériques en surface du matériau et donc une dégradation superficielle, moins dommageable car elles ne propagent pas la corrosion au cœur du matériau

L'arrangement des atomes dans les fibres de carbone leur confère une texture particulière qui influe sur la cinétique de corrosion galvanique, de deux manières différentes.

Les atomes de carbone s'agencent entre eux en un empilement de plans de structure hexagonale [Guigon, 1991]. Les atomes ne possèdent donc pas la même réactivité suivant leur orientation par rapport au milieu considéré (figure I.12).

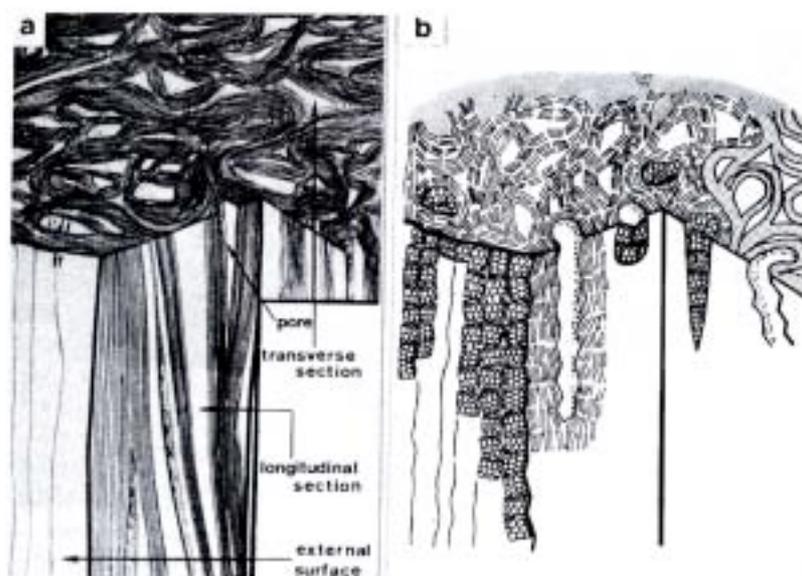


Figure I.12 : Modèles de fibre de carbone [Guigon, 1984] :
a) haut module b) haute résistance.

Ainsi lorsqu'une fibre de carbone est en contact avec l'électrolyte, l'orientation des plans de carbone exposés par rapport à la surface va modifier la cinétique de la réaction cathodique de réduction du dioxygène puisque les propriétés de chimisorption de la surface dépendent de la réactivité des atomes en présence [Ehrburger, 1989].

De plus, lors de l'élaboration par voie liquide d'un matériau composite à matrice d'aluminium, la réactivité des atomes de carbone va dépendre de l'alignement des plans hexagonaux le long de l'axe de la fibre. Les défauts d'alignement induisent des atomes plus sensibles aux réactions chimiques avec le métal en fusion, formant alors des carbures d'aluminium hydrolysables

Coleman, S. L., McEnaney, B. et al. (1992). 5th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France, 493-498.

Ehrburger, P. (1989). Carbon Fibres, Filaments and Composites, 147-161.

Guigon, M., A. Oberlin, et al. (1984). Fibre Science and Technology, 20, 177-198.

Guigon, M. (1991). Polymer Engineering and Science, 31, 17, 1264-1270.

I.1.4.3. Arrangement des renforts

Sur une section de matériau composite carbone/aluminium exposée à l'électrolyte, l'arrangement des fibres n'est pas uniforme (figure I.13) : elles sont généralement agencées sous forme de mèches, avec quelques fibres isolées dans la matrice dans leur voisinage. Le tissage de ces mèches impose le type de section de fibres exposées à la surface : sections transverse ou axiale.

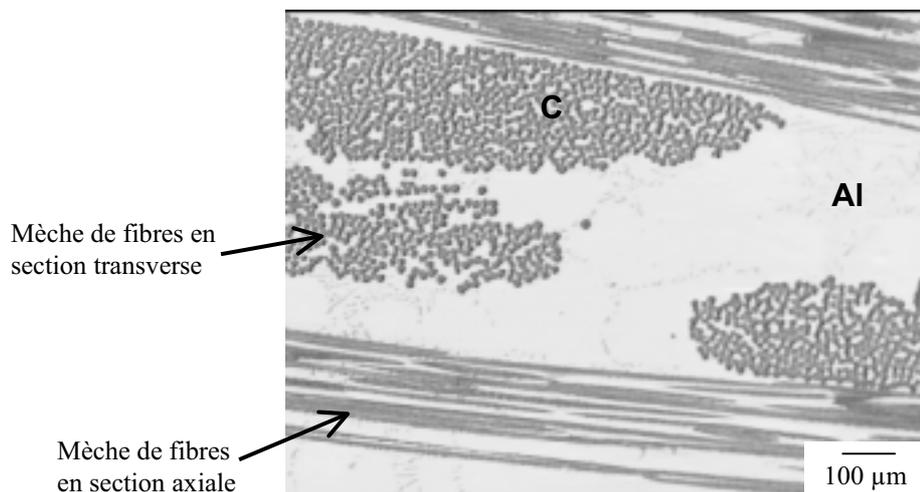


Figure I.13 : Les différents arrangements des fibres sur une section de matériau composite carbone/aluminium (K139/357 d'E.A.D.S.).

Du fait de ces arrangements variables des fibres les unes par rapport aux autres, le rapport de surface cathodique / anodique varie localement, ainsi que la cinétique locale de corrosion galvanique dans le matériau.

Par exemple, ce rapport est très grand dans une mèche de fibres en section transverse, ce qui provoque une dissolution plus importante de la matrice d'aluminium à l'intérieur. Les cavités occluses formées dans les torons ne peuvent de plus se propager que le long de l'interface fibre/matrice, ce qui aggrave le processus de corrosion. Il en résulte une cinétique de corrosion galvanique plus élevée dans les mèches de fibres qu'autour de fibres isolées dans la matrice [Coleman, 1994]. Ce résultat est en accord avec les prédictions théoriques du modèle d'Hihara.

L'influence du tissage des renforts (1D, 2D) et de la section de fibre exposée à l'électrolyte (transverse, axiale) n'ont pas fait l'objet de publications dans la littérature. La réactivité du carbone n'est cependant pas la même selon la section de la fibre exposée, du fait de l'orientation différente des plans de carbone [Ehrburger, 1989]. Le comportement à la corrosion galvanique du couple carbone/aluminium devrait donc varier en fonction de ce paramètre.

I.1.4.4. L'interface fibre/matrice

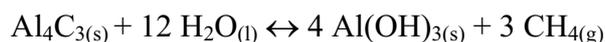
Les propriétés de l'interface fibre/matrice dépendent en grande partie du mode d'élaboration du matériau composite. La force de la liaison entre les renforts et la matrice conditionne notamment ses propriétés mécaniques. La tenue à la corrosion des matériaux semble également influencée par la nature chimique de l'interface : des études électrochimiques ont en effet montré qu'aucune corrélation ne pouvait être établie entre le courant galvanique, mesuré entre deux électrodes de carbone et d'aluminium dans un circuit électrochimique, et l'évolution réelle de la corrosion du matériau [Coleman, 1992]. Ceci implique que des facteurs autres que le couplage galvanique interviennent dans le processus de corrosion. La formation de carbure d'aluminium à l'interface fibre/matrice, le prétraitement des fibres avant élaboration et la rupture locale du film passif d'alumine à l'interface sont en effet susceptibles de modifier l'étape d'amorçage de la corrosion [Hihara, 1997].

a) Interphase de carbure d'aluminium

Une interphase de carbure d'aluminium Al_4C_3 se forme par réaction entre le carbone et l'aluminium liquide. L'importance de l'incompatibilité thermodynamique entre les deux constituants est fonction de la température d'élaboration du matériau composite : la réaction chimique est en effet exacerbée pour des températures élevées du métal liquide en contact avec les fibres. De ce fait, la formation de ce composé peut être contrôlée en maîtrisant les paramètres d'élaboration [Kendall, 1974b].

Les carbures d'aluminium croissent par diffusion du carbone dans l'aluminium [Aylor, 1985a ; Turnbull, 1992], sous forme d'aiguilles prenant racine dans les fibres et de taille submicronique. Ils sont composés de petits grains qui peuvent coalescer, notamment dans le cas de deux fibres voisines dans une mèche de fibres [Chen, 1996].

La perte des propriétés mécaniques (rigidité) du matériau composite, due à la dégradation des interfaces fibre/matrice, s'accompagne d'une diminution de la résistance à la corrosion du matériau. En effet, le carbure d'aluminium s'hydrolyse en milieu aqueux, créant des microcavités et des fissures aux interfaces (figure I.14). La réaction s'accompagne d'un dégagement de méthane gazeux, qui peut être utilisé comme marqueur de l'amorçage de la dégradation de l'interface fibre/matrice lors de l'immersion du matériau en solution aqueuse [Portnoi, 1981] :



Aylor, D. M., Moran, P. J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.

Chen, X., Zhen, G. et al. (1996). Journal of Materials Science, 31, 4297-4302.

Coleman, S. L., McEnaney, B. et al. (1992). 5th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France.

Hihara, L. H. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 361-386.

Kendall, E. G. (1974b). Composite Materials, Vol.4 – Metallic Matrix Composites, Ed. K.G. Kreider, Academic Press, 319-397.

Portnoi, K. I., Timofeeva, N. I. et al. (1981). Poroshkovaya Metallurgiya, 2, 218, 45-49.

Turnbull, A. (1992). British Corrosion Journal, 27, 1, 27-35.

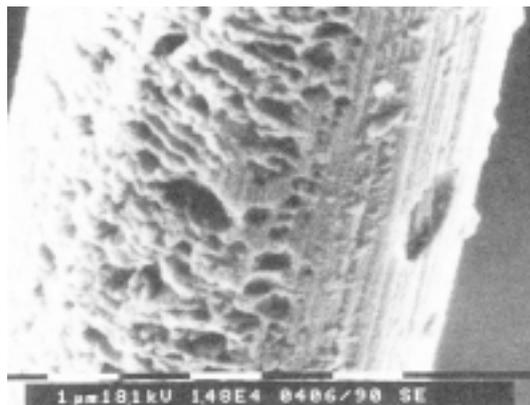


Figure I.14 : Piqûres en surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des aiguilles d' Al_4C_3 [Masson, 1991].

La dissolution des aiguilles de carbure d'aluminium aux interfaces fibre/matrice crée un chemin de propagation supplémentaire de la solution chlorurée dans le matériau et est donc un facteur aggravant de la corrosion localisée à ces interfaces [Coleman, 1992].

Le mode d'élaboration est donc une étape essentielle à maîtriser pour améliorer la tenue à la corrosion des matériaux composites carbone/aluminium. La formation de carbure d'aluminium peut en effet être réduite voire supprimée, en limitant le temps de contact entre les fibres de carbone et l'aluminium liquide, par l'application d'une forte pression pour forcer le mouillage du carbone par le métal (forgeage liquide ou squeeze-casting).

Cette technique d'élaboration présente également l'avantage de supprimer toutes les porosités susceptibles de se former à l'interface en forçant le mouillage de l'aluminium sur les fibres.

Les essais en immersion et mesures de potentiels de corrosion, effectués sur des matériaux composites à matrice d'alliage 357 (Al-Si-Mg) renforcée par des fibres de carbone ex-PAN, ont montré que les matériaux élaborés par forgeage liquide (40 MPa) présentent une meilleure résistance à la corrosion que les matériaux élaborés par voie liquide avec application d'une pression faible (5 MPa) [Coleman, 1994].

b) Prétraitement des fibres

Le mauvais mouillage entre le carbone et l'aluminium est un des problèmes principaux de l'élaboration des matériaux composites. Pour améliorer la mouillabilité du métal sur les fibres et également réduire la formation des carbures d'aluminium, un traitement préalable à l'infiltration de la préforme est appliqué sur les fibres.

Deux méthodes de modification des interfaces carbone / aluminium sont principalement utilisées avant l'élaboration des matériaux composites : l'imprégnation de la préforme fibreuse par l'agent mouillant K_2ZrF_6 en solution aqueuse [Johnston, 1991] et le revêtement des fibres par du TiB_2 [Clement, 1989 ; Amateau, 1976], appliqué par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Amateau, M.F. (1976). J. Composite Materials, 10, 279-296.

Clement, J. P., Rack, H.J. (1989). Symp. High Temp. Compos., Ed. Technomic, 1-20.

Coleman, S. L., McEnaney, B. et al. (1992). 5th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France, 493-498.

Coleman, S. L., V. D. Scott, et al. (1994). Journal of Materials Science, 29, 2826-2834.

Johnston, W. D., Greenfield, I. G. (1991). 8th International Conference on Composite Materials, Honolulu, Vol.2, 19E, 1-12.

Masson, J. J., Kleine, A. (1991). 2th Interfacial Phenomena in Composite Materials, Leuven, Belgium.

Ces deux traitements de surface des fibres introduisent des composés halogénés dans l'étape d'élaboration du matériau [Hihara, 1991]. L'agent mouillant K_2ZrF_6 contient en effet du fluor et les réactifs et produits de la CVD contiennent du chlore ($TiCl_2$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, BCl_3 , $ZnCl_2$). Malgré le nettoyage de la préforme, des halogénures, et principalement les chlorures, ne sont pas éliminés de la surface des fibres.

Ces halogénures résiduels sont des facteurs aggravant de la corrosion. Les matériaux composites C/6061 ainsi traités ont en effet développé, dans un milieu aqueux non halogéné, une piqûration similaire à la piqûration observée sur des matériaux non traités, immergés dans un électrolyte chloruré [Hihara, 1991].

c) Couche d'alumine

L'aluminium est un métal extrêmement réactif qui se passive par formation d'un oxyde d'aluminium Al_2O_3 à sa surface. Cette couche protectrice l'isole de l'environnement et le protège des agressions extérieures.

La présence de particules intermétalliques et l'introduction de renforts fibreux dans les alliages rompent localement la continuité de ce film passif [Thompson, 1982]. La formation d' Al_4C_3 aux interfaces fibre/matrice notamment modifie ses propriétés, le rendant plus susceptible à la rupture [Turnbull, 1992].

Une dissolution active de l'aluminium se produit alors aux points de rupture, puisque le métal y est en contact direct avec l'électrolyte chloruré [Aylor, 1985a].

Ce premier paragraphe a permis d'établir un état de l'art de la corrosion des matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone. Les processus électrochimiques et l'influence du milieu ont été identifiés ainsi que l'influence des éléments d'alliage de l'aluminium et des renforts sur la tenue à la corrosion.

Le paragraphe suivant présente les différentes techniques d'évaluation de la corrosion, et plus spécifiquement de la corrosion galvanique.

Aylor, D. M., Moran, P. J. (1985a). *J. Electrochem. Soc.*, 132, 6, 1277-1281.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1991) *Corrosion Science*, 47, 5, 335-340.

Thompson, G. E., Doherty, P. E. et al. (1982). *Journal of the Electrochemical Society*, 129,7, 1515-1516.

Turnbull, A. (1992). *British Corrosion Journal*, 27, 1, 27-35.

I.2. EVALUATION DE LA CORROSION GALVANIQUE

I.2.1. POTENTIELS DE CORROSION

Le potentiel standard d'électrode d'un couple rédox M^{n+}/M est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des n électrons [Landolt, 1993]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre des diverses réactions : c'est le potentiel de corrosion E_{CORR} ou potentiel mixte. Il varie selon le milieu dans lequel est immergé le matériau et est directement relié à sa vitesse de corrosion.

Les métaux ou matériaux susceptibles d'intervenir dans des couplages galvaniques sont listés dans des tables galvaniques, en fonction de leurs potentiels de corrosion dans un environnement choisi (tableau I.8). Ces mesures tiennent compte des paramètres cinétiques de la corrosion.

Matériau protégé (cathodique ou plus noble)
Platine
Or
Graphite
Hastelloy C
Acier inoxydable
Titane
Argent
Inconel base 600
Nickel
Alliages de cuivre
Etain
Bronze
Laiton
Cuivre
Plomb
Fer
Acier bas carbone
Alliages d'aluminium, série 2000
Cadmium
Aluminium, série 1000
Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
Acier galvanisé
Zinc
Magnésium et alliages de magnésium
Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

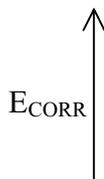


Tableau I.8: Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C [Hack, 1990; Pryor, 1995]

Hack, H.P., Taylor, D. (1990). Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, 234-238.

Landolt, D. (1993). Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes.

Pryor, M.J., Astley, D.J. (1995). Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243.

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre, la cathode. Ces séries de potentiels permettent donc de déterminer quel matériau sera le plus actif dans un couple galvanique et dans un milieu donné. Ces tables doivent donc être élaborées pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions les plus proches des conditions d'utilisation réelle des matériaux. Les séries galvaniques publiées dans la littérature sont généralement construites à partir de mesures effectuées dans l'eau de mer, car elles sont applicables dans les autres eaux et les atmosphères non polluées.

La gravité de la corrosion galvanique ne peut cependant pas être prévue à partir des valeurs de potentiels des constituants du couple, qui ne traduisent que l'aspect électrochimique de la corrosion galvanique :

- ✓ d'une part, les potentiels sont affectés par des facteurs environnementaux (température, pH, concentration).
- ✓ d'autre part, le mélange intime des constituants au niveau microstructural, avec la formation d'interphase entre les matériaux (ex : Al_4C_3), et les produits de corrosion anodique et cathodique introduisent une cinétique importante ou des effets résistifs qui influent sur l'ampleur de la corrosion galvanique dans le matériau.

Ces effets ne sont pas pris en compte dans le classement des métaux ou des matériaux dans les séries galvaniques, ce qui limite l'aspect prédictif et peut conduire à des erreurs de choix des matériaux : par exemple, contrairement aux prévisions annoncées par la table, l'acier n'a pas toujours un comportement cathodique lorsqu'il est assemblé avec des alliages d'aluminium, dans différents milieux aqueux non pollués [Mansfeld, 1976] : couplé avec un alliage 7075 dans de l'eau du robinet ou avec de l'aluminium pur dans de l'eau distillée, l'acier a en effet le rôle de l'anode et protège l'aluminium d'une dissolution.

Finalement, les potentiels de corrosion des deux constituants du matériau composite, dans l'environnement considéré, indiquent la direction du transfert d'électrons, pour des différences de potentiel significatives, mais ne donnent aucune information sur la cinétique de ce transfert d'électrons et donc sur l'intensité probable de la corrosion galvanique.

I.2.2. PERTE DE MATIERE

La cinétique de corrosion galvanique des matériaux est liée au volume de matière formée ou perdue durant les réactions cathodiques et anodique, par la loi de Faraday (I.3).

$$I_{CORR} = \frac{n\rho F}{M} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (I.3)$$

où I_{CORR} est le courant de corrosion; n , le nombre d'oxydation; ρ , la masse volumique; F , le nombre de Faraday; M , la masse molaire et $\frac{dV}{dt}$ l'évolution du volume de métal dissous en fonction du temps.

La densité de courant de corrosion est un paramètre de choix pour comparer la tenue à la corrosion des matériaux puisqu'elle ramène le courant à une unité de surface. Comme la vitesse de formation des produits est proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans la cellule électrochimique, la quantification des produits de corrosion permet d'estimer la cinétique de dégradation du matériau. De ce fait, des techniques de mesures expérimentales et

Mansfeld, F., Kenkel, V. (1976). Galvanic and Pitting Corrosion-Field and Laboratory Studies. Baboian, Rowe & Rynewicz, ASTM, 20-47.

des études théoriques sont mises en œuvre pour déterminer et prévoir cette vitesse de corrosion.

I.2.2.1. Mesures expérimentales de perte de matière

Deux techniques principales sont mises en œuvre :

- la mesure du volume de dihydrogène dégagé durant un essai en immersion,
- la perte de masse de l'échantillon.

Le dégagement de dihydrogène correspond à la réaction cathodique de réduction des protons H^+ . Il est directement proportionnel à la réaction de dissolution de l'aluminium en milieu désaéré : l'oxydation de deux atomes d'aluminium s'accompagne de la libération de six électrons, qui permettent la réduction de six protons en trois molécules de dihydrogène :



Cette mesure est cependant limitée aux couplages galvaniques contrôlés par la réaction de réduction des protons. En milieu aéré peu acide, la force motrice de la réaction galvanique est la réduction du dioxygène en ions hydroxydes, ce qui modifie la répartition des électrons issus de l'oxydation de l'aluminium. Une partie des électrons est en effet utilisée pour la formation d'ions OH^- qui précipitent ensuite en hydroxyde d'aluminium. Le dégagement de dihydrogène mesuré n'est plus alors représentatif de la cinétique de la corrosion galvanique.

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion: l'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation du volume de métal dissous lors de la réaction anodique, durant l'immersion. Cette technique est souvent employée pour comparer les tenues à la corrosion des matériaux composites à celle des alliages matriciels non renforcés ou l'influence des éléments d'alliage de la matrice sur la corrosion des matériaux renforcés (figure I.15) [Modi, 1998; Evans, 1971].

L'inconvénient de cette technique de mesure est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après essai, afin d'ôter les précipités d'hydroxyde d'aluminium accrochés à la surface. Un protocole de nettoyage à base d'acide orthophosphorique et de dioxyde de chrome est utilisable sur les alliages d'aluminium [Liao, 1998].

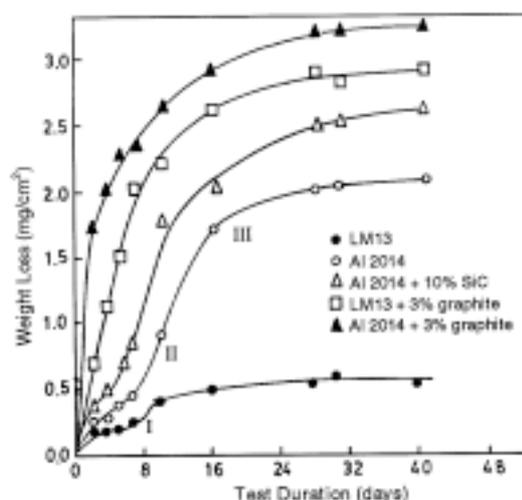


Figure I.15 : Evolution de la perte de masse en fonction de la durée d'immersion en solution chlorurée à 3% NaCl d'alliages d'aluminium et de leurs composites [Modi, 1998].

Evans, J. M., Braddick, D. M. (1971). Corrosion Science, 11, 611-614.
 Liao, C. M., J. M. Olive, et al. (1998). Corrosion, 54, 6, 451-459.
 Modi, O. P., M. Saxena, et al. (1998). Corrosion, 54, 2, 129-134.

Les mesures expérimentales globales de perte de matière ne sont pas appropriées à la nature localisée du couplage galvanique. La dissolution de l'aluminium dans les matériaux composites prend la forme de cavités aux interfaces fibre/matrice. La profondeur de l'attaque, et donc la dégradation réelle du matériau, ne peut être déterminée par la mesure globale du volume de métal dissous, par exemple, puisque celle-ci ne rend pas compte du niveau de localisation de la corrosion. Cette méthode n'est donc pas prédictive pour la corrosion localisée.

I.2.2.2. Etude théorique de perte de matière

La connaissance de la morphologie de la corrosion localisée permet d'accéder à l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps [Olive, 1997]. Le modèle proposé est un calcul semi-empirique à partir de l'évolution du rayon surfacique de la cavité formée au cours d'un essai d'immersion et de l'application de la loi de Faraday. Il a été appliqué à la piqûration d'un alliage 2024 pour modéliser la corrosion autour des particules intermétalliques (figure I.16) et le résultat du calcul a été corrélé par des mesures expérimentales.

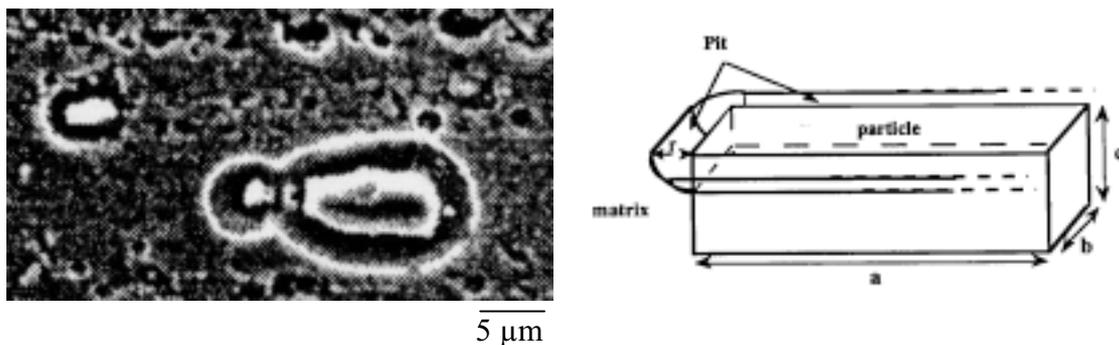


Figure I.16 : Image M.E.B et modélisation d'une cavité de corrosion autour d'une particule intermétallique Al_2Cu d'un alliage 2024 [Olive, 1997].

I.2.3. MESURE DU COURANT GALVANIQUE

La densité de courant de corrosion galvanique est directement représentative de la cinétique de corrosion galvanique, puisqu'elle est une fonction du volume de métal dissous. Cette grandeur peut être calculée d'après des considérations théoriques ou mesurée entre les deux constituants d'un couple galvanique.

La densité de courant de corrosion est gouvernée par la distribution spatiale des surfaces anodique S_A (métal) et cathodiques S_C (renforts, particules intermétalliques), plus précisément par le rapport $\frac{S_C}{S_A}$ (loi (I.1)) [Mansfeld, 1971]. Cependant, les taux maximaux de corrosion calculés sur la base du rapport de surface géométrique peuvent être typiquement deux à trois fois plus faibles que dans un système réel. [Pryor, 1995]. Ceci s'explique par la complexité géométrique des matériaux composites réels, comparée aux électrodes élaborées

Mansfeld, F. (1971). Corrosion, 27, 10, 436-442.

Olive, J. M., Cabrol, S. et al. (1997). International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, Elzenveld, Antwerp, Belgium.

Pryor, M.J., Astley, D.J. (1995). Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243.

en laboratoire, mais aussi par le fait que toute la surface du métal n'a pas un comportement anodique dans les assemblages céramique/métal. Au niveau expérimental, le calcul des surfaces impliquées au niveau microscopique nécessite également des techniques d'observation avancées afin de prendre en compte l'évolution de la morphologie de la corrosion au cours du temps dans la détermination de la cinétique de la corrosion galvanique.

Les évaluations proposées de la densité de courant d'après le rapport $\frac{S_C}{S_A}$ ne prennent généralement pas en compte cette évolution, les valeurs des surfaces étant calculées avant essai de corrosion et conservées constant au cours du temps [Hihara, 1989].

Les méthodes traditionnelles de mesures directes de courant impliquent nécessairement l'insertion d'au moins un appareil résistif entre les matériaux électriquement couplés, ce qui modifie les valeurs de courant obtenues et fausse les estimations de la vitesse de corrosion galvanique. Ces mesures de courant galvanique sont devenues valides avec le développement des ampèremètres de résistance interne nulle (ZRA). Bien que le premier appareil ait été développé en 1951 [Godard, 1951], leur utilisation n'a été généralisée que dans les années 70.

La mesure directe du courant de corrosion galvanique est de mise en œuvre simple (figure I.17) mais doit prendre en compte certaines limitations. D'autres formes de corrosion, telles que la piqûration ou la corrosion par crevasse, se développent en effet sur les électrodes en même temps que la corrosion galvanique, avec des périodes d'incubation souvent longues. La durée des tests doit donc être suffisante pour prendre en compte ces effets: par exemple, les mesures de i_{GALV} pour un couple carbone/aluminium sont d'une durée d'environ 2 heures [Coleman, 1992]. De plus, cette pile électrique n'a pas un rendement de 100% du fait notamment de la résistance de l'électrolyte et de la distance entre les deux électrodes. La valeur mesurée peut donc être significativement inférieure à la vitesse réelle de corrosion galvanique, puisque les courants cathodiques sont appréciés en terme de potentiel mixte du couple galvanique.

En conséquence, des différences importantes peuvent être observées entre la vraie vitesse de corrosion calculée par perte de masse et celle obtenues par mesure directe du courant galvanique [Baboian, 1990]. Les mesures électrochimiques doivent donc être considérées avec prudence et corrélées avec des observations de l'évolution de la corrosion lors d'essai d'immersion.

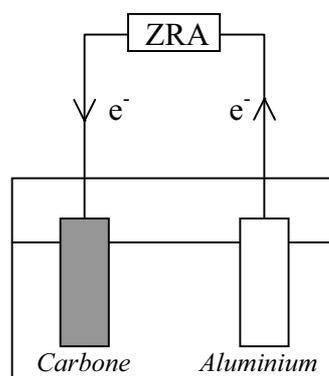


Figure I.17 : Mesure directe du courant galvanique par la technique ZRA.

Baboian, R., Pohlman, S.L. (1990). Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, 83.

Coleman, S. L., McEnaney, B. et al. (1992). 5th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France.

Godard, H.P. (1951). Corrosion, 7, 93.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, Cambridge, CA, MIT.

I.2.4. COURBES DE POLARISATION

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $i = f(E)$, ou $\log i = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Sur la représentation, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [Bard, 1983] :

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de Butler-Volmer (I.4).

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_C) n F}{RT} \eta} \right] \quad (I.4)$$

où i est la densité de courant ; i_0 , la densité de courant d'échange ; α_A et α_B , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique, η , la surtension à l'électrode ($E - E_{CORR}$). Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équations $\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (figure I.18). Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_A et β_C , et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [Landolt, 1993].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (figure I.19). Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

Bard, A.J., Faulkner, L.R. (1983). Electrochimie – Principes, méthodes et applications. Ed. Masson, Paris

Landolt, D. (1993). Traité des Matériaux, Vol.12. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

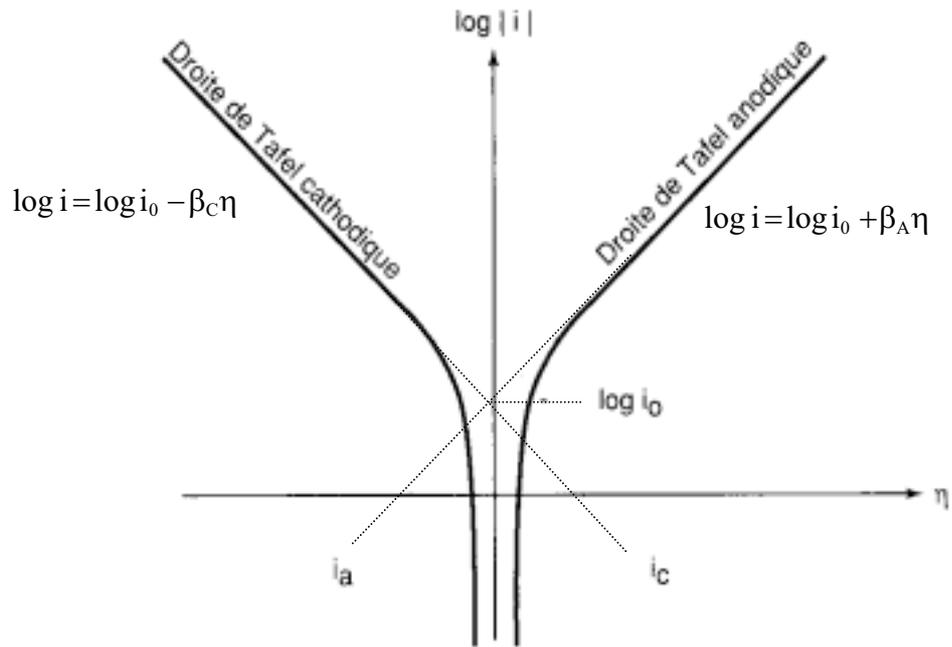


Figure I.18 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [Philibert, 1998].

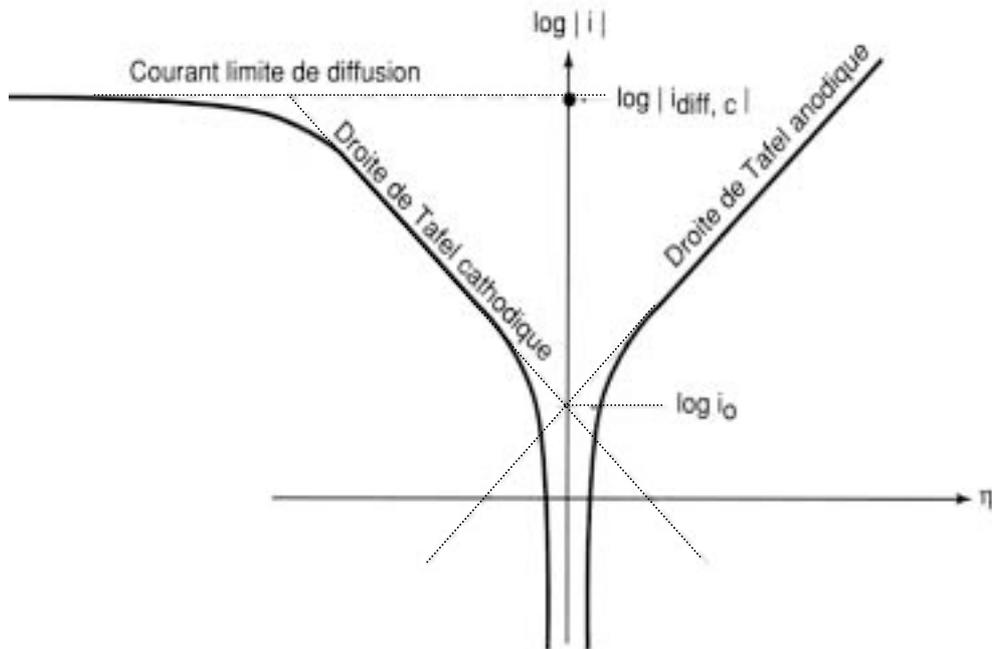


Figure I.19 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [Philibert, 1998].

Si les courbes de polarisation sont un indicateur d'une partie du mécanisme électrochimique de la corrosion d'un matériau, elles permettent également d'évaluer la densité de corrosion galvanique des matériaux composites. La théorie du potentiel mixte consiste à superposer les branches cathodiques des renforts et les branches anodiques du métal pour en déduire le potentiel et la densité de courant de corrosion dite "galvanique" (figure I.20). Le couplage galvanique du carbone et de l'aluminium dans un même électrolyte modifie ainsi leur comportement électrochimique.

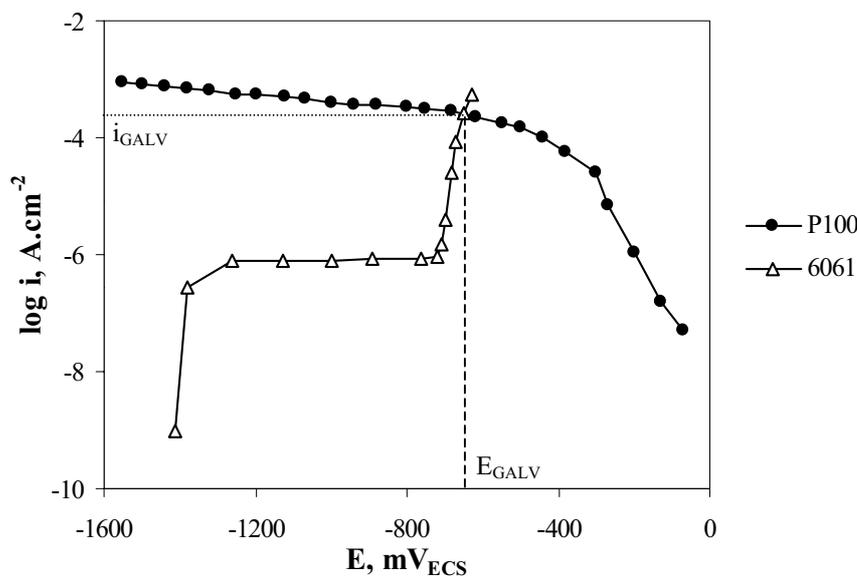


Figure I.20 : Superposition de la branche anodique de l'aluminium et de la branche cathodique du carbone, afin de déterminer le courant galvanique [Hihara, 1994]

Les diagrammes de polarisation peuvent être tracés pour différents couples fibre / matrice métallique, afin de prédire la vitesse de dissolution du métal suivant la nature des constituants du matériau composite. Les courants galvaniques ainsi identifiés seront un des critères de choix des matériaux destinés à être assemblés (cf chapitre IV).

I.2.5. MESURES D'IMPEDANCE

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. Elle utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes et qui permettent de linéariser. L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (entre 1 mHz et 100 kHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence. Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle(s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte et l'amplitude indique la

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1994). International Materials Reviews, 39, 6, 245-264.

résistance de transfert de l'électrode (figure I.21). Pour les systèmes simples, la résistance de polarisation peut également être obtenue par lecture directe sur le diagramme.

Plus la résistance de transfert est élevée et plus la vitesse de corrosion du matériau sera faible ; ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes [Lorenz, 1981] et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple). Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenues d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire [Schweickert, 1980].

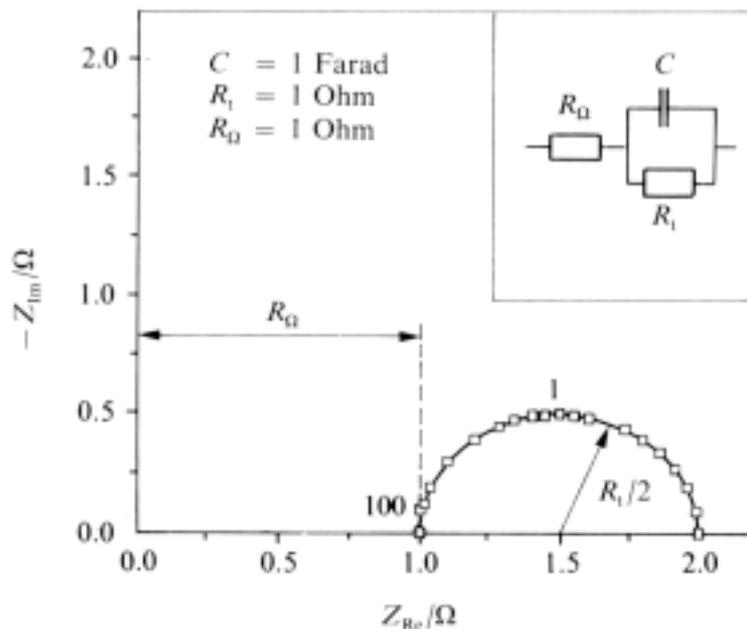


Figure I.21: Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique équivalent simple de l'interface électrode/solution [Landolt, 1993].

Cette méthode de mesure a été utilisée pour déterminer l'influence de divers paramètres sur la tenue à la corrosion de matériaux composites à matrice d'aluminium. Les réponses en impédance diffèrent notamment selon la nature des fibres de carbone, laissant apparaître une corrosion plus importante pour des fibres à haute résistance comparées aux fibres haut module [Friend, 1990]. L'efficacité de la protection des matériaux par traitement chimique au CeCl_3 (cf paragraphe suivant) a également été montrée par une étude de spectroscopie d'impédance [Mansfeld, 1989a]. Les variations des caractéristiques des diagrammes de Bode (impédance – fréquence), tracés pour des matériaux composites traités et non traités, et à différents temps d'immersion en solution passivante, indiquent une augmentation de la résistance à la piqûration de la matrice pour les matériaux traités (figure I.22). Sans traitement chimique, la piqûration apparaît en effet dès le premier jour

Friend, C., Naish, C. et al. (1990). 4th European Conference on Composite Materials, 307-312.

Lorenz, W. J., Mansfeld, F. (1981). Corrosion Science, 21, 9, 647-672.

Schweickert, H., Lorenz, W.J. et al. (1980). J. Electrochem. Soc., 127, 1693.

Landolt, D. (1995). Traité des Matériaux, Vol.12. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989a). Corrosion, 45, 8, 615-629.

d'immersion du matériau composite en milieu chloruré, contre un à trois mois pour les matériaux immergés au préalable une semaine dans une solution à base de CeCl_3 .

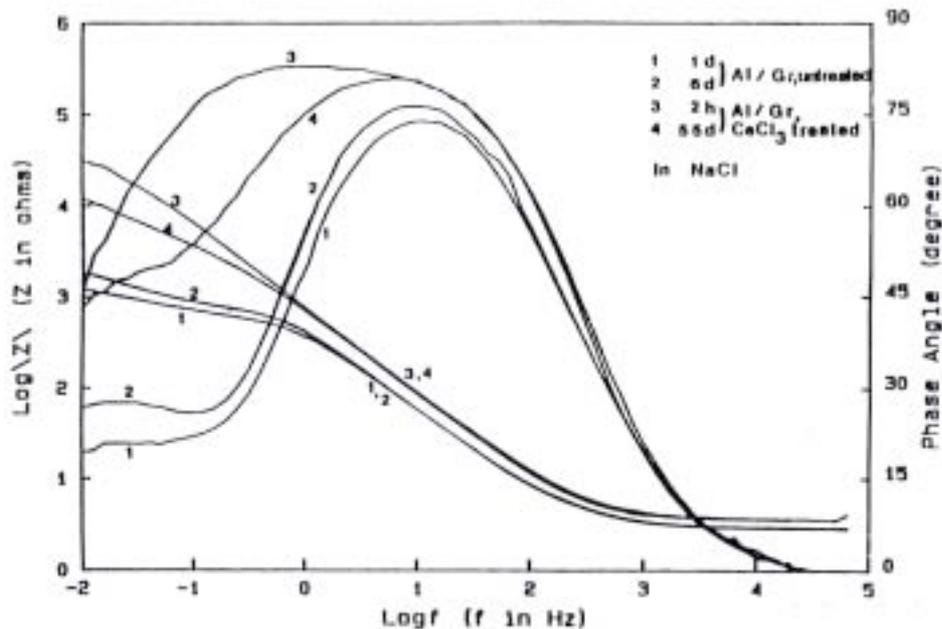


Figure I.22 : Diagramme de Bode de matériaux composites carbone/aluminium, traités et non traités au CeCl_3 , à différents temps d'immersion à 0,5 N NaCl [Mansfeld, 1989a].

I.2.6. ANALYSE CRITIQUE DE CES METHODES DE MESURE

La détermination du courant galvanique par les mesures de perte de matière, la technique ZRA, le tracé de courbes de polarisation ou la mesure d'impédance sont actuellement les principaux moyens permettant de comparer les vitesses potentielles de dégradation de différents matériaux couplés galvaniquement. Cependant, les courants mesurés par les méthodes électrochimiques ne reflètent pas la vitesse réelle de dissolution métallique dans les matériaux composites C/Al, d'autant que des différences importantes ont été constatées dans les valeurs du courant galvanique mesuré par les différentes méthodes [Hihara, 1992].

Les résultats des techniques électrochimiques et des mesures de quantité de matière, sont exploités avec la loi de Faraday (I.3) pour déterminer la cinétique de corrosion des matériaux composites C/Al. Cette loi relie le volume de matière corrodée au courant de corrosion i_{CORR} , mais elle ne peut être appliquée en toute rigueur que dans le cas d'une corrosion uniforme, pour pouvoir corrélérer cette vitesse de dissolution à une dégradation réelle du matériau (diminution d'épaisseur, par exemple). La corrosion localisée conduit en effet à une dégradation plus rapide des matériaux que la corrosion généralisée, à volume de matière dissoute équivalent.

Ces méthodes d'évaluation de la cinétique de corrosion ne donnent ensuite pas d'informations sur la morphologie des défauts engendrés, susceptibles de modifier

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1992). Corrosion, 48, 7, 546-552.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989a). Corrosion, 45, 8, 615-629.

notablement le comportement du matériau au voisinage de sa surface, ni sur le niveau de localisation de la corrosion. Les mesures électrochimiques (technique ZRA, courbes de polarisation), en particulier, ne prennent en compte ni l'architecture du matériau composite, notamment de la préforme, ni le couplage physico-chimique entre les constituants du matériau composite, comme la formation d'interphases lors de l'élaboration.

De manière générale, la comparaison des valeurs de courant galvanique obtenues par ces différentes méthodes est difficile à faire car les essais présentés dans la littérature diffèrent par la nature des matériaux étudiés, leur mode d'élaboration ou de préparation, la fraction volumique de renforts, ou bien tout simplement la nature de l'environnement choisi (température, salinité, ...). Toutefois, même dans des conditions expérimentales identiques, les valeurs de densité de courant galvanique varient suivant les méthodes de mesures employées [Hihara, 1994]. Le tableau I.9 présente les valeurs obtenues pour un alliage d'aluminium 6061 couplé à rapport de surface égal avec des fibres de carbone P100 (Thornel), les deux matériaux étant immergés dans une solution aqueuse à 0,5 M NaCl, à 30°C, durant 100 heures. Les valeurs de densité de courant sont issues de mesures directes de courant de corrosion sur un alliage d'aluminium 6061 renforcé par 50% de fibres P100, effectuées dans les mêmes conditions expérimentales.

Méthode de mesure		Potentiel mixte	ZRA	Composite
Courant de corrosion $\mu\text{A.cm}^{-2}$	en milieu aéré	350	200	100
	en milieu désaéré	0,4	3,2	4

Tableau I.9 : Densités de courant de corrosion galvanique, en milieux aéré et désaéré, obtenues par différentes techniques de mesures [Hihara, 1994]

Les cinétiques de corrosion mesurées varient donc d'un facteur 10 en milieu désaéré et d'un facteur 3 en milieu aéré. Une nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire, en complément de ces techniques électrochimiques, notamment pour étudier la corrosion localisée des matériaux composites carbone/aluminium.

I.3. PROTECTION DES MATERIAUX COMPOSITES C/Al DE LA CORROSION

Les matériaux peuvent être protégés des agressions de leur milieu de mise en service par des actions diverses, tant aux niveaux métallurgique et structural qu'aux niveaux électrochimique et environnemental.

Trois degrés d'actions sont identifiés :

- ✓ actions sur le matériau, de manière intrinsèque, en modifiant sa composition ou sa microstructure [Wendt, 1994] ou bien en l'isolant de son environnement par un revêtement métallique [Aylor, 1984], organique [Pfeifer, 1977] ou par anodisation [Hihara, 1991].
- ✓ actions sur l'environnement, en lui incorporant des inhibiteurs de corrosion [Vassilaros, 1980 ; Mansfeld, 1990] ou en évitant l'accumulation d'humidité dans la structure.
- ✓ actions sur le processus électrochimique de corrosion, par protection cathodique [Hihara, 1989]

L'utilisation de ces techniques usuelles a donné de plus ou moins bons résultats sur les matériaux composites à matrice d'aluminium et renforts de carbone. Une autre voie a été ouverte vers les années 90, en appliquant des revêtements directement sur les fibres, avant élaboration [Hihara, 1993; Dash, 1988].

I.3.1. TECHNIQUES USUELLES TESTEES SUR LES MATERIAUX COMPOSITES CARBONE/ALUMINIUM

I.3.1.1. Composition chimique de la matrice

La modification de la composition chimique des alliages d'aluminium permet d'augmenter leur résistance à la corrosion. L'addition de quelques pourcents de tungstène, tantale, chrome ou molybdène augmente en effet le potentiel de passivation de ces alliages, jusqu'à 2 V dans certains cas [Moshier, 1987; Moshier, 1989; Davis, 1990; Shaw, 1990].

C'est pourquoi des matrices en alliages d'aluminium enrichis en molybdène et tungstène ont été choisies pour élaborer des matériaux composites à renforts de carbone, plus résistants à la corrosion [Wendt, 1994; Schrecengost, 1993]. Les densités de courant de corrosion galvanique, mesurées avec un ampèremètre de résistance interne nulle, ont montré une diminution jusqu'à trois ordres de grandeur pour ces matériaux (tableau I.10).

Aylor, D. M., Ferrara, R. J. et al. (1984). *Materials Performance*, 7, 32-38.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Davis, G.D., Moshier, W.C., et al. (1990). *J. Electrochem. Soc.*, 137, 422.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, MIT.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1991). *Corrosion* 47,5, 335-340.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1993). *Corrosion Science*, 34, 4, 655-665.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1990). *Journal of Electrochemical Society*, 137, 1, 78-82.

Moshier, W.C., Davis, G.D., Ahearn, J.S. et al. (1987). *Journal of Electrochemical Society*, 134, 2677.

Moshier, W.C., Davis, Cote, G.O. (1989). *J. Electrochem. Soc.*, 136, 356.

Pfeifer, W.H. (1977). Hybrid and select metal matrix composites : A state-of-the-art review. Ed. W.J. Renton, NY, AIAA.

Schrecengost, T. R., Shaw, B. A. et al. (1993). *Corrosion*, 49, 10, 842-849.

Shaw, B.A., Fritz, T.L. et al. (1990). *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1317.

Vassilaros, M.G., Davis, D.A. et al. (1980). *Tri-service Corrosion Conf.*, Vol.2, p.21.

Wendt, R. G., Moshier, W. C. et al. (1994). *Corrosion*, 50, 11, 819-826.

Matériau	i_G ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
C / Al-18%at. Mo	0,04
C / Al-23%at. Mo	0,08
C / Al pur	30
C / Al-26%at. W	9,6

Tableau I.10 : Densités de courant galvanique de matériaux composites [Schrecengost, 1993].

I.3.1.2. Protection cathodique

Les matériaux susceptibles de se corroder peuvent être protégés cathodiquement. Cette technique est utilisée avec succès pour réduire voire supprimer la corrosion de nombreuses structures métalliques, immergées ou enterrées : canalisations, cuves, coques de navires, plate-forme offshore, portes d'écluses,... [Petrocokino, 1979]. La protection cathodique de l'acier par le zinc a été découverte en 1742 par le Docteur Malouin [Vargel, 1999] et son utilisation industrielle fut suggérée la première fois par H. Davy, dans les années 1820, pour contrôler la corrosion des navires anglais.

Le matériau à protéger est polarisé à un potentiel inférieur à son potentiel de piqûration par une source externe de courant (protection par courant imposé) ou par anode sacrificielle (protection par anode sacrificielle), évitant ainsi le développement de cette forme de corrosion. Cette dernière méthode est simple à mettre en œuvre, nécessite peu de maintenance mais implique un investissement important pour protéger les grandes installations puisque sa portée est limitée [Heidersbach, 1990; Petrocokino, 1979].

La protection cathodique peut être appliquée aux alliages d'aluminium, malgré les difficultés présentées : les matériaux amphotères, tels que l'aluminium, risquent une surprotection lors de la polarisation, de telle sorte que leur vitesse de corrosion s'accélère [Uhlig, 1985]. La surprotection alcalinise la solution par excès d'ions OH^- , qui provoquent une dissolution du film passif d'alumine en surface et une corrosion cathodique du métal, dès que le pH atteint une valeur critique [Deltombe, 1974]. De ce fait, les essais effectués sur les matériaux composites carbone/aluminium n'ont pas été concluants, d'autant que ces matériaux nécessitent des courants cathodiques encore plus élevés pour la protection cathodique [Hihara, 1989]. De plus, cette solution n'est pas simple à mettre en œuvre avec les matériaux de petites tailles et alourdit la structure finale.

Deltombe, E., Vanleugenhache, C. et al. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. NACE, 168-175.
Heidersbach, R.H. (1990). Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 466
Hihara, L. H. (1989). Thèse, MIT, Cambridge, CA.
Petrocokino, D. (1979). Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB2, M156, 1-22.
Schrecengost, T. R., Shaw, B. A. et al. (1993). Corrosion, 49, 10, 842-849.
Uhlig, H.H., Revie, R.W. (1985). Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., Ed. J. Wiley & Sons, Inc., USA, p. 226.
Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Ed. Dunod, Paris, 163.

I.3.1.3. Traitement de conversion chimique

La passivation chimique des matériaux consiste à former une fine couche d'oxyde complexe en surface du matériau. Elle s'obtient en les immergeant dans des solutions passivantes à base de chromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), de phosphates ou d'ions de terres rares (Ce^{3+}). Le premier procédé de conversion chimique date de 1915 [Vargel, 1999] et utilisait le chrome. L'utilisation de composés à base de cérium a rendu le procédé non toxique, comparé aux traitements de chromatisation, dont les bains de retraitement sont très coûteux.

Des traitements sur les alliages d'aluminium ont produit des revêtements inorganiques plus résistants à la piqûration que le film passif d'alumine en surface du métal, d'après les courbes de polarisation [Hinton, 1986]. De plus, les cations de terres rares peuvent inhiber la corrosion par crevasse, la corrosion sous contrainte et la fatigue corrosion de l'aluminium, dans les solutions chlorurées. Même si le mécanisme d'inhibition est peu connu, les revêtements formés semblent agir sur la réaction cathodique de réduction du dioxygène sur les matériaux [Arnott, 1986].

Les tests de passivation chimique sur les matériaux composites à matrice d'aluminium ont débuté à la fin des années 80 [Mansfeld, 1989b; Mansfeld, 1990]. Les inhibiteurs de corrosion à base de cérium (CeCl_3 , par exemple) permettent de protéger le matériau composite carbone/aluminium lors de son immersion dans un milieu marin durant plus d'un mois, alors que la piqûration apparaît généralement dès le premier jour lors de l'immersion d'un matériau non traité [Mansfeld, 1989b]. En atmosphère marine, la conversion chromatique de ce matériau lui a conféré une bonne résistance à la corrosion pendant environ deux semaines avant de laisser apparaître des piqûres.

I.3.1.4. Anodisation sulfurique

L'anodisation consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle de l'aluminium en l'immergeant dans un bain à base d'acide sulfurique H_2SO_4 (à 200 g.l^{-1}). Elle est de ce fait un traitement spécifique de ce métal. Le premier brevet sur l'anodisation fut déposé en 1911 par De Saint-Martin, l'idée première datant de 1857 [Buff, 1857]. L'épaisseur du revêtement d'oxyde obtenu est de trois à quatre ordres de grandeur plus élevée que celle de la couche d'alumine, qui est située entre 5 et 10 nm.

Cette couche anodique très fragile résiste mal aux agressions des milieux acides et alcalins et nécessite donc une surveillance permanente et un entretien particulier. Lors de l'immersion en milieu salin d'un matériau composite carbone/aluminium, l'épaisseur de cette couche diminue avec le temps [Aylor, 1984]. L'efficacité de l'anodisation a tout de même permis une protection de ce matériau pendant plus de 6 mois. Ce traitement est néanmoins moins efficace sur les matériaux composites à matrice d'aluminium que sur les alliages d'aluminium. Les renforts débouchants en surface perturbent en effet la structure de la couche d'oxyde : l'interface fibre/matrice diminue sa résistance et agit comme un site cathodique [Greene, 1997]. De plus, l'anodisation peut oxyder les fibres en CO_2 et donc détruire le matériau composite [Hihara, 1991].

Arnott, D.R., Hinton, B.R.W. et al. (1986). Corrosion 86, NACE, Paper n° 197.

Aylor, D. M., Ferrara, R. J. et al. (1984). Materials Performance, 7, 32-38.

Buff, H. (1857). Liebigs Ann. Chem., Vol. 102, 265-284.

Greene, N. D., Ahmed, N. J. (1997). Corrosion, 53, 12, 920-927.

Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E. (1986). Mater. Forum, 9, 162.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1991). Corrosion, 47, 5, 335-340.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989b). Electrochimica Acta, 34, 8, 1123-1132.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1990). Journal of Electrochemical Society, 137, 1, 78-82.

Vargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium. Ed. Dunod, Paris, 157.

I.3.1.5. Revêtement externe

a) Revêtement polymère organique

Les revêtements polymères agissent comme une barrière entre le matériau composite et son environnement. Ces revêtements sont généralement perméables à l'eau, au gaz (O_2) et aux ions (Cl^- , Na^+), avec des conséquences graves pour la tenue en corrosion du substrat protégé [Lin, 1992]. Le choix du polymère et de la technique de dépôt doit permettre d'obtenir un revêtement adhérent, afin d'éviter le développement de la corrosion sous dépôt et de la corrosion localisée qui en découlerait.

L'application en surface d'une couche d'un mélange de polyamide et de résine époxy de 15 μm permet par exemple de protéger pendant trois semaines un matériau composite carbone/aluminium dans une solution aqueuse à 0,5 N NaCl, sans dégradation majeure [Mansfeld, 1986]. L'application d'une couche de résine époxy seule de 30 μm protège également ce type de matériau pendant plus de trois semaines sans observation de dommages apparents [Lin, 1992]. Un échantillon revêtu de résine époxy et exposé à une atmosphère marine durant un an n'a également pas montré de signes de corrosion [Payer, 1976].

La combinaison d'un revêtement polymère organique et d'un traitement de conversion chimique à base de cérium améliore davantage la résistance à la corrosion des matériaux composites carbone/aluminium [Lin, 1992]. De même, l'association d'un revêtement organique avec une anodisation sulfurique semble augmenter sensiblement les durées de vie de ces matériaux [Aylor, 1990].

b) Revêtement métallique

Un matériau composite à matrice d'aluminium peut être protégé par un autre métal, déposé uniformément à sa surface. Les tables galvaniques peuvent être utiles pour le choix du revêtement à appliquer (tableau I.11).

Matériau	Potentiel (mV_{ECS})
argent	- 130
titane	-150
nickel	- 200
cuivre	- 360
C/Al	- 800/-1000
zinc	- 1130
magnésium	- 1600

Tableau I.11 : Potentiel de corrosion de matériaux métalliques dans l'eau de mer.

Un potentiel inférieur ou proche de celui du matériau composite semble le meilleur choix car, en cas de défauts ou de dégradation de la couche métallique, la corrosion galvanique se développera sur le revêtement, qui aura le rôle anodique dans le couple formé avec le matériau. A l'inverse, un revêtement de potentiel plus élevé conduira à une dégradation forte du matériau composite, qui aura le rôle anodique du couple: la corrosion galvanique sera aggravée par la nature très localisée des défauts sur la surface et par le fait

Aylor, D. M. (1990). Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.859. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Lin, S., Shih, H. et al. (1992). Corrosion Science, 33, 9, 1331-1349.

Mansfeld, F., Jeanjacquet, S. L. (1986). Corrosion Science, 26, 9, 727-734.

Payer, J. H., Sullivan, P. G. (1976). 8th National SAMPE Tech. Conf., Covina, CA, Vol.8, 343-352.

qu'elle se développera également entre le carbone et l'aluminium, à cause de l'exposition à l'électrolyte de la surface du matériau. Les techniques usuelles de dépôt du métal (en phase vapeur) causent généralement des défauts du revêtement, qui sont des sites potentiels d'initiation de la corrosion. La corrosion du matériau composite est ainsi beaucoup plus grave avec une couche métallique en surface qu'avec une couche protectrice de polymère organique [Aylor, 1990].

Suivant ces remarques, le nickel n'est donc pas recommandé pour protéger les matériaux composites à base d'aluminium, puisqu'il est plus noble d'au moins 600 mV. Cependant, comme il est un bon revêtement protecteur des substrats métalliques [Watson, 1995], il a fait l'objet de plusieurs études pour augmenter la tenue à la corrosion des matériaux composites [Aylor, 1985b ; Payer, 1976].

Quand le dépôt ne présente strictement aucun défaut, la protection est totale. Mais, la présence d'une seule porosité dans la couche de nickel accélère le taux de corrosion d'un matériau composite carbone/aluminium, exposés à un environnement marin [Aylor, 1990 ; Hihara, 1994]. Un échantillon exposé à une atmosphère marine durant trois mois a montré une dégradation très importante, avec formation de cloques, supérieure à la corrosion observée sur un matériau non revêtu [Aylor, 1984].

Des revêtements de titane ont également montré un rapide délaminage après immersion du matériau revêtu, du fait de leur potentiel de corrosion élevé et de la mauvaise qualité du revêtement [Hihara, 1994].

I.3.2. UNE NOUVELLE VOIE : LE REVETEMENT SUR LES FIBRES

Les techniques usuelles de protection des matériaux métalliques contre la corrosion ont montré une efficacité relativement courte dans le temps lorsqu'elles sont appliquées sur les matériaux composites à matrice d'aluminium, d'autant qu'elles nécessitent une surveillance constante. Des modifications du milieu d'utilisation ont également été proposées, lorsque celui-ci est en circuit fermé, mais ils ne sont pas adaptables aux milieux infinis comme l'océan et l'atmosphère.

De nouvelles voies de protection des matériaux composites doivent donc être envisagées, telles que le dépôt d'une interphase entre les fibres de carbone et la matrice d'aluminium.

I.3.2.1. Influence d'un dépôt d'interphase sur la corrosion galvanique

La corrosion galvanique se développe dans les matériaux composites C/Al, lorsqu'ils sont immergés dans un électrolyte conducteur, du fait du contact électrique entre les deux matériaux. Le mécanisme électrochimique fait intervenir la réduction du dioxygène sur les fibres de carbone et l'oxydation de l'aluminium.

Deux actions peuvent donc être menées pour réduire ou supprimer la corrosion galvanique :

- annihiler la réduction du dioxygène sur le constituant cathodique,
- modifier le contact électrique entre les constituants du matériau.

Aylor, D. M., Ferrara, R. J. et al. (1984). *Materials Performance*, 7, 32-38.

Aylor, D. M., Kain, R.M. (1985b). Ed. J.R. Vinson, M. Taya, STP864, ASTM, Philadelphia, PA.

Aylor, D. M. (1990). *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.859. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1994). *International Materials Reviews*, 39, 6, 245-264.

Payer, J. H., Sullivan, P. G. (1976). 8th National SAMPE Tech. Conf., Covina, CA, Vol.8, 343-352.

Watson, S.A. (1995). *Corrosion*, Vol.1, 13.78-13.98. Shreir, L.L., 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford.

a) Inhibition cathodique

La réduction du dioxygène sur les fibres de carbone est la force motrice de la corrosion galvanique des matériaux composites carbone/aluminium en milieu aéré peu acide [Dull, 1977b]. Cette réaction cathodique peut être empêchée afin de réduire, voire supprimer, cette forme de corrosion. L'implantation d'inhibiteurs cathodiques sur les fibres modifie leurs propriétés électrochimiques. Les ions Zn^{2+} , par exemple, réagissent en surface des fibres et se déposent sous forme de $Zn(OH)_2$. Une action combinée des ions Zn^{2+} et CrO_4^{2-} est également envisagée ; cette association zinc – chromate est en effet un des inhibiteurs les plus efficaces [Boffardi, 1990]. Ils sont appliqués par l'intermédiaire de l'électrolyte : 10 ppm d'ions sont ajoutés à la solution aqueuse dans laquelle les matériaux sont immergés. Leur action permet de réduire, en 24 heures, de 10 à 100 fois le courant galvanique mesuré entre deux électrodes de carbone et d'aluminium par la technique ZRA [Hihara, 1993]. Cependant, l'application des inhibiteurs cathodiques ioniques ne peut s'effectuer que dans les systèmes fermés dans lesquels la teneur en ions Zn^{2+} et/ou CrO_4^{2-} serait maintenue constante, ce qui n'est pas envisageable dans le domaine aéronautique.

Le dépôt de silice sur les fibres de carbone pour les isoler de l'aluminium modifie également le mécanisme de corrosion galvanique, en remplaçant le couple C/Al par le couple SiO_2/Al [Dash, 1988]. La réduction du dioxygène ne peut avoir lieu sur l'oxyde, empêchant ainsi l'oxydation de l'aluminium due au processus galvanique.

b) Découplage électrique

Le découplage électrique des deux constituants est un moyen évidemment direct de supprimer la corrosion galvanique, puisqu'il interdit tout transfert d'électrons et donc toute réaction d'oxydo-réduction.

L'isolation électrique des fibres par rapport à la matrice peut être obtenue par un revêtement continu (figure I.23a), qui revient à insérer une résistance dans un circuit électrique (figure I.23b) [Hihara, 1989].

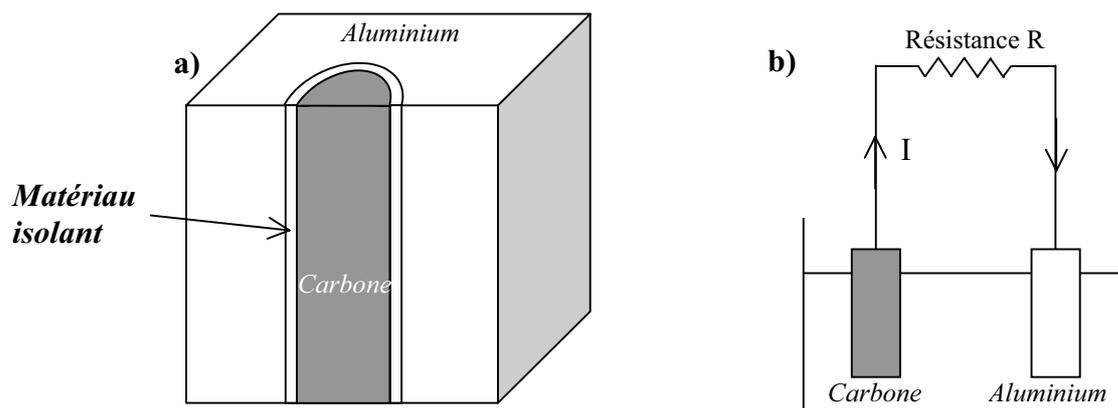


Figure I.23 : a) Schéma d'un revêtement à l'interface fibre / matrice.
b) Schéma électrique équivalent.

Boffardi, B.P. (1990). Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.487. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.
Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1977b). The Aerospace Corporation, El Segundo, CA 90245.
Hihara, L. H. (1989). Thèse, MIT, Cambridge, CA.
Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1993). Corrosion Science, 34, 4, 655-665.

La résistance entre une fibre et la matrice est fonction de la résistivité du revêtement choisi, mais aussi de son épaisseur et de la longueur de la fibre (I.5) :

$$R = \frac{\rho t}{\pi DL} \quad (I.5)$$

pour une fibre de longueur L et de diamètre D et une couche isolante de résistivité ρ et d'épaisseur t.

La présence du revêtement de résistance R provoque une chute ohmique de potentiel de valeur RI. Les diagrammes de polarisation du carbone et de l'aluminium indiquent que si la résistance du revêtement augmente, cette chute ohmique va augmenter et donc le courant galvanique va diminuer [Hihara, 1993]. Par exemple, pour réduire d'un facteur 10 la densité de courant de corrosion galvanique d'un matériau composite P100/6061, il est nécessaire d'insérer entre la fibre et la matrice une couche isolante de résistance $4.10^{12} \Omega$. L'épaisseur des revêtements est de l'ordre de 1 μm ; pour une fibre de 10 μm de diamètre et de 10 cm de longueur, cela correspond à un revêtement d'au moins $1,3.10^{14} \Omega.\text{cm}$ de résistivité [Hihara, 1989].

Le découplage électrique des fibres et de la matrice nécessite donc des revêtements de résistivité élevée; seuls les oxydes sont susceptibles de répondre à cette condition (tableau I.12)

L'intérêt principal des revêtements sur les fibres est que ce mode de protection peut servir à la fois pour découpler électriquement la fibre de carbone et la matrice d'aluminium et pour inhiber la réaction de réduction du dioxygène sur les fibres, évitant ainsi le déroulement du processus galvanique. Le choix du revêtement est donc conditionné par de nombreux critères tels que sa nature chimique, ses propriétés électrochimiques et le mode de dépôt.

I.3.2.2. Revêtements envisagés et techniques de dépôt

Divers types de revêtements ont été déposés sur les fibres de carbone [Bittner, 1992; Dash, 1988; Honjo, 1986a; Honjo, 1986b; Meier, 1992 ; Wielage, 1998a]. Certains de ces renforts revêtus ont été introduits dans une matrice d'aluminium, afin d'étudier les propriétés mécaniques ou la tenue à l'environnement des matériaux composites ainsi obtenus.

Les revêtements susceptibles d'agir sur la corrosion galvanique, par un des mécanismes proposés, ne font pas partie d'une classe de matériau particulière : des métaux, des céramiques et des oxydes ont en effet été envisagés. Le tableau I.12 récapitule les matériaux d'interphase potentiels, leur résistivité et les techniques de dépôt.

Bittner, D., Kotte, R. (1992). Pmi, 24, 5, 291-295.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Hihara, L. H. (1989). Thèse, MIT, Cambridge, CA.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1993). Corrosion Science, 34, 4, 655-665.

Honjo, K., Shindo, A. (1986a). ICCI-I, 27-30 May, Cleveland, Ohio, U.S.A., Ed. H. Ishida, J.L. Koenig, 101-107.

Honjo, K., Shindo, A. (1986b). Journal of Materials Science, 21, 2043-2048.

Wielage, B., Dorner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, 3-6 June, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd, Vol.4, 255-262.

Revêtement	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Etude de corrosion	Techniques de dépôt
Métal	Ni	$7 \cdot 10^{-6}$	électrochimique, électrolytique, cémentation chimique
	Cu	$1,7 \cdot 10^{-6}$	
	Ag	$1,8 \cdot 10^{-6}$	
Céramique	SiC	10^5	CVD, CVD réactive, CVD pulsée CVD activée thermiquement CVD du titane CVD CVD
	pyC	10^{-4}	
	TiC	$2,2 \cdot 10^{-4}$	
	B ₄ C	1	
	TiN	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
Oxyde	SiO ₂	10^{10}	Traitement NaO-(SiO ₂) _x Sol-gel
	Al ₂ O ₃	10^{14}	
	TiO ₂	10^{15}	

Tableau I.12 : Résistivité et modes de dépôts des revêtements sur fibre envisagés. [Matweb ; Abraham, 1990; Bhagat, 1989; Cheng, 1990; Clement, 1989; Dash, 1988; Hihara, 1997; Ho, 1995; Meier, 1992; Vincent, 1989; Wang, 1995; Wielage, 1998; Wielage, 1999a; Wielage, 1999b; Zeng, 1998; Zhenhai, 1991].

a) Les métaux

Le dépôt d'un métal à l'interface carbone/aluminium ne permet pas de découpler électriquement les fibres et la matrice, ni d'empêcher la réduction du dioxygène sur les fibres. Cependant, un couple aluminium/revêtement métallique est moins dommageable en terme de corrosion galvanique que le couple carbone/aluminium (cf série galvanique, tableau I.8).

Les revêtements métalliques sur fibres de carbone, tels que le cuivre et le nickel, ont été initialement déposés pour deux raisons liées à la physico-chimie du matériau composite et à son mode d'élaboration:

- (1) réduire la formation du carbure d'aluminium Al₄C₃ entre le carbone et l'aluminium, qui est à l'origine d'une dégradation importante de l'interface fibre/matrice et donc un facteur aggravant de la corrosion [Aylor, 1985a].
- (2) augmenter la mouillabilité du carbone par l'aluminium.

-
- Abraham, S., Pai, B. C. et al. (1990). Journal of Materials Science, 25, 2839-2845.
 Aylor, D. M., Moran, P.J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.
 Bhagat, R. B., Amateau, M. F. et al. (1989). Journal of Composite materials, 23, 9, 961-975.
 Cheng, H.M., Zhou, B.L. et al. (1990). Plating and Surface Finishing, 11, 130-132.
 Clement, J. P., Rack, H. J. (1989). Symp. High Temp. Compos., Ed. Technomic, 11-20.
 Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.
 Hihara, L. H. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 361-386.
 Ho, C. T. (1995). Journal of Material Research, 10, 7, 1730-1735.
 Matweb, site internet sur les données fournisseurs des matériaux, www.matweb.com
 Meier, B., Grathwohl, G. et al. (1992). Journal of the European Ceramic Society, 10, 237-243.
 Vincent, H., Vincent, C., et al. (1989). 3rd European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France, 257-264.
 Wang, Y. Q., Wang, Z. M. et al. (1995). Composites Manufacturing, 6, 2, 103-106.
 Wielage, B., Dorner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, 3-6 June, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd, Vol.4, 255-262.
 Wielage, B., Dorner, A. (1999a). en allemand. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 30, 283-290.
 Wielage, B., Dorner, A. (1999b). Composites Science and Technology, 59, 1239-1245.
 Zeng, Q. (1998). Journal of Applied Polymer Science, 70, 177-183.
 Zhenhai, X. (1991). 2nd Interfacial Phenomena in Composite Materials, Leuven, Belgium.

Les dépôts de nickel et de cuivre de faible épaisseur (100-200 nm) réagissent avec l'aluminium et n'empêchent pas la formation de la couche de carbure d'aluminium [Wielage, 1999b]. Leur rôle de barrière de corrosion n'est donc pas assuré, d'autant que les particules intermétalliques qui en sont issues forment de nouveaux couples galvaniques et sont la cause d'une dissolution anodique supplémentaire à l'interface fibre / matrice.

Les courbes de polarisation cathodique des renforts revêtus indiquent un comportement similaire à celui des renforts non revêtus [Dash, 1988]. De plus, les mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique), effectuées sur des matériaux composites à matrice d'aluminium pur renforcée par des fibres de carbone revêtues de nickel ou de cuivre, indiquent des densités de courant de corrosion identiques à celle mesurée sur des matériaux sans revêtement interfacial (tableau I.13) [Wielage, 1998a] :

Matériau	i_{CORR} ($\mu A.cm^{-2}$)
C/Al	20,3 \pm 9,6
C/Ni/Al	12,3 \pm 7,5
C/Cu/Al	25,2 \pm 1,8

Tableau I.13 : Densités de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de nickel ou de cuivre de faible épaisseur, et immergés en solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Les dépôts plus épais (> 500 nm) restent intègres lors de l'élaboration par squeeze-casting et empêche totalement la dégradation chimique des fibres par l'aluminium [Bhagat, 1989]. L'évolution de la corrosion a été mesurée par perte de masse : pour un matériau composite avec un dépôt d'interphase, elle est légèrement inférieure à celle mesurée sur un matériau composite sans revêtement interfacial.

Matériau	Perte de masse (%) après 24 heures d'immersion
C/Al	27
C/Ni/Al	16

Tableau I.14 : Perte de masse de matériaux composites, immergés 24 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

D'autres métaux ont été appliqués sur des fibres de carbone, tels que l'argent [Cheng, 1990] ou le titane [Honjo, 1986b], généralement pour améliorer la mouillabilité des fibres par l'aluminium, mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

Bhagat, R. B., Amateau, M. F. et al. (1989). Journal of Composite materials, 23, 9, 961-975.

Cheng, H.M., Zhou, B.L. et al. (1990). Plating and Surface Finishing, 11, 130-132.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Honjo, K., Shindo, A. (1986b). Journal of Materials Science, 21, 2043-2048.

Wielage, B., Dorner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, 3-6 June, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd, Vol.4, 255-262.

Wielage, B., Dorner, A. (1999b). Composites Science and Technology, 59, 1239-1245.

b) Les céramiques

L'application de revêtements céramiques sur les fibres de carbone a pour objectif premier d'empêcher la dégradation chimique des fibres par l'aluminium liquide lors de l'élaboration des matériaux composites et d'augmenter la mouillabilité des renforts [Honjo, 1986a]. Le carbure de silicium SiC, le carbone pyrolytique pyC, le carbure de bore B₄C, le carbure de titane TiC et le nitrure de titane TiN ont notamment montré leur efficacité en tant que barrière de diffusion et/ou agent mouillant [Zhenhai, 1991].

Le carbone pyrolytique ne permet pas de réduire la formation du carbure d'aluminium lors de l'élaboration du matériau, par rapport à un matériau non protégé. Cependant, la fibre n'est pas dégradée car le métal en fusion ne réagit qu'avec le revêtement de pyC. Le carbure de silicium SiC, pour sa part, inhibe totalement la réaction de formation d'Al₄C₃, si le revêtement est appliqué uniformément et sans défauts autour des fibres [Wielage, 1998] et l'aluminium allié au silicium.

Les céramiques et notamment le carbure de silicium en interphase peuvent réduire partiellement la corrosion galvanique en raison de leur résistivité. La tenue en corrosion de matériaux composites carbone/aluminium avec revêtements interfaciaux de pyC et SiC a été évaluée lors de leur immersion dans un milieu aqueux chloruré [Wielage, 1998a; Wielage, 1999a]. Les cinétiques de corrosion des matériaux ont été mesurées par des tests potentiodynamiques (tableau I.15).

Matériau	i_{CORR} ($\mu A.cm^{-2}$)
C/Al	20,3 ± 9,6
C/pyC/Al	100,4 ± 1,1
C/SiC/Al	7,1 ± 3,9

Tableau I.15 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de SiC ou de pyC, et immergés en solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Le revêtement de carbone pyrolytique sur les fibres de carbone augmente donc considérablement la cinétique de corrosion des matériaux composites carbone/aluminium. La réactivité du pyC est plus importante que celle du carbone constituant les fibres, dans ce cas. Le choix d'autres précurseurs pour le dépôt de pyC pourrait modifier l'état de surface du revêtement et le rendre moins réactif vis-à-vis de l'aluminium [Wielage, 1998b].

Le carbure de silicium agit en revanche comme un semi-isolant entre le carbone et l'aluminium; la résistivité de ce semi-conducteur et son aptitude à empêcher la dégradation chimique des fibres permettent en effet de réduire la cinétique de corrosion du matériau composite carbone/aluminium [Wielage, 1999a]. L'intégrité du revêtement céramique de SiC est cependant une condition sine qua non pour observer une réduction de la cinétique de corrosion des matériaux.

D'autres céramiques ont été appliquées sur des fibres de carbone, tels que le carbure et le nitrure de titane [Honjo, 1986a] ou le silicium [Honjo, 1986b], généralement pour améliorer la mouillabilité des fibres par l'aluminium, mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

Honjo, K., Shindo, A. (1986a). ICCI-I, 27-30 May, Cleveland, Ohio, U.S.A., Ed. H. Ishida, J.L. Koenig, 101-107.

Honjo, K., Shindo, A. (1986b). Journal of Materials Science, 21, 2043-2048.

Wielage, B., Dorner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, 3-6 June, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd, Vol.4, 255-262.

Wielage, B., Dorner, A. (1998b). *en allemand*. Materials and Corrosion, 49, 428-434.

Wielage, B., Dorner, A. (1999a). *en allemand*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 30, 283-290.

Zhenhai, X. (1991). 2nd Interfacial Phenomena in Composite Materials, Leuven, Belgium.

c) Les oxydes

Les oxydes sont les meilleurs revêtements envisageables en tant que barrière de corrosion galvanique puisque ce sont des isolants électriques. Leur résistivité élevée ($>10^{10}$ $\Omega\cdot\text{cm}$) induit un découplage électrique important entre les fibres et la matrice, si le revêtement est appliqué uniformément et sans défauts sur les fibres. De plus, les oxydes sont des inhibiteurs de la réaction cathodique de réduction du dioxygène [Hihara, 1994] : la courbe de polarisation cathodique d'une fibre de carbone revêtue de SiO_2 indique une cinétique de réduction très inférieure à celle des fibres non revêtues [Dash, 1988].

Matériau	i_{CORR} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
C/Al	$1,5 \pm 0,4$
C/SiO ₂ /Al	$0,13 \pm 0,07$

Tableau I.16 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues ou non de SiO_2 , et immergés en solution aqueuse à 0,5M NaCl.

Cette diminution de la cinétique de réduction du dioxygène est due aux propriétés électrochimiques de la silice à l'interface fibre / matrice. L'énergie d'activation de la réaction sur les renforts revêtus est inférieure à celle des renforts non revêtus, ce qui diminue la densité de courant d'échange et le courant de diffusion limite de la réaction [Dash, 1988]. De plus, la silice peut être déposée uniformément et sans défauts sur les fibres de carbone, par traitement au silicate de sodium, et assure un bon mouillage des renforts par l'aluminium.

D'autres oxydes ont été appliqués sur des fibres de carbone, tels que TiO_2 [Clement, 1989] et Al_2O_3 [Zeng, 1998], mais le comportement en corrosion des matériaux composites obtenus n'a pas été étudié.

Clement, J. P., Rack, H. J. (1989). Symp. High Temp. Compos., Ed. Technomic, 11-20.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1994). International Materials Reviews, 39, 6, 245-264.

Zeng, Q. (1998). Journal of Applied Polymer Science, 70, 177-183.

CONCLUSION

Cet état de l'art de la tenue à la corrosion des matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone permet d'orienter ce travail de thèse vers différentes études :

- (1) Les techniques de mesures usuellement utilisées pour évaluer la tenue à la corrosion des matériaux, et notamment des alliages d'aluminium, ne sont pas indiquées pour déterminer le niveau de localisation de la corrosion galvanique et la morphologie des cavités formées à l'interface fibre/matrice des matériaux composites. Une nouvelle méthode de mesure s'avère donc nécessaire pour analyser les évolutions locales de la corrosion et accéder aux mécanismes de dégradation de ces matériaux.
- (2) L'influence de la microstructure du matériau composite sur sa tenue à la corrosion doit être approfondie, en terme de texture, de fraction volumique et d'arrangement des renforts, mais aussi d'après la nature des éléments d'alliages de la matrice. Les constituants les plus adaptés à l'élaboration d'un matériau composite ayant de bonnes résistances mécaniques et à la corrosion doivent être déterminés.
- (3) Le mode de protection le plus approprié à une application aéronautique est le dépôt d'une interphase sur les fibres de carbone. Le choix de ce matériau et de la technique de dépôt devra être étudié.

CHAPITRE II

**MATERIAUX ET
PROCEDURE EXPERIMENTALE**

<u>II.1. MATERIAUX ET ELABORATION</u>	63
II.1.1. Matériaux et élaboration industriels	63
II.1.1.1. Matériaux industriels	
II.1.1.2. Elaboration par E.A.D.S.	
II.1.2. Matériaux modèles et élaboration en laboratoire	66
II.1.2.1. Matériaux modèles	
II.1.2.2. Elaboration en laboratoire	
II.1.3. Préparation de la surface des matériaux	67
II.1.4. Microstructure des matériaux industriels	67
II.1.4.1. Procédure d'analyse	
II.1.4.2. Caractérisation microstructurale du matériau K139/357	
<u>II.2. EVALUATION DE LA CORROSION</u>	71
II.2.1. Milieu	71
II.2.2. Mesures électrochimiques	71
II.2.3. Tests d'immersion	72
II.2.3.1. Matériaux et conditions des essais	
II.2.3.2. Déroulement des essais	
II.2.3.3. Les microscopes et logiciels	
a) Vidéomicroscope longue focale	
b) Microscope à force atomique	
c) Microscope optique	
d) Microscope électronique à balayage	
e) Logiciels	

II.1. MATERIAUX ET ELABORATION

II.1.1. MATERIAUX ET ELABORATION INDUSTRIELS

II.1.1.1 Matériaux industriels

Les matériaux composites industriels sont constitués d'une matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone. Quatre nuances d'aluminium sont retenues pour les principaux essais de corrosion :

- ✓ de l'aluminium pur à 99,99%, désigné 1099,
- ✓ un alliage d'aluminium de fonderie au silicium, désigné 357,
- ✓ un alliage d'aluminium de corroyage au zinc, magnésium et cuivre, désigné 7475,
- ✓ un alliage d'aluminium de fonderie au magnésium, désigné 520.

Les compositions chimiques de ces métaux sont indiquées dans le tableau II.1.

Elément	Ti	Mg	Fe	Si	Cu	Zn	Mn	Ni
1099	-	<0,015	0,019	0,05	0,004	-	-	-
357	0,14	0,7	0,08	7,3	>0,001	0,011	0,007	0,05-0,2
7475	0,06	1,9-2,6	0,12	0,1	1,2-1,9	5,2-6,2	0,06	-
520	0,25	9,5-10,6	0,3	0,25	0,25	0,15	0,15	-

Tableau II.1 : Teneur (en % massique) en éléments d'alliage dans l'aluminium des alliages industriels.

Le choix de l'aluminium pur A9 est motivé par la nécessité de mieux comprendre le couple galvanique carbone/aluminium.

L'alliage 357 possède une bonne coulabilité à basse température (<600°C) : le diagramme binaire aluminium-silicium présente en effet un point eutectique à 12.7%mass. de silicium. Cet alliage possède également une très bonne résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques, après traitement thermique, de l'ordre de 300 MPa de contrainte à la rupture.

L'alliage 7475 est couramment utilisé dans l'aéronautique, du fait de ses bonnes propriétés mécaniques et de son aptitude à la mise en forme. Il présente également une bonne résistance à la corrosion, avec des traitements thermiques adaptés.

L'alliage 520 présente une bonne ductilité et un bas point de fusion. Sa coulabilité moyenne n'empêche pas son utilisation du fait du mode d'élaboration choisi (infiltration sous pression). La présence de magnésium lui confère une très bonne résistance à la corrosion supérieure à celle des alliages au silicium, comme le 357.

Les renforts des alliages d'aluminium sont des fibres de carbone K139 de Mitsubishi Dialead Corporation. De précurseurs à base de coke de brai, ces fibres sont très graphitées, denses, riches en hydrogène et pauvres en oxygène, comparées à des fibres obtenues de précurseurs à base de polyacrylonitrile. La fibre ex-brai possède un très haut module du fait de l'arrangement quasi-parfait des plans de carbone suivant son axe [Guigon, 1984]. Il en résulte une anisotropie mécanique et physique.

Guigon, M., A. Oberlin, et al. (1984). Fibre Science and Technology, 20, 177-198.

Rigidité E	Contrainte σ^R	Allongement à la rupture ε^R
760 GPa	3700 MPa	0,49 %

Teneur en carbone	Diamètre moyen	Nombre de fibres/mèche	Masse volumique ρ
> 99 %	10 μm	2000	2,15 g.cm^{-3}

Tableau II.2 : Données fournisseurs sur les fibres K139 de Mitsubishi Dialead.

Les mèches de fibres sont tissées en préforme, en vue de l'élaboration du matériau composite. Deux drapages différents sont utilisés pour les fibres K139 : le tissage quasi-unidirectionnel, dans lequel 90% des fibres sont coaxiales et maintenues par les 10% restantes, et le tissage quasi-iso, dans lequel les fibres sont assemblées à 50% dans une direction et 50% dans la direction perpendiculaire (figure II.1). La préforme tridimensionnelle est ensuite obtenue par empilement de ces couches de tissu 2D et assemblée par un aiguilletage de mèches de fibres M40 dans la troisième direction.

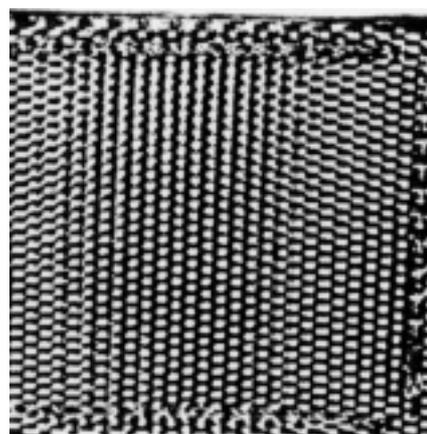
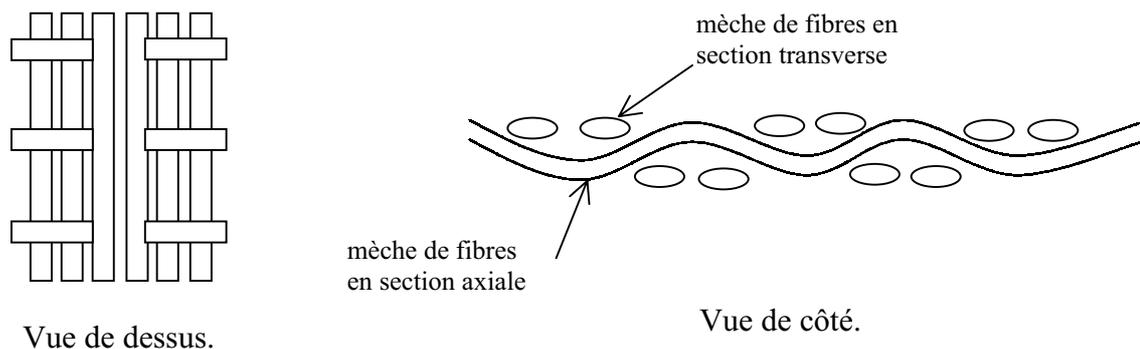


Figure II.1 : Représentation schématique et micrographie d'une nappe de tissu de carbone, éléments de base de la préforme fibreuse.

II.1.1.2. Elaboration par E.A.D.S

Les problèmes de compatibilité thermodynamique entre les fibres de carbone et l'aluminium impliquent le développement de procédés complexes et coûteux.

Les matériaux composites sont élaborés par infiltration liquide moyenne pression d'une préforme fibreuse [Pora, 1998] au Centre de Recherche Louis Blériot d'E.A.D.S à Suresnes. Les principales étapes de la mise en œuvre sont décrites par la figure II.2. La faible mouillabilité des fibres de carbone par l'aluminium liquide nécessite d'optimiser les paramètres du procédé, à savoir la pression d'infiltration, et les températures de la préforme et du métal fondu. L'aluminium et le moule de la préforme sont chauffés séparément, ce qui permet de réduire la température de la préforme et le temps de contact renfort/matrice lors de l'infiltration par le métal en fusion. L'épaisseur de l'interphase de carbure qui se forme lors de cette étape est directement reliée à ce temps de contact.

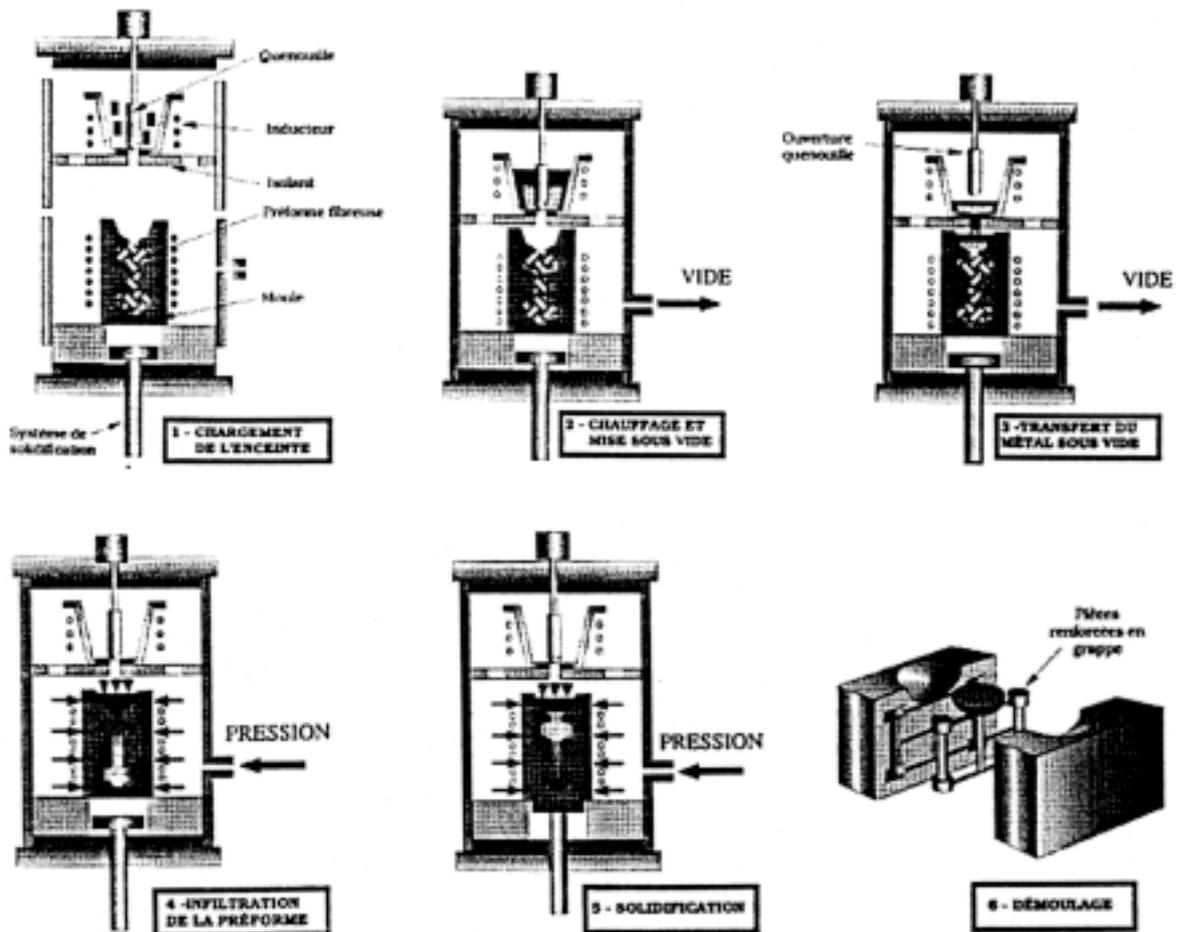


Figure II.2 : Machine de fonderie moyenne pression.
Principales étapes de la mise en œuvre.

II.1.2. MATERIAUX MODELES ET ELABORATION EN LABORATOIRE

II.1.2.1. Matériaux modèles

Les matériaux composites modèles sont constitués d'aluminium pur ou d'alliage d'aluminium 357 renforcés par des filaments d'environ 140 μm de diamètre. Deux types de filaments commerciaux sont choisis :

- le SM1040, qui est un filament de SiC, élaboré par CVD sur un substrat de tungstène,
- le SM1140+, qui est un filament SM1040 revêtu d'une couche de 4 μm de carbone pyrolytique.

Ces matériaux composites permettent une étude des couples galvaniques SiC/Al et C/Al, à une échelle d'observation supérieure à celle des études sur matériaux composites à renforts fibreux.

II.1.2.2. Elaboration de matériaux modèles

Les matériaux composites modèles sont élaborés par infiltration liquide haute pression ou squeeze-casting. Ce forgeage liquide consiste à infiltrer une préforme de renforts par un métal liquide à l'aide de l'application d'une pression. La figure II.3 schématise l'appareillage de forgeage liquide. Un système hydraulique permet d'appliquer une pression allant jusqu'à 40 MPa. La solidification sous pression conduit à une meilleure qualité métallurgique de l'aluminium par élimination des pores de la matrice. Paradoxalement, la pression élevée est aussi l'inconvénient majeur de cette technique d'élaboration car son application est susceptible d'endommager la préforme fibreuse. De plus, les réactions chimiques entre le carbone et l'aluminium sont exacerbées à hautes températures ; le contact avec le métal liquide dégrade les fibres de carbone qui sont consommées au profit de la formation d'une interphase de carbure d'aluminium Al_4C_3 .

La préforme fibreuse est préchauffée à 400°C pendant cinq minutes et infiltrée à 740°C et 40 MPa par l'alliage liquide. Le préchauffage des renforts permet d'éviter un choc thermique important, lors de l'introduction du métal fondu dans le moule, qui conduirait à une solidification trop rapide et hétérogène du métal autour des fibres et donc à une porosité résiduelle aux interfaces fibre/matrice.

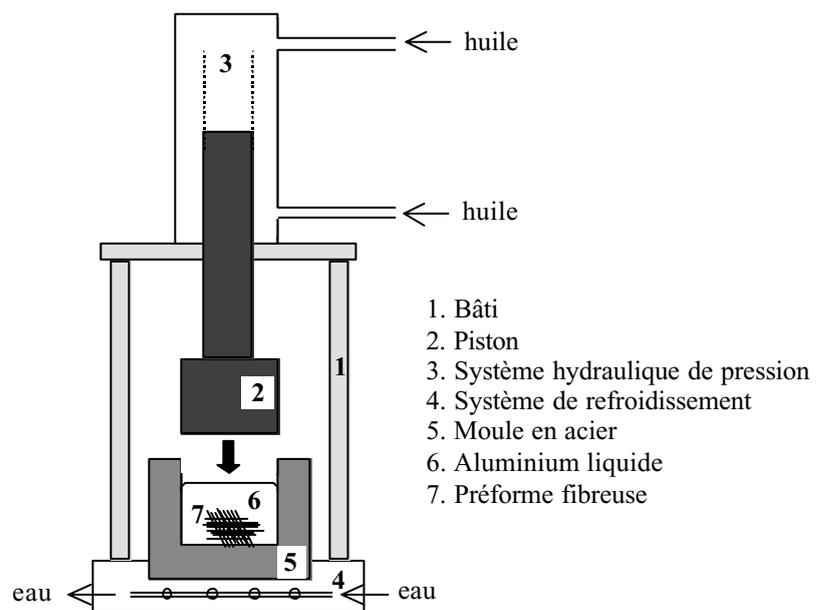


Figure II.3: Appareillage de squeeze casting

II.1.3. PREPARATION DE LA SURFACE DES MATERIAUX

Des échantillons rectangulaires de 3 mm de largeur et de longueur comprise entre 10 et 15 mm sont découpés dans les matériaux bruts d'élaboration. Les échantillons sont enrobés individuellement dans une résine époxy et polis mécaniquement sur du papier de SiC par pas successifs, jusqu'à 9 μm , puis avec de la pâte diamantée jusqu'à 1 μm . Un polissage final avec une suspension de poudre d'alumine de 0,1 μm permet d'obtenir un état de surface miroir et plan, adapté aux observations aux microscopes et aux études de corrosion. Un bain dans une cuve à ultrasons permet ensuite de supprimer les impuretés liées au polissage telles que les grains de SiC et de diamant.

La résine d'enrobage permet, outre une manipulation aisée des échantillons lors du polissage, de protéger de l'électrolyte les cinq faces du matériau qui ne seront pas étudiées en corrosion.

II.1.4. MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX INDUSTRIELS

II.1.4.1. Procédure d'analyse

L'analyse d'image, par le logiciel NIH Image®, est utilisée pour obtenir des données microstructurales statistiquement représentatives du matériau (pour un nombre important d'objets). Elle est basée sur le principe du seuillage : on attribue aux niveaux de gris de l'image, supérieurs à un seuil choisi, le nombre 1, correspondant à la couleur blanche, et aux autres, le nombre 0 correspondant à la couleur noire. Cette binarisation de l'image permet d'isoler les objets dont les caractéristiques sont recherchées (taille, densité surfacique, ...).

Une zone représentative de l'échantillon est choisie pour déterminer, par analyse d'image, les fractions volumiques de fibres et de silicium dans le matériau. Le nombre moyen de fibres par mèche et la densité surfacique de carbone dans une mèche sont déterminés à partir de l'analyse de 11 torons ; le diamètre moyen des fibres est calculé sur environ 11000 fibres. La taille et la densité des cristaux de silicium sont déterminées sur une surface de l'échantillon de 4 mm^2 environ.

Parallèlement et afin de calibrer les résultats issus du traitement des images numériques, des mesures manuelles viennent compléter cette étude, concernant le nombre, la taille et la fraction surfacique des fibres dans une mèche d'un matériau composite de section 45 mm^2 . Une image d'environ 4 m^2 de l'échantillon est reconstituée à partir de 360 photographies de la surface acquises au microscope optique; les mesures sont effectuées sur cette affiche. Ceci permet de déterminer la précision et la fiabilité de l'analyse d'images en tant que méthode de caractérisation microstructurale. Le nombre moyen de fibres par mèche et la densité surfacique de carbone dans une mèche sont déterminés pour 6 torons ; le diamètre moyen des fibres est calculé sur 20 fibres.

II.1.4.2. Caractérisation microstructurale du matériau K139/357

Les principales caractéristiques du matériau composite sont représentées sur la figure II.4.

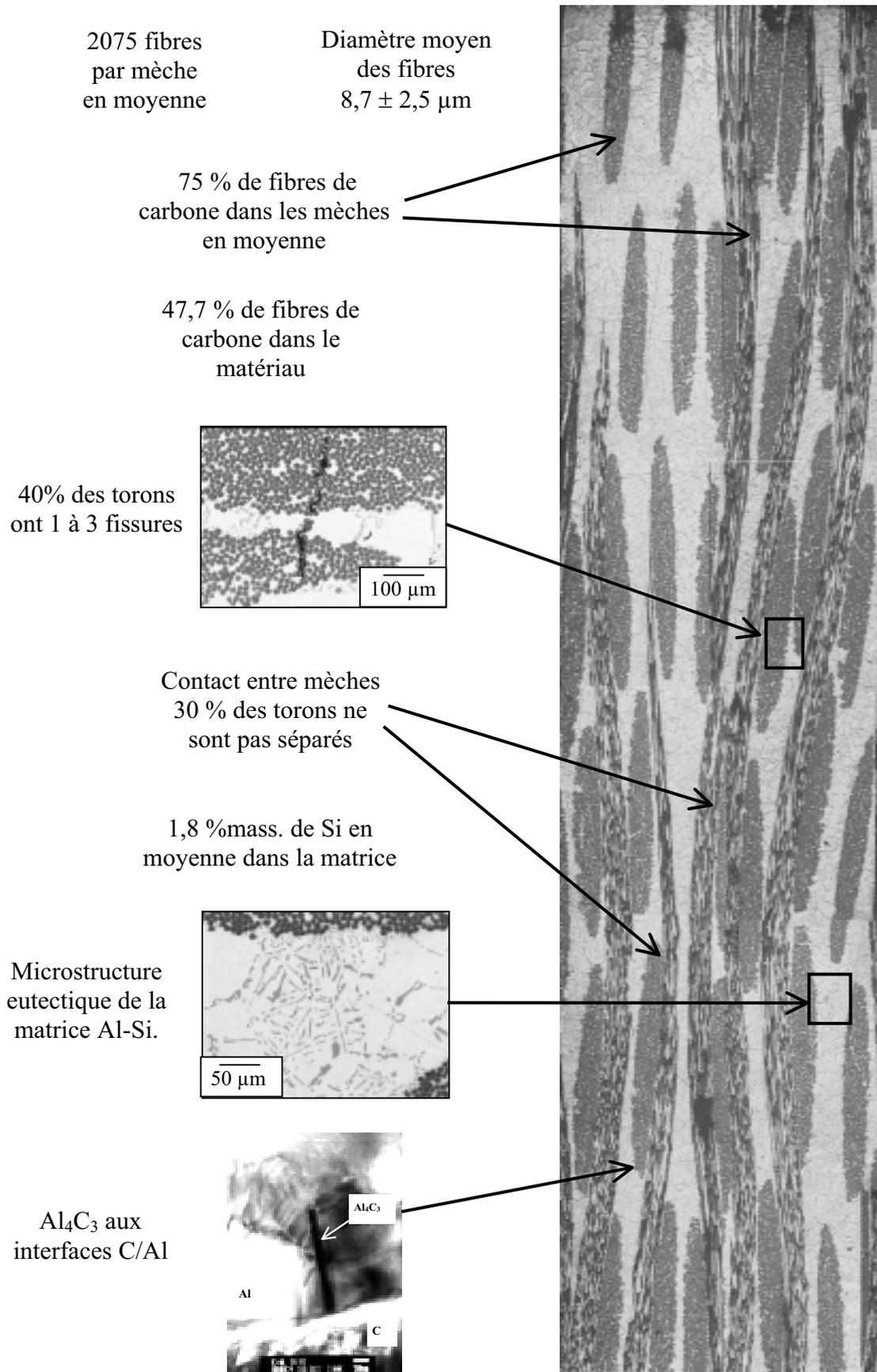


Figure II.4 : Caractéristiques microstructurales d'un matériau composite K139/357

L'alliage d'aluminium est renforcé par une préforme de fibres de carbone. Les fibres, de diamètre $8.7 \pm 2.5 \mu\text{m}$, se présentent sous forme de mèches de 2075 fibres en moyenne. Les mèches sont d'abord tissées en deux dimensions puis les nappes de tissus sont empilées de manière à obtenir une préforme tridimensionnelle. La préforme tissée est assemblée par piqûre avec de la fibre de carbone, qui participe ainsi au renforcement du matériau dans la troisième direction principale.

La densité globale de fibres dans le matériau composite est de 48%. La répartition des fibres sous forme de torons induit une hétérogénéité des valeurs de densité puisque des zones de la matrice ne sont pas renforcées alors que la fraction volumique de fibres dans une mèche est de 75%. De plus, les sections de fibres exposées à l'environnement varient du fait du tissage en deux dimensions de la préforme : on distingue essentiellement les sections transverses et les sections longitudinales. Cette répartition des renforts modifie localement le rapport des surfaces cathodique et anodique, qui gouverne la corrosion galvanique. La vitesse de propagation de la corrosion ne sera donc pas homogène sur tout le matériau.

Les cristaux de silicium sont des phases cathodiques, comme la fibre, c'est pourquoi leur répartition dans la matrice doit être étudiée. Ils sont issus de la solidification du métal liquide de composition eutectique. Ils sont de forme aciculaire et ne sont pas répartis de manière homogène sur toute la surface. La cristallisation du silicium dans l'aluminium s'effectue préférentiellement au voisinage des fibres, du fait de la différence de température entre la préforme et le métal liquide lors de l'élaboration. L'analyse de la surface par NIH Image® a permis de déterminer une concentration surfacique moyenne en silicium de 2%, correspondant à un pourcentage massique de 1,8 %. Les 5 % restant dans l'alliage 357 sont cristallisés dans et au bord les mèches de fibre, qui sont des zones préférentielles de solidification du silicium lors de l'élaboration. La répartition hétérogène des cristaux se traduit également par des zones de plus forte concentration en Si, correspondant à la composition eutectique de l'alliage Al-Si (figure II.5).

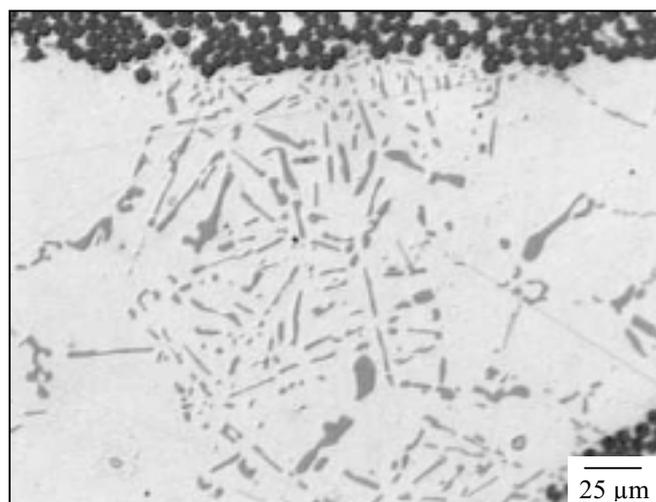


Figure II.5 : Micrographie de la matrice d'alliage d'aluminium 357.
Microstructure eutectique de l'alliage (12,7% mass. Si).

En terme de corrosion, les défauts structuraux sont des facteurs déclenchant et/ou aggravant des processus. Ils sont généralement issus de l'étape d'élaboration du matériau qui conduit à des porosités et des fissures. Les porosités peuvent apparaître lors de l'infiltration,

bien que cela soit peu probable sur ces matériaux du fait du mode d'élaboration. Les fissures sont probablement issues de l'étape de refroidissement du matériau : la pression appliquée pour accélérer cette étape de la fabrication est source de contraintes dans les torons. La matrice peut se déformer plastiquement mais, le taux de renforcement élevé dans les mèches empêche un relâchement des contraintes et conduit donc à une fissuration de la matrice dans les torons suivant leur axe. Une fissure peut ainsi apparaître dans deux torons adjacents ; les deux parties de la fissure seront donc situées dans un même plan sans effet apparent sur la matrice (figure II.6).

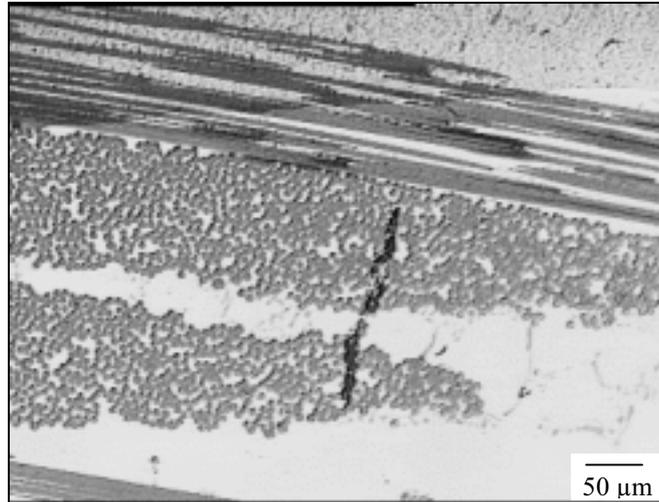


Figure II.6 : Fissuration de la matrice d'aluminium sur deux torons adjacents.

Les défauts les plus actifs en terme de corrosion galvanique sont les carbures d'aluminium puisqu'ils sont soupçonnés d'être à l'origine de l'amorçage du processus. Ils se présentent sous forme d'aiguilles d'environ 200 à 500 nm de longueur et 10 à 50 nm de largeur (figure II.7). Les carbures d'aluminium se forment lors de l'élaboration du matériau composite par réaction chimique entre le métal liquide et les fibres de carbone ; les aiguilles d' Al_4C_3 croissent depuis la fibre vers la matrice. Le choix de fibres de carbone très graphitées comme la K139 de Dialead permet de limiter la formation des carbures car elles présentent peu de défauts surfaciques, du fait de l'arrangement quasi-parfait des plans de carbone suivant l'axe principal.

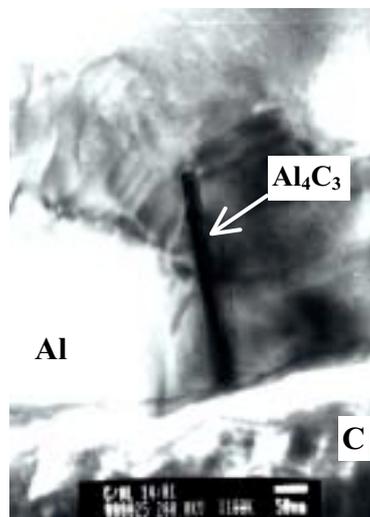


Figure II.7 : Image M.E.T. d'une aiguille de carbure d'aluminium. Echantillon K139/A9

II.2. EVALUATION DE LA CORROSION

II.2.1. MILIEU

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution aqueuse de NaCl à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer. Cette concentration en ions chlorures est conventionnellement utilisée pour les tests de corrosion des alliages d'aluminium et a été choisie par de nombreux auteurs pour étudier le développement de la corrosion des matériaux composites à matrice d'aluminium.

Les solutions sont préparées par dissolution dans de l'eau déminéralisée de cristaux de NaCl, purs à 99,99%.

Les mesures électrochimiques et les tests d'immersion sont effectués dans la solution chlorurée, aérée, et respectivement à 26°C et à la température ambiante.

II.2.2. MESURES ELECTROCHIMIQUES

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation stationnaire et la mesure de la réponse en courant nécessitent un appareillage comprenant trois électrodes reliées à un potentiostat : une électrode de travail (matériau étudié), une électrode de référence (au calomel saturé) et une contre-électrode inerte chimiquement (fil de platine). Un potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Pour obtenir des courbes $i - E$ dans des conditions identiques pour tous les matériaux, une cellule spécialement conçue pour les mesures électrochimiques est utilisée. Elle permet de réguler la température et l'aération de l'électrolyte et de maintenir constante la distance entre les trois électrodes et les conditions hydrodynamiques.

La maîtrise des conditions hydrodynamiques permet de s'affranchir du transport de matière à l'interface électrode/solution pour n'étudier que le transport de charges, qui rend compte de la vitesse globale du processus électrochimique. La technique du disque tournant régule la couche de diffusion des espèces, en imposant une vitesse de rotation susceptible de fixer le courant limite de diffusion du dioxygène. L'électrode de travail est usinée sous forme d'un barreau cylindrique de 5 mm de diamètre et environ 10 cm de longueur. Elle est ensuite gainée par une résine thermorétractible, pour limiter le développement de la corrosion à la section circulaire du matériau, et polie avec du papier abrasif de SiC, jusqu'à $6 \mu\text{m}$.

Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées séparément, en mode potentiostatique, après stabilisation au potentiel de corrosion libre. La vitesse de rotation de l'électrode de travail est fixée à 500 tr.min^{-1} et la température de l'électrolyte à 26°C .

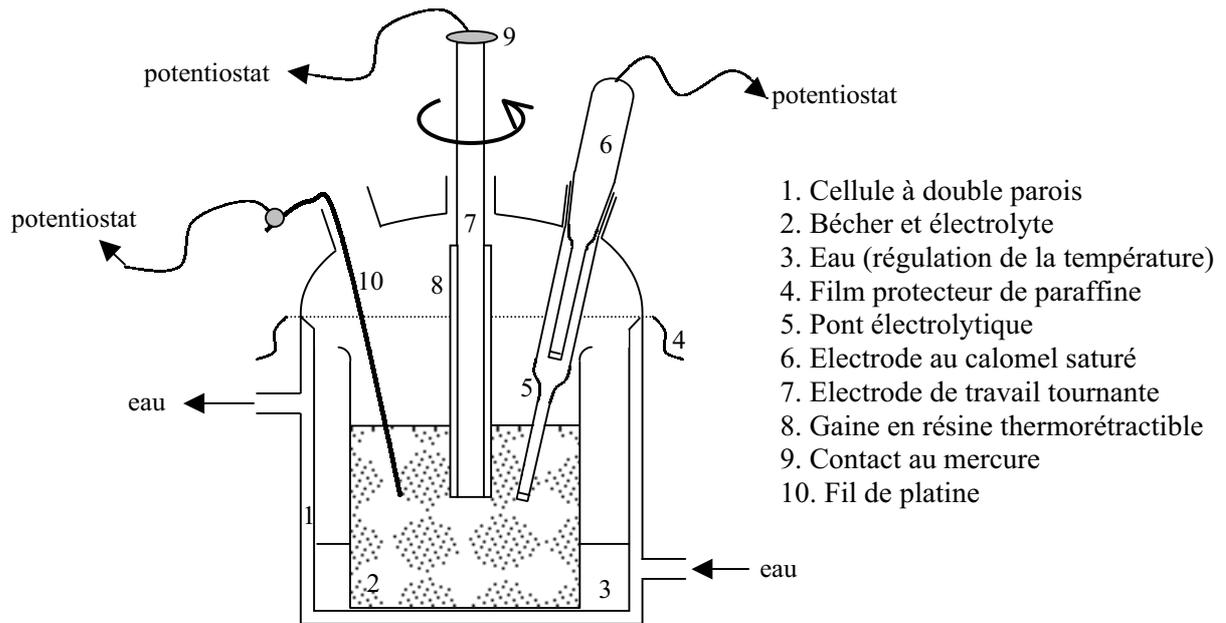


Figure II.8 : Représentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques.

II.2.3. TESTS D'IMMERSION

Ce paragraphe présente les matériaux et les conditions des essais d'immersion, ainsi que le matériel utilisé, à savoir les microscopes in situ et les logiciels d'analyse topographique. Cette approche locale de la corrosion galvanique sera illustrée par un exemple détaillé de l'évolution d'une cavité de corrosion dans le chapitre suivant.

II.2.3.1. Matériaux et conditions des essais

L'agencement de la préforme fibreuse dans les matériaux composites industriels induit des différences d'arrangement des renforts selon la section de matériaux exposées à l'électrolyte (figure II.9).

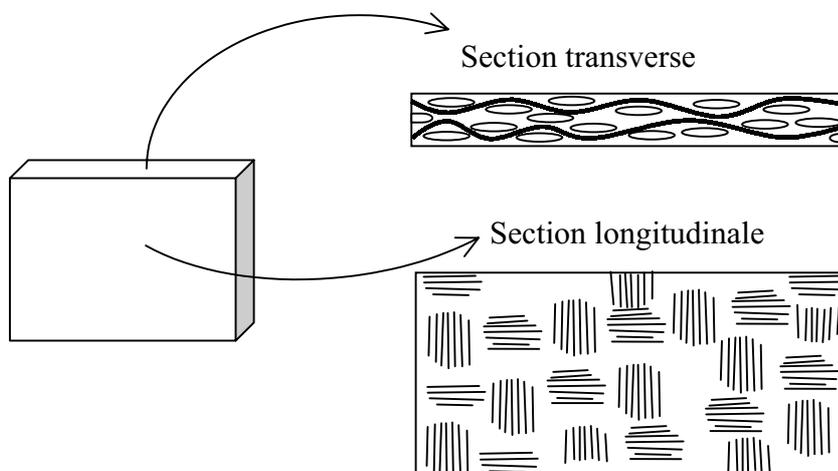


Figure II.9 : Sections de matériau composite étudiées.

Trois séries d’essais de corrosion illustrent ce travail ; les deux premières concernent les matériaux composites industriels élaborés par E.A.D.S. et la dernière, les matériaux modèles (tableau II.3). Les essais varient par la nature de la matrice d’alliage d’aluminium, la section de matériau exposée ou la durée du test d’immersion.

Série	Durée	Matériau	Section exposée
Série 1			
	60 heures	C/357	transverse
		C/1099	transverse
		C/357	longitudinale
		C/1099	longitudinale
Série 2			
	100 heures	C/1099	transverse
		C/357	transverse
		C/7475	transverse
		C/520	transverse
Série 3			
	110 heures	SM1040/357	-
		SM1140+/357	-

Tableau II.3 : Récapitulatif des conditions expérimentales des essais d’immersion de matériaux composites en solution chlorurée.

II.2.3.2. Déroulement des essais

Les échantillons d’une même série sont immergés en parallèle lors d’un essai de corrosion, dans des récipients différents.

L’amorçage de la corrosion est suivi sur un matériau avec un microscope à force atomique in situ. Les observations de la propagation de la corrosion sont acquises avec un vidéomicroscope in situ sur toutes les surfaces dans un même intervalle de temps, à savoir entre 30 mn et une heure suivant le nombre d’échantillons à observer.

Des microscopes optique et électronique à balayage permettent également l’acquisition d’images de la surface avant et après immersion.

Après l’essai de corrosion, l’échantillon est soigneusement rincé à l’eau déminéralisée. L’hydroxyde d’aluminium, produit de corrosion qui précipite à la surface du matériau, n’est pas entièrement supprimé par l’eau. Un balayage léger avec un coton-tige est nécessaire lors de l’étape de rinçage, voire même un nettoyage avec une solution à base d’acide orthophosphorique H_3PO_4 et de trioxyde de dichrome Cr_2O_3 , chauffé à $65^\circ C$ et dont l’efficacité a déjà été prouvée sur des alliages d’aluminium corrodés [Liao, 1998].

Les images acquises au microscope électronique à balayage sont analysées numériquement pour déduire une cinétique de corrosion des matériaux et la morphologie des cavités formées aux interfaces fibre/matrice.

Liao, C.M., Olive, J.M. et al. (1998). Corrosion, 54, 6, 451-459.

II.2.3.3. Les microscopes et logiciels

Deux microscopes *in situ* permettent le suivi de la corrosion en temps réel. Le suivi de l'initiation de la corrosion s'effectue avec un microscope à force atomique (AFM) et le suivi de l'évolution et de la propagation de la corrosion s'effectuent avec un vidéomicroscope longue focale (VM). Les surfaces des matériaux avant et après immersion sont observées aux microscopes optique et électronique à balayage. Ces différentes techniques de microscopie sont combinées en une procédure expérimentale d'étude de la corrosion localisée, qui est appliquée à la corrosion galvanique aux interfaces fibre de carbone/matrice d'aluminium des matériaux composites (chapitre III).

a) Vidéomicroscope longue focale

Le suivi de l'évolution globale et de la propagation de la corrosion nécessite un microscope de distance focale suffisante pour pouvoir observer la surface d'un matériau immergé dans un électrolyte. La piqûration d'alliages d'aluminium de type 2024 - T3 a déjà été étudiée avec un vidéomicroscope longue focale *in situ* [Liao, 1998]. L'évolution de la dissolution du métal a pu être étudiée autour de particules intermétalliques de l'alliage, de l'ordre de 1 μm . Le vidéomicroscope permet, à faible grandissement, d'identifier les sites où l'activité est importante (dégagement gazeux) et, au grandissement maximal, de suivre la croissance des cavités de corrosion sélectionnées.

Cet appareil est caractérisé par une distance focale de 35 mm associée à un grandissement de plus de 2000 fois. Les images sont enregistrées par une chaîne d'acquisition numérique. Les figures II.10 et II.11 montrent respectivement un schéma et une photographie du montage.

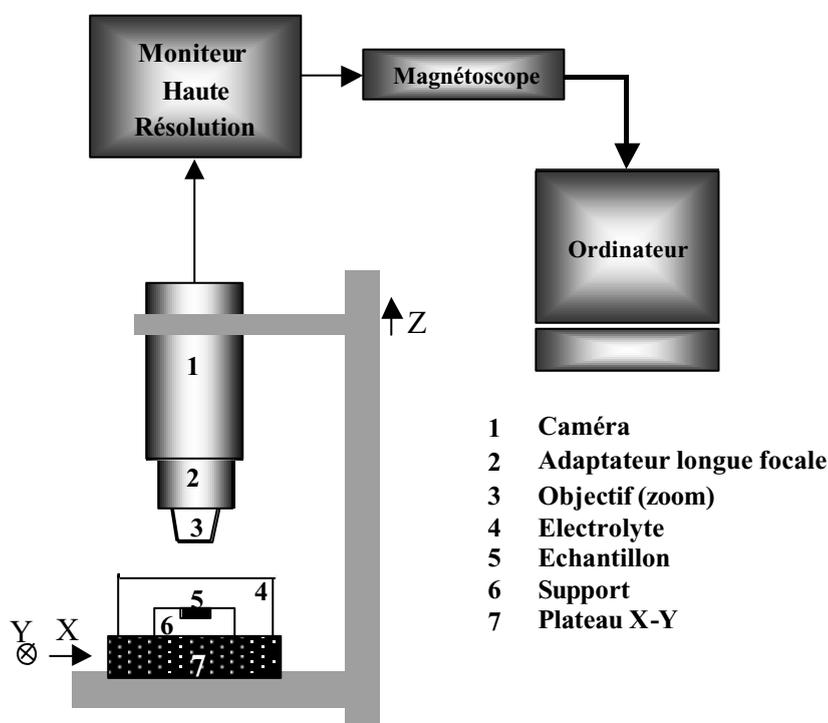


Figure II.10 : Schéma de la chaîne d'acquisition avec le vidéomicroscope longue focale *in situ*

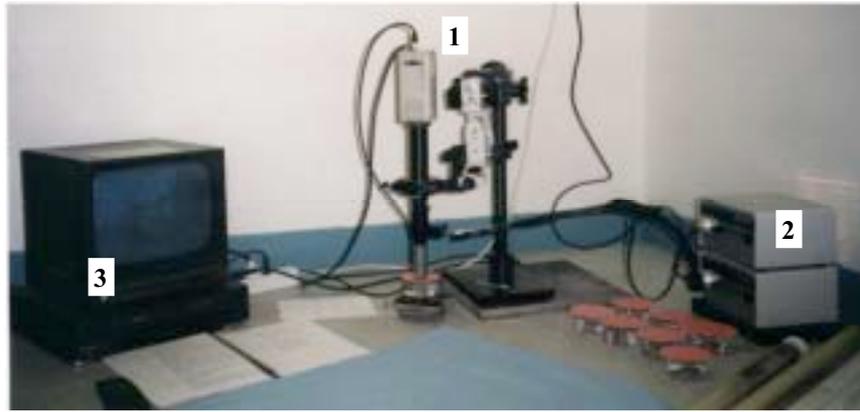


Figure II.11 : Photographie du montage avec le vidéomicroscope longue focale in situ.
1. Vidéomicroscope, 2. Source de lumière froide, 3. Système d'acquisition numérique

b) Microscope à force atomique

Le suivi de l'initiation de la corrosion à l'interface fibre/matrice nécessite un microscope in situ de résolution suffisante. La microscopie à force atomique in situ s'est avérée efficace pour suivre à l'échelle submicronique l'évolution d'une corrosion localisée [Josefowicz, 1995]. Il est utilisé en mode contact ce qui limite son utilisation à des cavités peu profondes, de l'ordre de la taille de la pointe utilisée (1 μm). La résolution du microscope est donc limitée par la taille de la pointe et la position de la pointe sur la surface est contrôlée par vidéomicroscopie. Les figures II.12 et II.13 montrent respectivement un schéma et une photographie du montage.

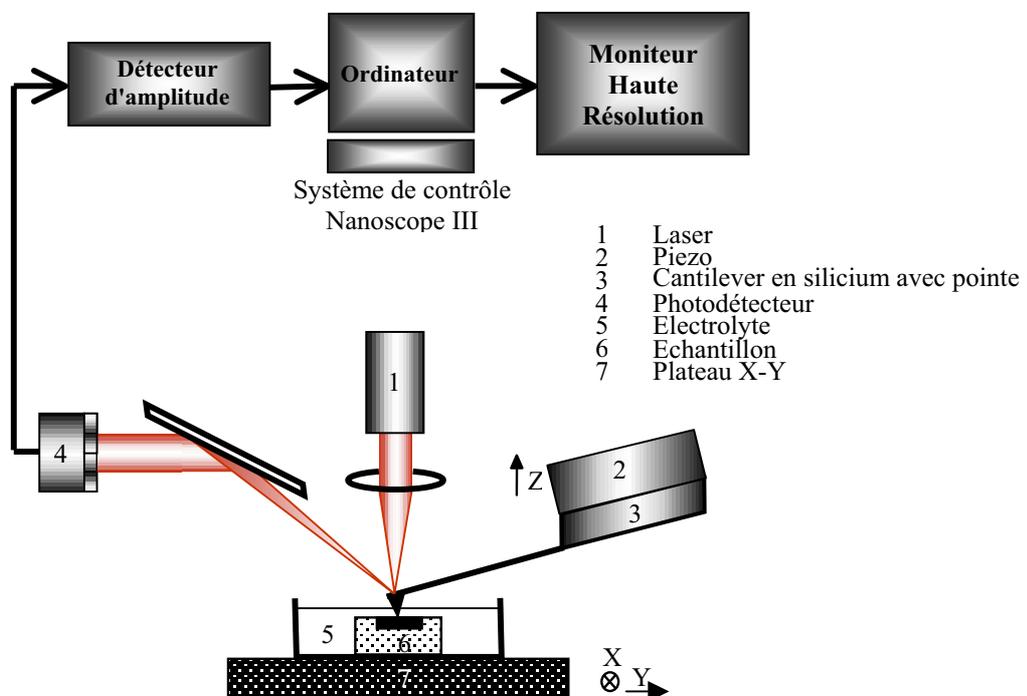


Figure II.12.: Schéma du microscope à force atomique en utilisation in situ



Figure II.13: Photographie du microscope à force atomique

Les images acquises sont observées en deux dimensions par le logiciel Nanoscope III. De nombreux filtres leur sont appliqués en vue d'éliminer le bruit de fond et les parasites liés notamment à la fréquence de balayage de la pointe sur la surface. L'image peut être ensuite observée en trois dimensions, pour en déduire un volume de cavité formée ou bien un profil peut être extrait, qui permet d'estimer la profondeur de la cavité.

c) Microscope optique

Les sections polies de matériau sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski ; les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant le grandissement de l'optique choisi (de 100 à 2000 fois) : d'une part, l'agencement des renforts et les défauts structuraux (fissures) sont observés à faible et moyen grandissements ; d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées à fort grandissement.

Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres microstructuraux.

d) Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage permet d'étudier la nature et la topographie des surfaces. La grande profondeur de champ qui le caractérise, associée à une résolution de l'ordre de 50 nm pour le JEOL 840, permet d'observer des détails de surface relatifs aux cavités de corrosion. Les images sont formées point par point, du fait du balayage de la surface par le faisceau d'électron ; ceci permet leur acquisition numérique en 1024x1024 pixels. Cependant les images en deux dimensions ne sont pas représentatives de la surface réelle, du fait de la perte d'informations sur la profondeur.

L'utilisation de paires stéréoscopiques permet de prendre en compte le volume lié à la surface étudiée : deux images numériques sont donc acquises avec un angle de prise de vue, ou angle de tilt, de 6° et sont ensuite reconstruites en trois dimensions par stéréophotogrammétrie numérique.

e) Logiciels

L'algorithme informatique du logiciel Stéréovision de Röntec reconstruit en trois dimensions deux images acquises au microscope électronique à balayage en paires stéréoscopiques, c'est-à-dire avec un angle de tilt de 6° dans le cas de notre étude. La réussite de cette technique d'analyse d'image dépend fortement de la qualité des images numériques, acquises au microscope électronique à balayage : résolution, netteté, contraste, luminosité. Il est notamment indispensable que les deux images d'une paire stéréoscopique soient de qualité quasi-identique.

Le traitement des images en trois dimensions nécessite ensuite un logiciel de topographie, pouvant analyser les états de surface en terme de profondeur. Les défauts de reconstruction de l'image sont effacés de manière à obtenir la surface la plus réaliste possible. La rugosité de cette surface peut ensuite être quantifiée par différents calculs tels que les mesures de volume d'un creux ou d'une bosse, de sa profondeur, de son aire, ou bien des mesures de distances et de dénivelés entre deux points.

CHAPITRE III

ANALYSE LOCALE DE LA CORROSION GALVANIQUE

<u>INTRODUCTION</u>	83
<u>III.1. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA CORROSION LOCALISEE : UN EXEMPLE</u>	84
III.1.1. Suivi de l'évolution de la corrosion à l'interface fibre/matrice	84
III.1.1.1. Etape 1 : Choix de la surface étudiée	
III.1.1.2. Etape 2 : Déroulement de l'essai	
III.1.2. Exploitation de l'essai de corrosion	89
III.1.2.1. Traitement numérique d'images	
III.1.2.2. Détermination de la loi $i_{\text{GALV}} = f(t)$	
<u>III.2. MODELISATION DE LA DISSOLUTION ANODIQUE A L'INTERFACE FIBRE/MATRICE</u>	98
III.2.1. L'analyse de la corrosion galvanique : une brève revue des méthodes	98
III.2.2. Cinétiques des réactions électrochimiques	102
III.2.2.1. Le carbone graphite	
III.2.2.2. L'aluminium pur	
III.2.2.3. Le matériau composite carbone / aluminium	
III.2.3. Autres paramètres du modèle	105
III.2.3.1. Géométrie de la cellule et propriété de l'électrolyte	
III.2.3.2. Maillage de la cellule	
III.2.4. Evolution d'un profil de dissolution à l'interface carbone/aluminium	107
<u>CONCLUSION</u>	110

INTRODUCTION

La définition intrinsèque de la corrosion galvanique induit la notion de localisation de la dégradation à l'interface entre les matériaux couplés. Or, les techniques usuelles de mesures, telles que le tracé de courbe de polarisation ou la technique ZRA (chapitre I), résultent d'approches phénoménologiques globales. La densité de courant qui est ainsi estimée ne renseigne nullement sur le degré de localisation de la corrosion ou sur la morphologie des défauts créés, comme les cavités à l'interface fibre/matrice des matériaux composites.

De plus, ces méthodes sont essentiellement basées sur le comportement électrochimique des constituants des matériaux composites. Leur microstructure ou le couplage physico-chimique entre fibre/matrice ne sont pas pris en compte dans ces approches, alors que leurs rôles ne sont sans doute pas négligeables dans l'amorçage et la propagation de la corrosion galvanique.

L'émergence d'appareillages à haute résolution a été le point de départ d'analyses locales de diverses formes de corrosion localisée. Des informations quantitatives ont ainsi été obtenues récemment sur la fatigue corrosion des aciers inoxydables [Olive, 1999] et la piqûration d'alliages d'aluminium 2024 [Liao, 1998] en observant l'évolution de la surface avec un vidéomicroscope longue focale in situ. La microscopie à force atomique in situ a également été utilisée avec succès pour étudier la piqûration des alliages d'aluminium 7075 [Josefowicz, 1995] et des aciers inoxydables [Gugler, 1994]. La morphologie des cavités formées et les vitesses locales de dissolution métallique sont ainsi accessibles grâce à ces techniques d'observations in situ.

Il en est de même concernant les études théoriques, visant à calculer les distributions de potentiel et de courant, à l'interface entre deux matériaux couplés galvaniquement. Les modèles analytiques ou numériques développés concernaient des électrodes coplanaires, dont la morphologie linéaire n'évolue pas dans le temps et ne prenant donc pas en compte la dissolution de l'anode. L'algorithme numérique proposé par Bucaille [Bucaille, 1997a] permet le calcul des profils de dissolution anodique au cours du temps. Cette simulation numérique a été validée par des mesures expérimentales par profilométrie laser, sur un assemblage d'aluminium pur couplé à un alliage d'aluminium 2024 [Bucaille, 1997b].

Ces différentes approches locales sont illustrées dans ce chapitre. Une combinaison originale d'observations issues de microscopes in situ et d'utilisation de logiciels d'analyse topographiques, présentée dans un premier temps, permet une analyse locale quantitative de la corrosion galvanique. Dans un second temps, une simulation numérique, basée sur l'algorithme développé par Bucaille, donne accès aux distributions de potentiel et de courant et à l'évolution de la morphologie locale de la corrosion galvanique.

Bucaille, P. (1997a). Thèse, Université de Bourgogne.

Bucaille, P., Oltra, R. et al. (1997b). *Materials Science Forum*, 242, 207-212.

Gugler, G., Neuvecelle, J.D., et al. (1994). *Eur. Fed. Corros. Publ.*, 12, 274-279.

Josefowicz, J. Y., De Luccia, J. J. et al. (1995). *Materials Characterization*, 34, 73-79.

Liao, C. M., Olive, J. M. et al. (1998). *Corrosion*, 54, 6, 451-459.

Olive, J.M., Cwiek, J., Desjardins, D. (1999). *Corrosion Science*, 41, 1067-1078.

III.1. APPROCHE EXPERIMENTALE DE LA CORROSION LOCALISEE : **UN EXEMPLE**

L'observation in situ de la corrosion galvanique, combinée à une analyse numérique des surfaces corrodées, permet d'accéder à des informations quantitatives, comme la densité de courant de corrosion. Cette méthode expérimentale est présentée par l'intermédiaire d'une illustration d'un essai de corrosion sur un matériau composite carbone/aluminium. Les diverses informations, déduites des essais réalisés, ont conduit au développement d'un modèle de propagation de la corrosion à l'interface fibre/matrice, qui aboutit à l'expression de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps. Cette loi permettra à terme de prévoir la cinétique de dégradation de ces matériaux.

III.1.1. SUIVI DE L'EVOLUTION DE LA CORROSION A L'INTERFACE FIBRE/MATRICE

Le matériau choisi pour cet exemple de suivi de l'évolution de la corrosion autour d'une fibre est un alliage d'aluminium 357 renforcé par des mèches de fibres K139 de carbone tissées en préforme quasi-isodirectionnelle. Il a été élaboré par E.A.D.S. par infiltration basse pression. L'exemple choisi dans ce chapitre porte sur une fibre de carbone isolée dans la matrice mais d'autres spécificités microstructurales pourront être étudiées (fissures, précipités intermétalliques, mèches de fibres) en fonction des informations recherchées.

L'électrolyte corrosif est une solution aqueuse à 0,5 M NaCl, aérée et stagnante.

III.1.1.1. Etape 1 : Choix de la surface étudiée

Des observations de la surface polie sont effectuées au microscope optique à divers grossissements pour localiser les zones potentiellement intéressantes en terme de développement de la corrosion. Le choix final s'effectue après observation au microscope électronique à balayage.

La fibre, présentée dans cet exemple d'étude de la corrosion, a été choisie d'après trois critères principaux :

- ✓ l'isolement dans la matrice d'aluminium. Cette condition est nécessaire pour garantir une indépendance totale de la croissance de la cavité autour de la fibre par rapport aux autres cavités formées. De ce fait, le critère de choix est une distance d'au moins 20 μm d'une autre fibre ou d'une mèche de fibre.
- ✓ la section exposée. La fibre est choisie en section transverse, circulaire. Cette condition devrait assurer une croissance homogène de la cavité en surface et un confinement identique de l'électrolyte dans tout le volume ainsi disponible, répartissant ainsi les charges issues de la corrosion galvanique.
- ✓ l'homogénéité de l'interface carbone / aluminium. L'absence de porosité et de rayures de polissage sont indispensables afin de ne pas introduire de sites d'amorçage de la corrosion, préalablement à l'immersion du matériau. La présence de cristaux de silicium autour de la fibre doit idéalement être évitée ou à défaut réduite au minimum. Ces conditions permettent une évolution homogène de la dissolution de l'aluminium à l'interface.

Des images de la fibre choisie, de son environnement et de toute la surface exposée à l'électrolyte sont ensuite acquises avec les deux microscopes précités (figures III.1 et III.2). Elles serviront de référence aux images prises après l'essai d'immersion du matériau.

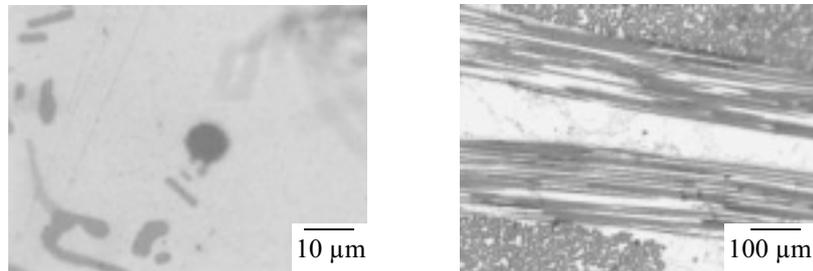


Figure III.1: Photographies de la fibre et de son environnement, choisies pour être suivies en corrosion avec le vidéomicroscope longue focale in situ.



Figure III.2: Image en vidéomicroscopie ex-situ de la surface exposée à l'électrolyte.

III.1.1.2. Etape 2 : Déroulement de l'essai

Les techniques d'observations in situ mises en œuvre permettent un suivi de l'évolution de la corrosion localisée par étape. En combinant judicieusement l'utilisation des différents microscopes, une procédure expérimentale d'analyse de la corrosion localisée est proposée. Le schéma suivant en présente les étapes (figure III.3) :

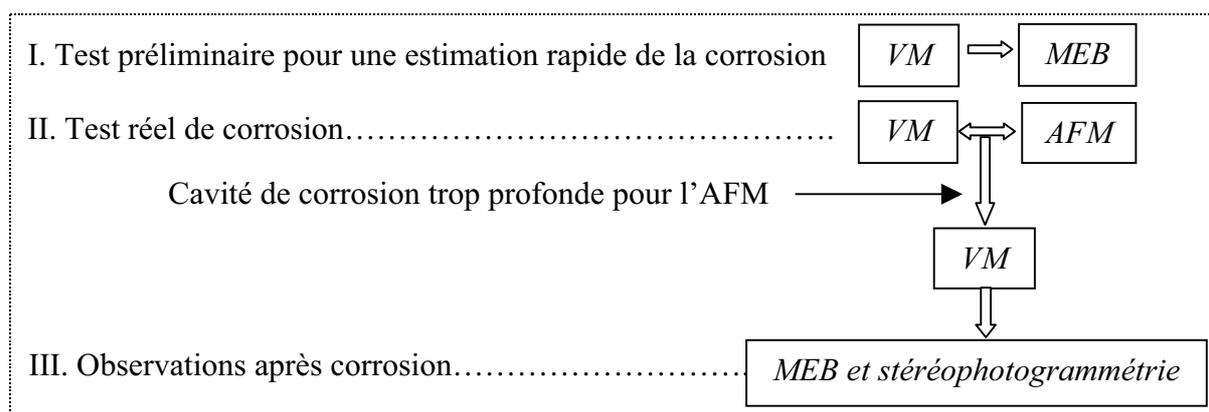


Figure III.3: Diagramme montrant l'utilisation potentielle des différentes techniques pour obtenir une évaluation quantitative de la morphologie et de la cinétique de croissance de cavités de corrosion.

VM : Vidéomicroscopie in situ. AFM : Microscope à force atomique in situ.

MEB : Microscope électronique à balayage.

Dès l'immersion, des images identiques à celles précédemment acquises sont prises avec le vidéomicroscope. Elles permettront de localiser les premières zones d'activité en surface et serviront également de référence aux images acquises durant l'essai d'immersion.

Toutefois la résolution limitée de cet appareil ne permet pas une estimation précise de l'initiation de la corrosion aux interfaces; l'activité observée en surface de l'échantillon à faible grandissement indique que l'initiation de la corrosion apparaît durant la première heure d'immersion (figure III.7).

L'échelle submicronique étant donc requise pour en suivre l'amorçage, un microscope à force atomique est utilisé en mode contact. Des images numériques sont acquises avant et après immersion, et en milieu liquide à différents temps d'immersion (figure III.4). Le logiciel Nanoscope III, associé à l'AFM, permet un traitement des images pour en améliorer la qualité visuelle. Les filtres appliqués réduisent le bruit électronique et corrigent les inclinaisons de la surface. Ils doivent être utilisés avec prudence pour ne pas perdre des informations de surface ou de volume. Le logiciel autorise également une vue en trois dimensions des images (figure III.5), ainsi que la mesure de profils (figure III.6).

Les premiers temps de la propagation de la corrosion sont suivis jusqu'à ce que les cavités de corrosion soient trop profondes pour que la pointe reste en contact avec le fond de la cavité. Les images qui seraient alors obtenues, si l'expérience se poursuivait, représenteraient l'image de la pointe et non la morphologie réelle de la cavité.

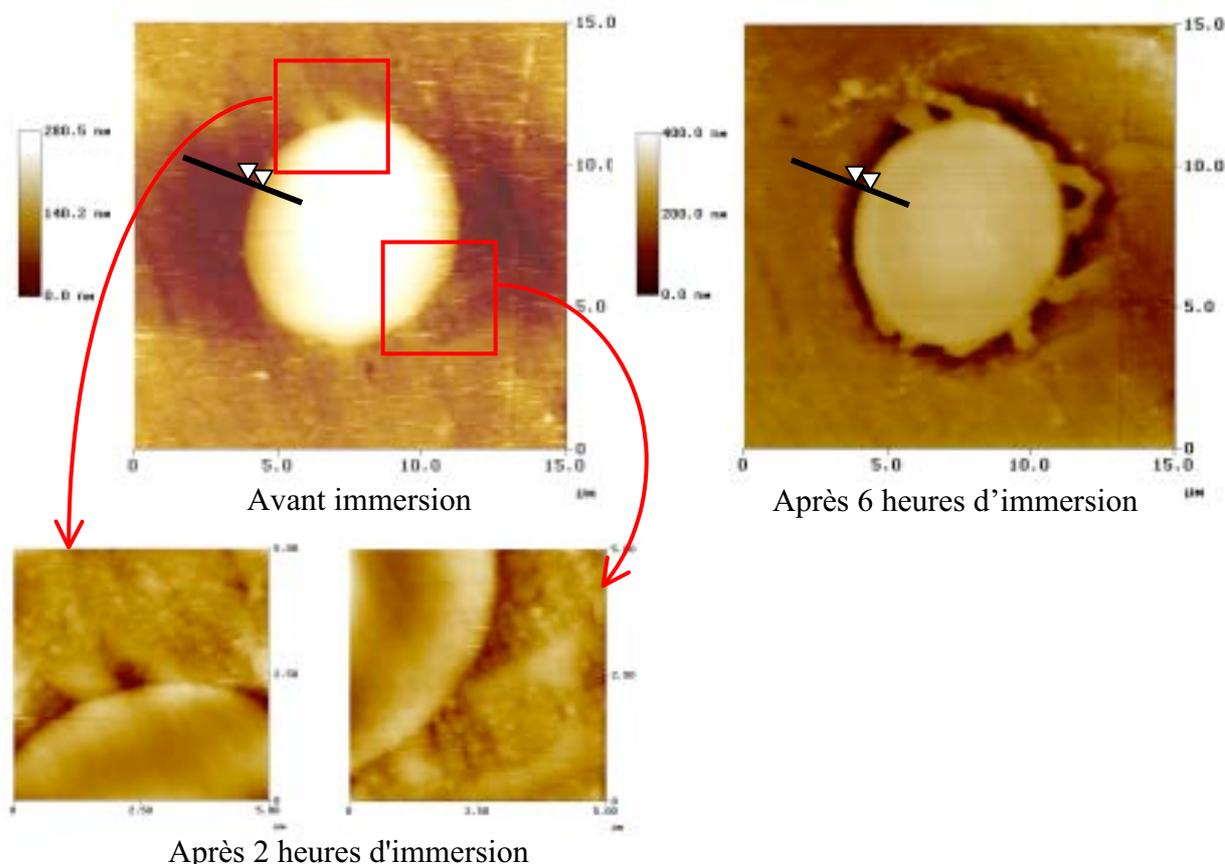


Figure III.4 : Images AFM après 2 et 6 heures de test en solution chlorurée.

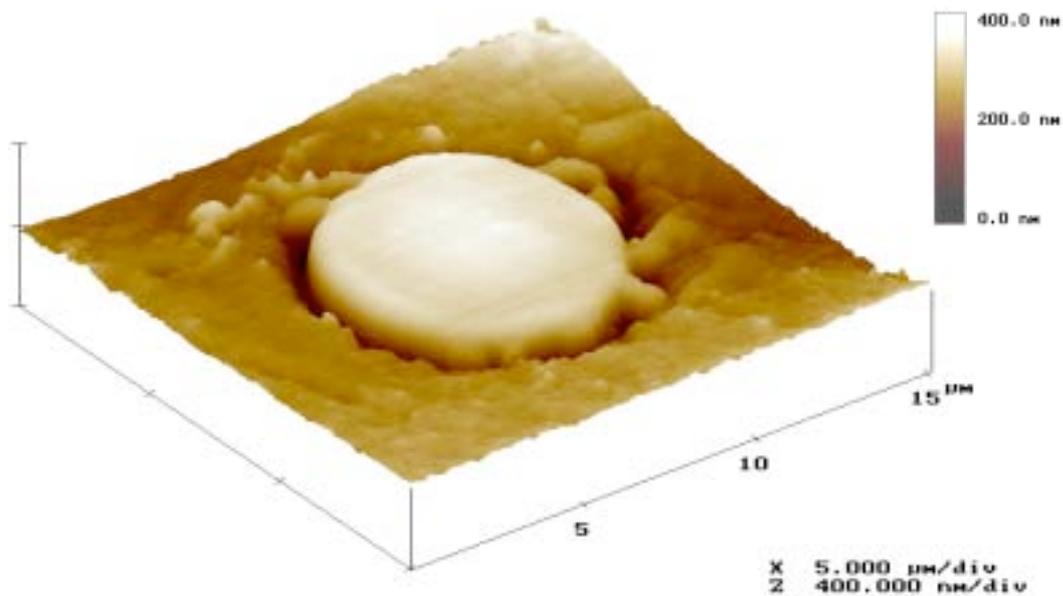


Figure III.5 : Reconstruction en trois dimensions de l'image AFM après corrosion, par le logiciel Nanoscope III.

La cavité de corrosion se forme uniformément autour de la fibre, où le silicium n'est pas cristallisé. Sa profondeur est relativement faible, compte tenu de l'échelle. Les profils de surface, le long des lignes tracées sur la figure III.4, sont comparés afin d'en déduire la profondeur réelle de la cavité de corrosion galvanique (figure III.6). Le profil qui est obtenu après immersion n'est en effet pas représentatif de la seule corrosion interfaciale. Il prend également en compte la corrosion généralisée, qui se développe sur toute la surface, ainsi que la différence de marche initiale entre la fibre et la matrice, résultant du polissage du matériau.

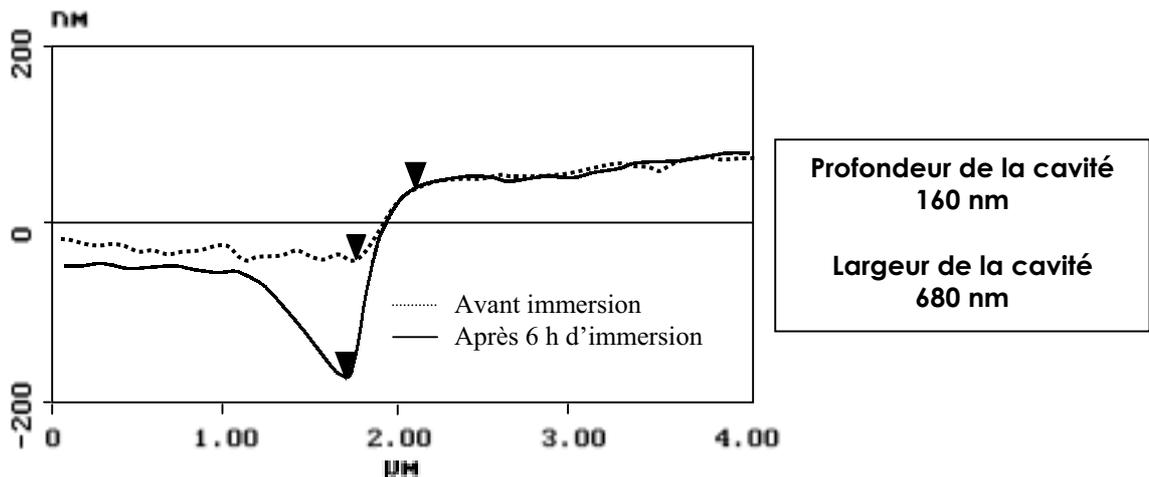


Figure III.6 : Profils de surface à l'interface fibre/matrice du matériau composite, à l'immersion et après 6 heures de test de corrosion.

Ces profils de corrosion indiquent que le développement initial de la corrosion interfaciale s'effectue dans le plan d'observation de la fibre et non le long de l'interface fibre/matrice. Ce mode de propagation initial sera intégré dans le modèle d'évolution de la corrosion galvanique.

Dès que la cavité interfaciale est trop profonde, le vidéomicroscope longue focale est nécessaire pour observer la propagation de la corrosion. Des images sont acquises à différents temps d'immersion. L'évolution de la propagation de la corrosion autour de la fibre est suivie en temps réel (figure III.7). La formation de cavités aux interfaces fibre/matrice et particules intermétalliques/matrice est visible. Plus globalement, des dômes d'hydroxyde d'aluminium croissent sur la surface, accompagnés de dégagement gazeux de dihydrogène H_2 , indiquant précisément la localisation des zones d'activité.

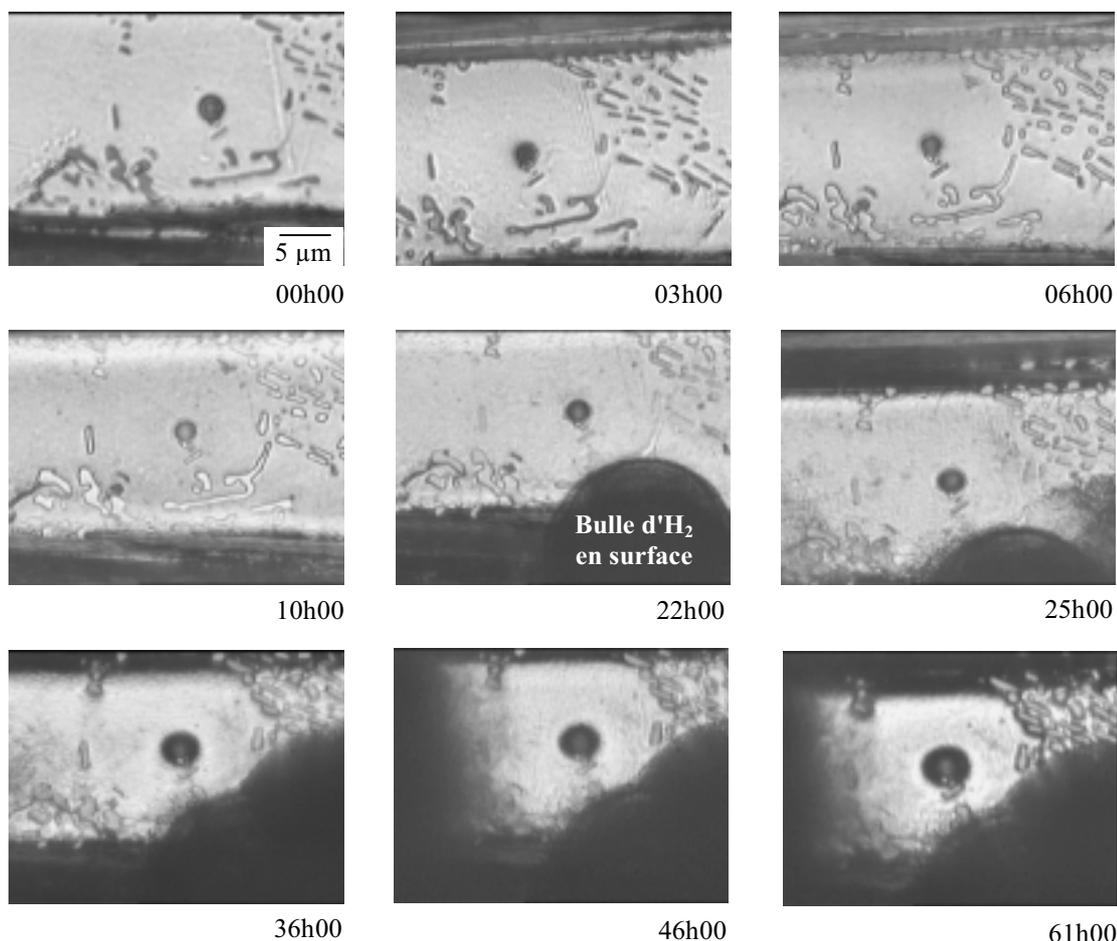


Figure III.7: Croissance d'une cavité autour de la fibre de carbone.
Images issues du vidéomicroscope in situ à différents temps du test de corrosion.

L'acquisition régulière de ces images numériques de la fibre, et plus largement de la zone d'étude, permettra d'estimer la cinétique de propagation de la corrosion à partir de la taille de la cavité. Une attention particulière est donc portée à la reproductibilité de la mise au point de la focale afin de ne pas modifier la taille des éléments observés, par effet d'optique (contraste, netteté).

En effet, la résolution des images numériques acquises lors de ces expériences reste limitée du fait, dans une moindre mesure, des bruits électroniques parasites pour l'A.F.M., mais surtout du fait de l'épaisseur de liquide présente entre la surface observée et l'optique du vidéomicroscope. Afin de mieux cerner le contour final de la cavité, la dernière image in situ issue du vidéomicroscope est comparée aux images acquises au microscope électronique à balayage et avec le vidéomicroscope, après l'essai.

Ensuite, des images vidéo de la surface totale exposée à l'électrolyte sont acquises avant de retirer l'échantillon de la solution et après l'essai (figure III.8). Les premières images permettent de localiser les bulles de dihydrogène sur la surface, dont le centre est potentiellement un centre actif de corrosion sur le matériau. Les secondes permettent de localiser les dômes d'hydroxyde d'aluminium, précipités en surface du matériau et directement représentatif de la sévérité de la corrosion durant l'essai.



Figure III.8 : Localisation des dômes d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.
Image issue du vidéomicroscope, après 61 heures d'immersion.

Après essai, l'échantillon est soigneusement rincé à l'eau distillée et traité à l'acide orthophosphorique pour supprimer les produits de corrosion restant en surface. Finalement deux images numériques de la zone étudiée sont acquises avec le microscope électronique à balayage, en paires stéréoscopiques, avec un angle de tilt de 6° (figure III.9).

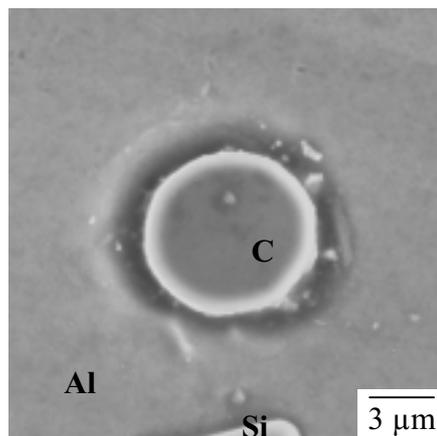


Figure III.9 : Image MEB de la fibre et de sa cavité étudiées, après 61 heures d'immersion.

III.1.2. EXPLOITATION DE L'ESSAI DE CORROSION

L'objectif de ces essais de corrosion est, rappelons-le, de déterminer l'évolution en fonction du temps de la densité locale de courant de corrosion afin de prévoir ultérieurement le développement de la corrosion interfaciale. Ce but peut être atteint en utilisant la loi de Faraday (I.3) ; les conditions d'application de cette loi ne sont pas totalement respectées puisqu'il s'agit d'une corrosion non uniforme en surface et d'états non stationnaires. Cependant, les informations déduites rendront bien compte de la dégradation réelle du matériau puisqu'elle est appliquée dans le cadre d'une corrosion localisée à l'interface fibre/matrice, sans recherche de globalisation à tout le matériau.

$$I_{\text{CORR}} = \frac{n\rho F}{M} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (I.3)$$

où I_{CORR} est le courant de corrosion; n , le nombre d'oxydation du métal; ρ , la masse volumique; F , le nombre de Faraday; M , la masse molaire et $\frac{\partial V}{\partial t}$, le volume de métal dissous durant l'essai de corrosion.

L'estimation de cette grandeur électrochimique résulte de deux exploitations parallèles des résultats :

- ✓ d'une part, les images acquises en paire stéréoscopique, au microscope électronique à balayage, après essai, sont traitées numériquement afin de déterminer la densité moyenne de courant local liée à la dissolution de l'aluminium dans la cavité. Deux techniques d'analyse d'images sont choisies pour accéder à cette information : la stéréophotogrammétrie numérique, qui permet de reconstruire la troisième dimension de l'espace à partir de deux images en deux dimensions, et la topographie numérique, qui permet l'analyse du relief d'une image en trois dimensions.
- ✓ d'autre part, les images acquises in situ avec le vidéomicroscope permettent de déduire une loi d'évolution en fonction du temps du rayon de la cavité, et donc de son volume, en effectuant une approximation de sa morphologie. Cette approximation permet également de déterminer une loi d'évolution de la surface anodique. La loi de Faraday est ensuite appliquée afin d'exprimer la densité de courant en fonction du temps.

III.1.2.1. Traitement numérique d'images

Les images acquises en paires stéréoscopiques au MEB sont traitées numériquement afin d'en déduire, après essai, la densité moyenne locale de corrosion galvanique à l'interface fibre/matrice. La réussite des techniques d'analyse images présentées ci-dessous dépend fortement de la qualité des images acquises initialement : résolution, netteté, contraste, luminosité. Il est notamment indispensable que les deux images d'une paire stéréoscopique soient de qualité quasi-identique. L'analyse numérique se scinde en deux étapes successives :

- ✓ la stéréophotogrammétrie numérique reconstruit les images acquises au MEB en images en trois dimensions.
- ✓ la topographie numérique traite les images en trois dimensions afin d'en extraire des informations quantitatives, tels que le volume et la surface de la cavité.

a) Stéréophotogrammétrie numérique

Cette technique de traitement d'images se base sur l'aptitude du cerveau humain à reconstruire la troisième dimension de l'environnement à partir de deux images. La troisième coordonnée spatiale, ou côte, d'un point dépend de la différence de position entre ce point et son point dit homologue sur les deux images perçues par l'œil gauche et l'œil droit. L'observation d'images en 3D consiste donc à traduire ces deux images en points puis à faire correspondre ces points homologues pour en déduire leurs côtes.

L'algorithme informatique du logiciel Stéréovision de Röntec se base sur le même principe pour reconstruire en trois dimensions deux images acquises au microscope électronique à balayage avec un angle de tilt de 6° . La différence de position de deux points sur les images de la paire stéréoscopique est appelée parallaxe ; elle consiste en la différence des longueurs de déplacement de ces points par rapport à l'axe de la prise de vue, autour duquel s'effectue l'angle de tilt. Pour chaque couple de points homologues, la parallaxe est calculée et la côte finale du point de l'image 3D en est déduite. Une matrice de points est

sélectionnée sur l'image dite de référence et la matrice des points homologues est recherchée par le logiciel sur l'image de mesure. La matrice choisie pour la démonstration contient 10.000 points (figure III.10).

Le résultat du calcul est acquis sous forme d'images texturées (figure III.11), en trois dimensions ou en niveaux de gris continus, et sous forme d'un fichier de données, regroupant les trois coordonnées spatiales des points de la matrice. Les couleurs extrêmes sur l'image texturée (noir et blanc) correspondent aux erreurs de reconstruction, par non reconnaissance des points homologues sur les deux images de la paire stéréoscopique. Ce calcul aura permis de déterminer les coordonnées spatiales de 9606 points sur les 10.000 interpolés, soit une erreur de reconstruction sur 394 points. Ces informations sont ensuite traitées par analyse topographique numérique.

Le logiciel Stéréovision permet également d'extraire des profils à partir d'une paire stéréoscopique, en sélectionnant sur l'image de référence, non pas une matrice de points mais une ligne de points (figure III.12). Le profil permet d'accéder à la rugosité de la surface, c'est-à-dire à la profondeur des cavités.

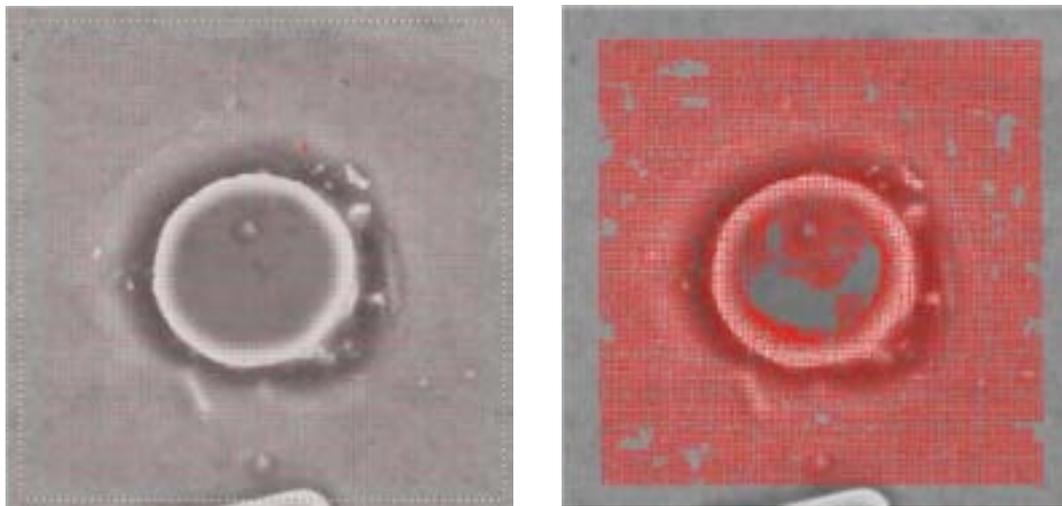


Figure III.10 : Matrices des 10.000 points de référence sélectionnés et des points homologues calculés sur les deux images acquises au MEB de la fibre et de sa cavité de corrosion.

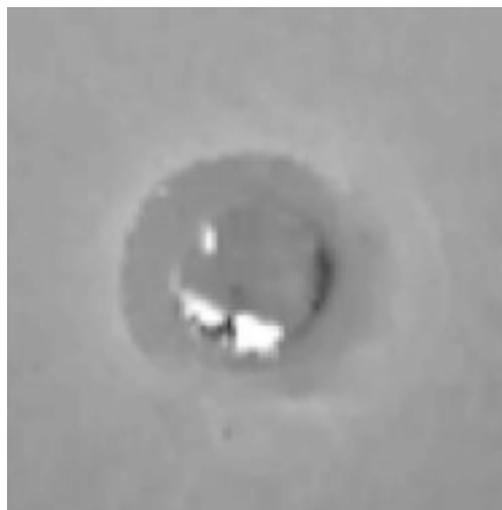


Figure III.11 : Résultat du calcul en niveaux de gris texturé.

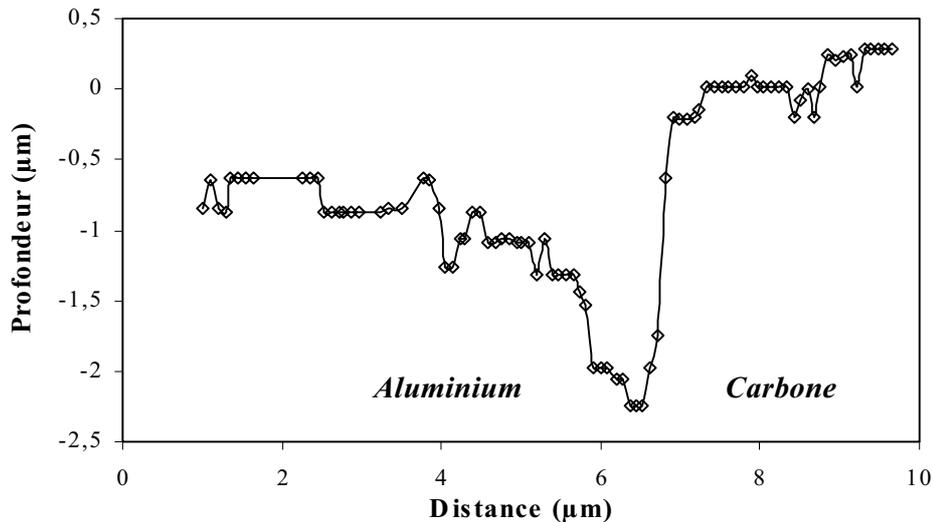


Figure III.12 : Profil en ligne de la cavité, reconstruit à partir de 100 points

b) Topographie numérique

Le traitement des images en trois dimensions nécessite ensuite un logiciel de topographie, pouvant analyser les états de surface en terme de profondeur. Une image bidimensionnelle en niveaux de gris continus est nécessaire pour l'analyse métrologique, ainsi que l'amplitude maximale de cette échelle de couleur. Ces deux informations sont directement issues de la reconstruction en trois dimensions de la paire stéréoscopique par le logiciel Stéréovision. L'amplitude maximale en niveau de gris de l'image correspond à l'amplitude maximale de la côte z parmi les points de la matrice, dont le point homologue a été identifié.

Cette précision est utile car tous les points de la matrice choisie sur l'image de référence n'ont pas leurs homologues sur l'image de mesure. Cette limite de l'analyse numérique est essentiellement due, d'une part à la qualité des images acquises au microscope électronique à balayage et d'autre part à la nature même de la surface étudiée, en terme de complexité de rugosité. Les points non associés sur les images de la paire stéréoscopique se traduisent par des erreurs topographiques sur l'image en trois dimensions, le plus souvent des pics de côtes très élevées par rapport au reste de la surface. Ces erreurs de reconstruction tridimensionnelle induisent une échelle de niveaux de gris d'amplitude très grande par rapport à celle de l'image en deux dimensions.

Ces défauts sont cependant supprimés par le logiciel de métrologie en comparant l'état de surface de l'image 3D à l'image 2D acquise au microscope électronique à balayage. Chaque pic ou creux existant doit se traduire par une variation de niveau de gris sur une image M.E.B.. Chaque pic ou creux n'existant donc pas réellement est facilement identifiable sur l'image tridimensionnelle ; sa côte finale est ensuite recalculée par interpolation du voisinage, de manière à lisser localement la surface sélectionnée manuellement.

La rugosité de la surface réaliste ainsi obtenue peut être quantifiée par différents calculs tels que les mesures de volume d'un creux ou d'une bosse, de sa profondeur, de son aire, ou bien des mesures de distances et de dénivelés entre deux points.

Ces différentes étapes de l'analyse métrologique sont présentées à la figure III.13.

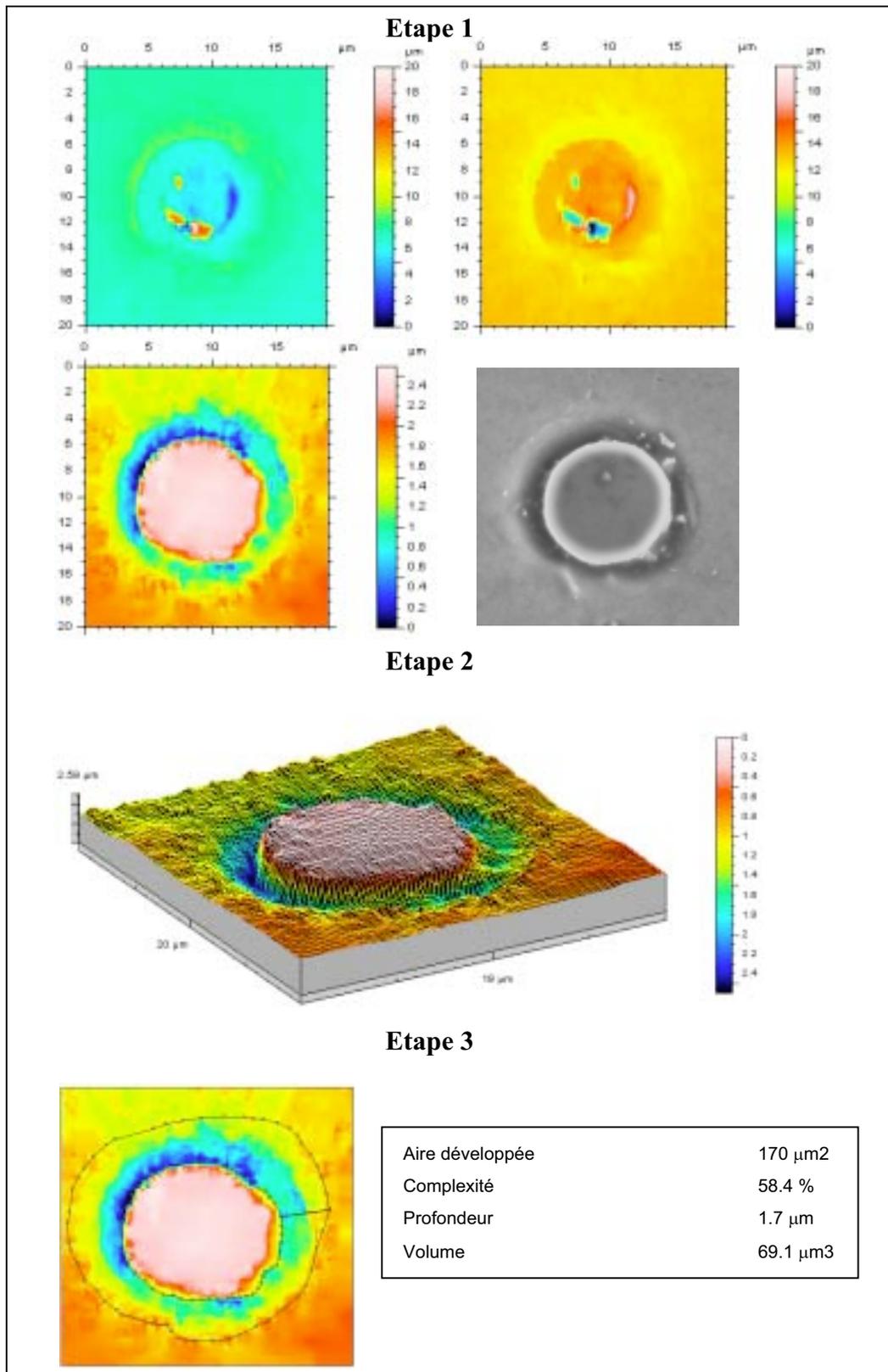


Figure III.13 : Les différentes étapes de l'analyse métrologique.

Etape 1 – Effacement des défauts de surface : le résultat de l'opération est comparé à l'image MEB.

Etape 2 – Reconstruction en trois dimensions de l'image.

Etape 3 – Calcul du volume, de la surface et de la profondeur de la cavité.

La reconstruction en trois dimensions de la cavité permet de constater qu’après plusieurs heures d’immersion, la corrosion se propage le long de l’interface fibre/matrice et non plus perpendiculairement à la fibre. Ces constats expérimentaux sont associés à la proposition de mécanisme de la piqûration des alliages d’aluminium de Reboul [1997] pour schématiser le processus de corrosion galvanique à l’interface carbone/aluminium (figure III.14).

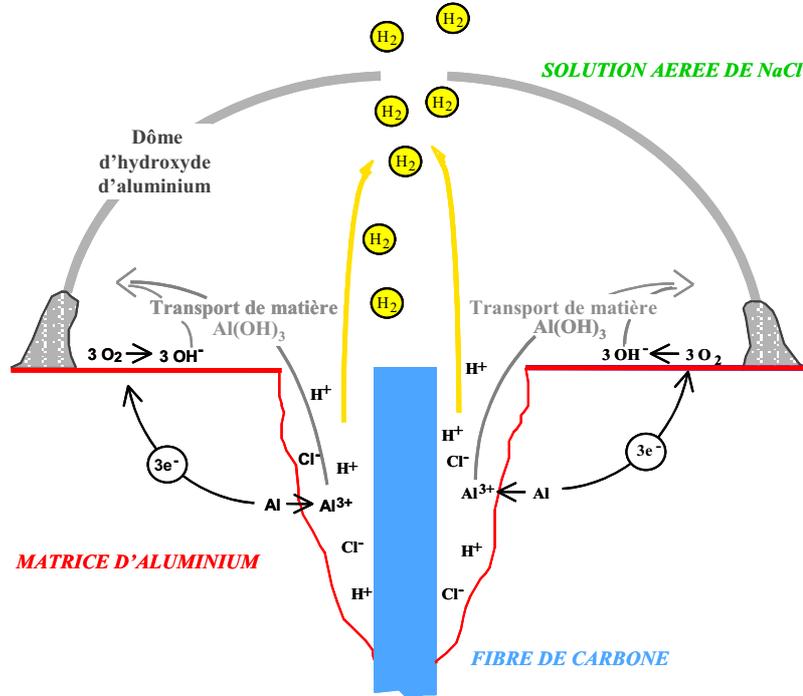


Figure III.14 : Proposition de mécanisme de la corrosion galvanique à l’interface C/Al.

Les mesures de volume ΔV et de surface S_A de la cavité permettent d’accéder, par application de la loi de Faraday (I.3), à la cinétique moyenne de corrosion localisée à l’interface fibre/matrice, c’est-à-dire i_{GALV} (III.1).

$$i_{GALV} = \frac{1}{S_A} \frac{npF \Delta V}{M \Delta t} \quad (III.1)$$

$$= 0,0536 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} = 536 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Cette valeur sera corrélée par la densité de courant calculée ci-dessous à $t=61 \text{ h}$.

III.1.2.2. Détermination de la loi $i_{GALV} = f(t)$

Cette loi est déduite de deux approximations, concernant l’application de la loi de Faraday (I.3) et la morphologie de la cavité de corrosion. Cette dernière est supposée évoluer en conservant une enveloppe identique au cours du temps, exception faite de la dissolution homogène due à la corrosion généralisée de l’aluminium. Les morphologies des cavités interfaciales, observées lors de divers essais de corrosion sur des matériaux composites carbone/aluminium, laissent supposer que la dissolution galvanique se propage selon une configuration conique (figure III.15). Il a également été observé, après reconstruction en trois dimensions de plusieurs cavités, que leur rayon apparent, c’est-à-dire en surface, et leur profondeur sont souvent égaux. Cette caractéristique est introduite dans le modèle de propagation de la corrosion à l’interface fibre/matrice (figure III.16).

Reboul, M., Warner, T.J., et al. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 471-496.

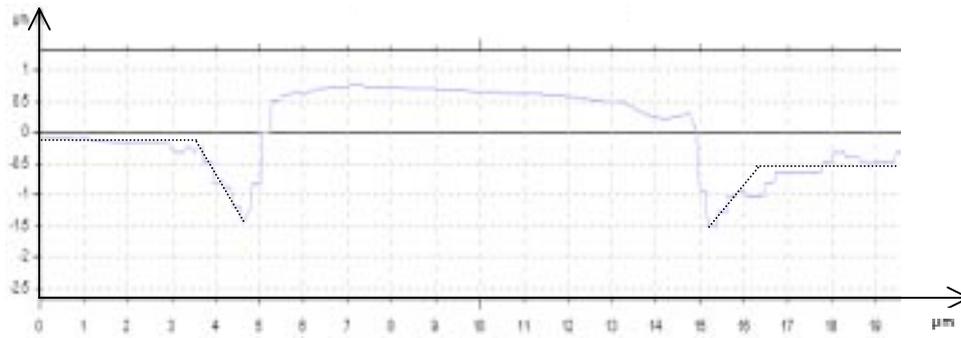


Figure III.15 : Profil de la cavité à l'interface fibre/matrice, issu de la figure III.13.

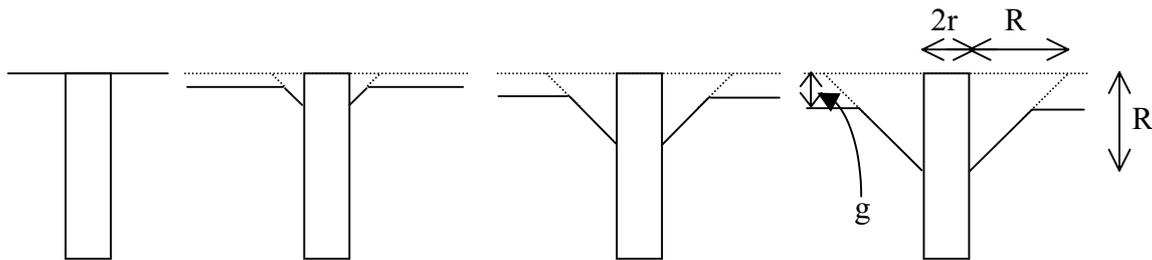


Figure III.16 : Propagation de la cavité de corrosion à l'interface fibre/matrice. Modélisation conique, pour laquelle le rayon et la profondeur de la cavité sont égaux. Prise en compte de la corrosion généralisée (dissolution uniforme de hauteur g).

Cette modélisation permet d'intégrer le fait que la corrosion se propage d'abord perpendiculairement à la fibre puis le long de l'interface fibre/matrice (figure III.16).

De cette représentation de la propagation de la corrosion peuvent être déduits le volume V et la surface S_A de la cavité en fonction de son rayon R . Cette hypothèse est confirmée dans le cas où aucun élément d'alliage n'est cristallisé autour de la fibre et si cette dernière est en section transversale.

La cavité est représentée en projection dans le plan xOz (figure III.17), puisqu'elle est de révolution autour de l'axe Oz .

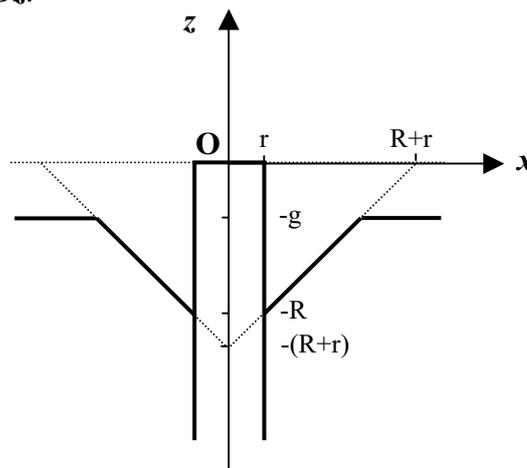


Figure III.17 : Projection dans le plan xOz de la cavité de corrosion à l'interface fibre/matrice

L'équation cartésienne (III.2) de la droite représentant la paroi droite de la cavité est déduite de ce schéma :

$$f(z) = x = z + (R+r) \quad (\text{III.2})$$

Le volume de la cavité (III.3) est défini comme le volume du cône entre $-R$ et $-g$, auquel il faut ôter le volume de la fibre entre $-R$ et $-g$. La surface anodique (III.4) est également calculée entre $-R$ et $-g$, par intégration suivant z .

$$V = \int_{-R}^{-g} dV = \int_{-R}^{-g} \pi x^2 dz - \pi r^2(R-g) \quad \text{soit } V = \frac{\pi}{3}(R-g)^2(R+3r-g) \quad (\text{III.3})$$

$$S_A = 2\pi \int_{-R}^{-g} f(z) \sqrt{1+[f'(z)]^2} dz = \pi\sqrt{2}(R-g)(R+2r-g) \quad (\text{III.4})$$

Les calculs du volume et de la surface anodique nécessitent la connaissance de la hauteur G de corrosion généralisée. D'après les informations issues de la littérature sur la corrosion généralisée des alliages d'aluminium [Vargel, 1999], nous supposons pour la suite des calculs que cette hauteur G évolue linéairement par rapport au temps. Ainsi dans l'expression de $\frac{dV}{dt}$, apparaissant dans l'expression de la densité de courant, le facteur $\frac{dG}{dt}$ est considéré comme une constante, égale au rapport de la hauteur finale de corrosion généralisée sur la durée totale de l'essai, soit $\frac{g}{\Delta t}$. Ce paramètre, qui ne peut être évalué par des observations de vidéomicroscopie *in situ*, est calculé après essai par reconstruction en trois dimensions de la cavité de corrosion (cf ci-dessus) et vaut $g = 0,8 \mu\text{m}$.

A ce stade de développement du modèle, sa validité peut être évaluée en comparant le volume d'aluminium dissout à l'interface fibre/matrice, après 61 heures d'immersion, au volume calculé de la cavité d'après l'équation (III.3). Après essai, le rayon R de la cavité interfaciale est égal à $3,12 \mu\text{m}$ (figure III.7). Le volume calculé est donc de $73,4 \mu\text{m}^3$. L'analyse topographique indique un volume réel de cavité de $69,1 \mu\text{m}^3$ (figure III.13), soit une erreur relative de 6 %. Cette représentation de la propagation de la corrosion galvanique paraît donc acceptable.

La densité de courant galvanique est représentative de la cinétique de corrosion galvanique puisqu'elle est fonction du volume de métal dissout à l'interface fibre/matrice. Afin de donner un aspect prédictif à l'étude, il apparaît nécessaire de l'exprimer en fonction du temps, ceci d'après la loi de Faraday ramenée à la surface anodique (III.1) :

$$i_{\text{GALV}} = \frac{1}{S_A} \frac{n\rho F}{M} \frac{dV}{dt} \quad (\text{III.1})$$

avec
$$\frac{dV}{dt} = \pi \left(\frac{dR}{dt} + \frac{g}{\Delta t} \right) (R-g)(R+2r-g) \quad (\text{III.5})$$

soit
$$i_{\text{GALV}} = \frac{nF\rho}{M} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{g}{\Delta t} + \frac{nF\rho}{M} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{dR}{dt} \quad (\text{III.6})$$

La connaissance de l'évolution du rayon de la cavité au cours du temps est accessible à partir des images acquises avec le vidéomicroscope *in situ*, durant les essais de corrosion, sur lesquelles le rayon de la cavité est mesurable (figure III.6). Le tableau III.1 récapitule les valeurs de R mesurées à chaque temps. La propagation d'une cavité est une loi de puissance du temps (III.7) [Olive, 1997] :

$$R = kt^\alpha \quad (\text{III.7})$$

Vargel, C., (1999). Corrosion de l'aluminium, Ed. Dunod.

Olive, J. M., Cabrol, S. et al. (1997). International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, 12-15 may, Elzenveld, Antwerp, Belgium, 280-284.

En traçant $\ln R$ en fonction de $\ln t$, les coefficients k et α sont calculés (figure III.18).

Temps t (h)	10^{-4}	0,2	3	6	10	17	22	25	36	46	61
Rayon R (μm)	0,01	0,284	0,568	0,852	1,136	1,562	1,846	1,988	2,414	2,698	3,124

Tableau III.1 : Rayon mesuré de la cavité en fonction du temps.

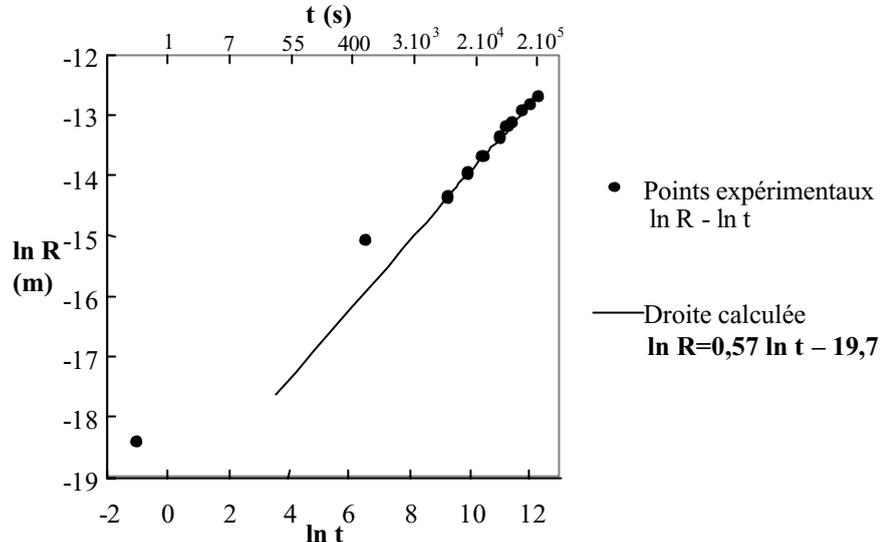


Figure III.18 : Evolutions expérimentale et théorique du rayon de la cavité en fonction du temps

Les deux premiers points expérimentaux ne peuvent être interpolés par la droite calculée car ils représentent l'étape d'amorçage de la corrosion, qui ne s'effectue pas selon le même mode que la propagation (cf III.1.1.). Cette exploitation graphique permet en revanche de déduire que, dès la troisième heure de corrosion ($t = 10^4$ s.), le rayon de la cavité évolue au cours du temps, d'après la loi (III.8):

$$R = 2,9 \cdot 10^{-9} \cdot t^{0,57} \quad \text{(III.8)}$$

soit
$$\frac{dR}{dt} = 1,7 \cdot 10^{-9} t^{-0,43} \quad \text{(III.9)}$$

soit, d'après (III.6)
$$i_{\text{GALV}} = \frac{n\rho F}{M\sqrt{2}} \frac{g}{\Delta t} + 1,7 \cdot 10^{-9} \frac{n\rho F}{M\sqrt{2}} t^{-0,43} \quad \text{(III.10)}$$

soit
$$i_{\text{GALV}} = 0,075 \cdot 10^{-6} + 34 \cdot 10^{-9} t^{-0,43} \quad \text{(III.11)}$$

La densité de corrosion galvanique est ainsi exprimée en fonction du temps.

Pour valider le calcul final, i_{GALV} à 61 heures est comparé à la valeur issue de l'expérience, par analyse topographique. La valeur théorique est de $0,075 \cdot 10^{-6} \text{ A.m}^{-2}$, soit une erreur relative de 30 % par rapport à la valeur expérimentale de $0,054 \cdot 10^{-6} \text{ A.m}^{-2}$. Cet écart est dû principalement à la mesure expérimentale de la surface anodique.

L'approche expérimentale de la corrosion galvanique, présentée dans ce chapitre, apporte des informations quantitatives locales sur des processus électrochimiques étudiés généralement à l'échelle macroscopique du matériau. La densité moyenne de courant de corrosion galvanique est déterminée après une analyse topographique de l'interface fibre/matrice.

L'accès à la morphologie des cavités de corrosion créées est à l'origine du développement d'un modèle semi-empirique de propagation de la corrosion interfaciale. La détermination de la loi d'évolution de la densité de courant galvanique en fonction du temps apporte un aspect prédictif à cette étude.

III.2. MODELISATION DE LA DISSOLUTION ANODIQUE A L'INTERFACE FIBRE/MATRICE

La modélisation numérique proposée de la corrosion galvanique résulte d'un algorithme développé par Buaille [Buaille, 1997a]. Cette simulation par éléments frontières intègre les modifications de la morphologie de l'interface fibre/matrice au cours de l'immersion du matériau composite. Elle donne alors accès à l'évolution des profils de dissolution anodique, ainsi qu'aux distributions de courant et de potentiel à la surface de l'assemblage anode/cathode.

Le premier paragraphe rappelle les différentes méthodes de modélisation de la corrosion galvanique en justifiant le choix des éléments frontières. La détermination des paramètres expérimentaux du modèle de Buaille fait l'objet des deuxième et troisième paragraphes. Enfin, un exemple de calcul sur un assemblage carbone/aluminium est proposé dans le dernier paragraphe.

III.2.1. L'ANALYSE DE LA CORROSION GALVANIQUE : UNE BREVE REVUE DES METHODES.

La littérature décrivant les distributions de potentiel et de courant de corrosion galvanique, calculées dans des cellules électrochimiques, est très abondante. Ces études théoriques sont basées sur la résolution de l'équation de Laplace (III.12)

$$\nabla^2 E = 0 \quad (\text{III.12})$$

et permettent d'estimer les cinétiques de corrosion localisée à l'interface entre deux matériaux. Cette résolution analytique ou numérique impose cependant trois conditions préalables, qui peuvent être obtenues en laboratoire, mais rarement dans les cas de corrosion réels :

- (1) l'électrolyte est homogène : la concentration des espèces ne varie pas ;
- (2) l'électroneutralité est respectée au sein de la solution ;
- (3) il n'y a pas d'accumulations d'ions.

Les solutions analytiques de cette équation ne sont établies que pour des électrodes coplanaires, linéaires et semi-infinies. Ceci implique une description linéaire des cinétiques électrochimiques des matériaux, qui aboutit à une approche qualitative du comportement en corrosion galvanique de l'assemblage. Les conditions aux limites sur les électrodes s'expriment donc de manière linéaire, en fonction du paramètre de Wagner L (III.13) :

$$L = \sigma \frac{\partial E}{\partial i} \quad (\text{III.13})$$

où $\frac{\partial E}{\partial i}$ est l'inverse de la pente de la courbe de polarisation $i=f(E)$ et représente la résistance de polarisation du matériau ; σ est la conductivité de l'électrolyte.

Cette longueur, caractéristique du couplage entre les zones anodique et cathodique du système, exprime les limites de la seule connaissance des paramètres de polarisation électrochimique pour décrire la cinétique réelle de corrosion à l'interface. Il faut en effet prendre en compte l'aspect dimensionnel de la cellule et plus précisément la zone d'influence du flux de courant sur l'électrode mixte [Oltra, 1990]. Une solution analytique de l'équation de Laplace n'est possible que si le paramètre de Wagner est identique pour l'anode et la cathode [Waber, 1955]. La valeur de L détermine en effet le comportement de la cellule

Buaille, P. (1997a). Thèse, Université de Bourgogne.

Oltra, R., Keddou, M. (1990). Les Aciers Inoxydables, 217-254, Les Editions de la Physique, Les Ulis, France.

Waber, J.T., Rosenbluth, M. (1955). J. Electrochem. Soc., 102, 344.

galvanique : une faible valeur implique par exemple que le flux de courant ne sera pas uniforme en surface de l'électrode.

Malgré ces restrictions géométrique et électrochimique, les méthodes analytiques ont permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres de la cellule électrochimiques sur les distributions de potentiel et de courant : la polarisation et les tailles des électrodes, le rapport de surfaces cathodique/anodique et l'épaisseur d'électrolyte [Bucaille, 1997a]. Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi [McCafferty, 1976 ; McCafferty, 1977] :

- ✓ l'interface entre l'anode et la cathode est le siège de l'activité la plus forte,
- ✓ la variation de l'épaisseur d'électrolyte influe sur la distribution de potentiel,
- ✓ la taille relative des électrodes et de l'épaisseur d'électrolyte impose un contrôle de la corrosion, soit par la polarisation des matériaux (L faible), soit par la chute ohmique en solution (L élevé).

Les solutions analytiques ne concernent finalement que des systèmes simples ou avec des conditions aux limites strictes. Les hypothèses simplificatrices, permettant d'établir les modèles de résolution de l'équation de Laplace (III.12), induisent des erreurs importantes entre les valeurs théoriques issues du calcul et les courants de couplage mesurés expérimentalement. La prévision quantitative des distributions de potentiel et de courant implique une description non-linéaire des cinétiques électrochimiques des matériaux (du type Butler-Volmer (I.4)) et nécessite une résolution numérique de l'équation de Laplace, afin de se rapprocher de cas de corrosion réels et plus complexes.

Les solutions numériques de cette équation sont obtenues pour des géométries complexes non coplanaires d'électrode et pour des descriptions non-linéaires de la polarisation des matériaux. La modélisation retenue dans la majorité des études est la loi de Butler-Volmer (I.4), en l'absence de limite par le transfert de masse dans l'électrolyte :

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_C) n F}{RT} \eta} \right] \quad (\text{I.4})$$

où i est la densité de courant ; i_0 , la densité de courant d'échange ; α_A et α_B , les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique et η , la surtension à l'électrode ($E - E_{\text{CORR}}$).

N.B. : le courant d'échange i_0 est l'activité faradique lorsque le courant global est nul (à l'équilibre) ; il est égal en valeur absolue aux composantes anodique et cathodique du courant, qui s'équilibrent pour que le courant résultant soit nul.

Cette relation est une bonne approximation de la loi générale reliant le courant et le potentiel de corrosion, tant que la solution est agitée. Son utilisation permet d'introduire, dans le modèle numérique de résolution de l'équation de Laplace, les coefficients de Tafel expérimentaux issus de l'exploitation des courbes de polarisation des matériaux. En effet, pour des surtensions élevées, cette relation est simplifiée pour donner l'équation de Tafel (III.14). Ce modèle sera appliqué pour simuler la corrosion galvanique à l'interface fibre/matrice d'un composite carbone/aluminium.

Bucaille, P. (1997a). Thèse, Université de Bourgogne.

McCafferty, E. (1976). Corrosion Science, 16, 183.

McCafferty, E. (1977). J. Electrochem. Soc., 124, 1869.

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta \quad (\text{III.14})$$

où β est le coefficient de Tafel associé à la polarisation appliquée (anodique ou cathodique).

Trois méthodes sont généralement appliquées pour résoudre numériquement l'équation de Laplace :

- la méthode des différences finies,
- la méthode des éléments finis,
- la méthode des éléments frontières.

Leur différence fondamentale se situe dans le mode de discrétisation de la cellule : les deux premières discrétisent tout le domaine ainsi que sa frontière, tandis que la dernière discrétise uniquement la surface externe du domaine (figure III.23). Le choix de la méthode numérique, la plus adaptée à la résolution de l'équation de Laplace pour une cellule de corrosion, s'appuie surtout sur les conditions aux limites qu'elles imposent.

Les premières études numériques concernaient les problèmes d'électrotechnique, d'électrodéposition ou de polissage par voie électrochimique. La bonne corrélation entre les résultats théoriques et l'expérience résulte de l'utilisation des paramètres expérimentaux issus des courbes de polarisation, comme données initiales des modèles.

L'existence de défauts de dorures sur un substrat métallique [Smyrl, 1976] ou encore le couplage galvanique entre le zinc et le cuivre [Doig, 1979] ont été décrits par les distributions de potentiel calculées par la méthode de différences finies. Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre, mais, du fait du maillage régulier qu'elle impose, elle ne permet pas de décrire les frontières irrégulières ou courbes

La méthode des éléments finis s'affranchit de cette contrainte, en permettant un maillage fin dans les zones de forte activité. Les conditions optimales d'électropolissage d'anodes de cuivre ont été ainsi déterminées, en variant la géométrie de la cellule ou la polarisation de l'électrode. La protection cathodique des réservoirs de bateau a été améliorée, en déterminant les emplacements idéaux des anodes sacrificielles, par interprétation des distributions de potentiels et de courant calculées par cette méthode. L'influence d'un disque de graphite au milieu d'anneaux de cuivre a également été modélisée, pour étudier les distributions de flux de courant en surface et les systèmes de protection cathodique [Fu, 1982]. Cependant, l'inconvénient majeur de la méthode des éléments finis réside dans sa difficulté technique à représenter un domaine infini (océan, terre).

La méthode des éléments frontières, ou B.E.M. (Boundary Element Method), s'affranchit de cet inconvénient : cette méthode, largement décrite par Brebbia dans la littérature [Brebbia, 1978], présente tous les avantages de la méthode des éléments finis, mais permet en plus de résoudre l'équation de Laplace pour des milieux infinis tels que les océans et pour des structures de type coques de bateau ou pipeline. La modélisation de géométries tridimensionnelles est également accessible par cette méthode : les distributions de potentiel et de courant, calculées par la méthode des éléments frontières, sur un assemblage de fonte et d'acier inoxydable, ont été validées par des mesures expérimentales avec une micro-électrode

Brebbia, C.A. (1978). *The Boundary Element Method for Engineers*, Pentech Press, London.

Doig, P. and P. E. J. Flewitt (1979). *J. Electrochem. Soc.* 126, 12, 2057-2063.

Fu, J. W. (1982). *Corrosion* 38, 5, 295-296.

Smyrl, W.H., Newman, J. (1976). *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1423.

à pointe capillaire [Aoki, 1988]. Des mesures électrochimiques expérimentales de densité de courant sur toute la surface d'une structure en acier inoxydable couplé à de l'acier au carbone ont été corrélées par des calculs théoriques avec la méthode des éléments frontières [Bardal, 1984] : l'importance de l'intégration des courbes de polarisation expérimentales au modèle a ainsi été démontrée, par évaluation des distributions de courant sur la surface. La méthode des éléments frontières permet également de développer des algorithmes pour une analyse inverse de la corrosion galvanique : les distributions de potentiel et de courant d'un assemblage anode/cathode ont ainsi été déterminées à partir de mesures de potentiel dans la solution [Kishimoto, 1989] et validées en comparant les résultats à ceux obtenus avec un modèle analytique et avec une méthode de différences finies.

Les profils de dissolution anodique d'un assemblage d'aluminium pur et d'alliage d'aluminium 2024 (cuivre) ont été obtenus par cette méthode ainsi que les distributions de potentiel et de courant [Bucaille, 1997b] ; ce mode de propagation théorique de la corrosion galvanique à l'interface entre les deux matériaux a permis de valider l'évolution des profils de dissolution de l'aluminium pur, sur un même assemblage, mesurés par profilométrie laser [Bucaille, 1995]. La précision et la validité du modèle développé par Bucaille ont été évaluées en comparant avec succès les distributions obtenues à celles issues d'une méthode de résolution analytique et d'une méthode des éléments finis [Morris, 1989].

L'évolution des profils de dissolution anodique à l'interface carbone/aluminium d'un matériau composite sera évaluée avec le modèle de Bucaille, afin d'en déduire un mode de propagation de la corrosion galvanique. Ce modèle s'appuie sur un algorithme par déplacement de contour, déjà mis en œuvre en électrochimie industrielle (électropolissage, micro-gravure,...). Cette simulation présente l'avantage d'intégrer, à chaque étape du calcul, l'évolution du profil de dissolution du métal liée aux variations des distributions de potentiel et de courant dans la cellule. Ce modèle présente aussi l'avantage de pouvoir moduler la géométrie de la cellule de corrosion (taille des électrodes et épaisseur d'électrolyte).

La résolution de l'équation de Laplace (III.12) à chaque étape du temps dépend des conditions aux limites aux frontières du système et sur l'anode et la cathode. Une cinétique d'électrode non-linéaire du type Butler-Volmer (I.4) est choisie pour extraire des courbes expérimentales de polarisation des matériaux les paramètres initiaux du modèle ; cette formulation de la loi i - E permet d'atteindre une précision suffisante dans la résolution de l'équation de Laplace, en rendant compte des phénomènes réels des processus de corrosion, tout en s'affranchissant du transfert de masse dans la solution (contrôle par activation). D'autres paramètres expérimentaux sont introduits initialement dans l'algorithme, traduisant les propriétés intrinsèques des matériaux ou de l'électrolyte : le potentiel de corrosion E_{CORR} et le courant d'échange i_0 des constituants, le potentiel de corrosion du matériau composite et la conductivité σ de l'électrolyte.

Aoki, S., Kishimoto, K., et al. (1988). Corrosion, 44, 926.

Bardal, E., R. Johnsen, et al. (1984). Corrosion 40(12): 628-633.

Bucaille, P., Oltra, R. et al. (1995). Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, 9, 1075-1081.

Bucaille, P., Oltra, R. et al. (1997b). Materials Science Forum, 242, 207-212.

Doig, P. and P. E. J. Flewitt (1979). J. Electrochem. Soc 126(12): 2057-2063.

Kishimoto, K. Miyasaka, H., et al. (1989). JSME International Journal, 32, 256.

Morris, R., Smyrl, W. (1989). J. Electrochem. Soc., 123, 1423.

III.2.2. CINETIQUES DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES

La connaissance de la relation entre le potentiel et le courant de chaque constituant du matériau composite, et donc des coefficients de Tafel de cette loi, est l'étape préliminaire à la modélisation. Les courbes de polarisation sont tracées en utilisant la technique de l'électrode tournante (chapitre II). L'utilisation de l'approximation de Butler-Volmer implique en effet de s'affranchir du transfert de charge, de la diffusion des espèces ou encore de la chute ohmique dans la solution. Elle s'applique donc aux systèmes vigoureusement agités ou pour des surtensions faibles [Bard, 1983]. Cette forme simplifiée de la loi i - E repose également sur l'hypothèse de l'existence d'un seul processus anodique et cathodique [Mansfeld, 1973], approximation que nous ferons dans le cas du couplage carbone/aluminium impliquant les deux couples rédox Al^{3+}/Al et O_2/OH^- , en milieu chloruré et aéré.

Les paramètres cinétiques sont déduits des courbes de polarisation en considérant un comportement de Tafel des matériaux, qui est le domaine d'application de la loi de Butler-Volmer.

Toutefois, lorsque la surtension appliquée au matériau est élevée, la cinétique de corrosion est gouvernée par la diffusion des espèces à l'électrode. Les paramètres de Tafel seront donc déterminés suffisamment loin du point de fonctionnement (E_{CORR}), pour rester dans l'approximation de Butler-Volmer, mais pour des faibles surtensions pour éviter un contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques (figure III.19). Pour considérer que le système rédox répond aux conditions de l'approximation de Tafel, les courbes de polarisation des matériaux doivent présenter une partie linéaire sur au moins 100 mV [Bard, 1983]. La simulation permet de tracer la droite juste selon l'allure de la courbe i - E obtenue, par des programmes d'ajustement des paramètres. Cette méthode d'analyse des courbes de polarisation ne sera pas utilisée dans cette étude, pour des raisons techniques; les droites de Tafel anodique et cathodique seront choisies manuellement, de manière identique pour chaque courbe.

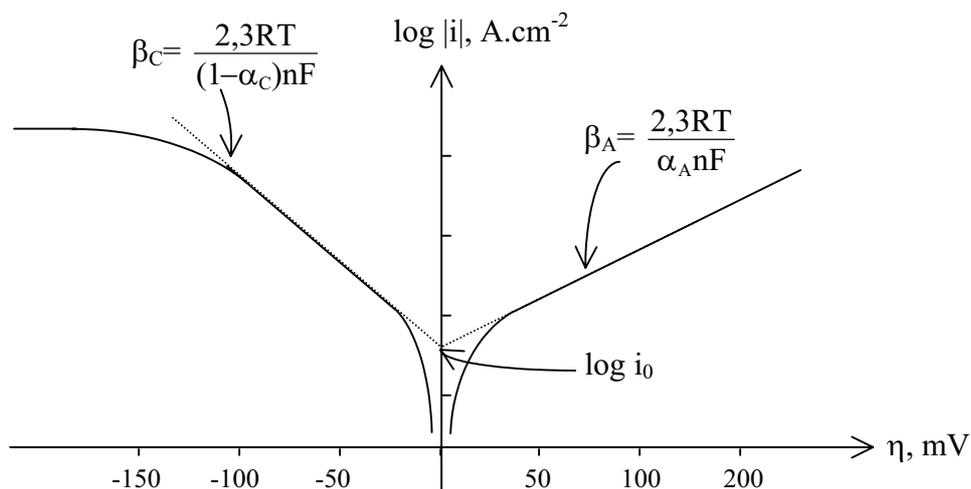


Figure III.19 : Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation $\log i - E$ dans le cas d'un contrôle mixte activation-diffusion [Bard, 1983].

β_C et β_A sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange.

La procédure expérimentale appliquée pour le tracé des courbes de polarisation permet d'éviter que le transport de matière soit un facteur limitant du courant.

Les barreaux d'aluminium pur et de graphite, de 5 mm de diamètre, sont gainés afin de n'exposer à l'électrolyte que la section circulaire des matériaux. La procédure de polissage est appliquée scrupuleusement, pour garantir un état de surface final identique pour les deux matériaux. La vitesse de l'électrode est fixée à 500 tr.mn^{-1} pour tous les essais, permettant d'imposer une agitation similaire de l'électrolyte dans chaque cas et une double couche de diffusion des espèces identique.

Les deux branches de la courbe de polarisation d'un matériau sont tracées séparément pour éviter, par exemple, l'influence d'une pré-polarisation anodique sur le comportement cathodique du métal [Bucaille, 1997a]. La première étape consiste à déterminer le potentiel de corrosion du matériau, qui se stabilise après une centaine d'heures d'immersion. Une polarisation est ensuite appliquée et la réponse en courant mesurée (mode potentiostatique). A la fin de l'essai, le matériau est repoli et la procédure reprise à l'étape 1 pour tracer l'autre branche de la courbe de polarisation. Les deux branches de la courbe sont ensuite réunies sur le même diagramme $\log i - E$.

III.2.2.1. Le carbone graphite

Les fibres de carbone K139 de Dialead sont très graphitées, mais cette forme de graphite n'est pas disponible sous forme de barreau. Le choix s'est donc porté sur du graphite ultra pur pré-usiné (Goodfellow). Le carbone est le siège de réactions cathodiques de réduction des espèces dissoutes dans l'électrolyte, à savoir le dioxygène et les protons. En polarisation anodique, la réaction dominante de dégradation est la formation de CO_2 [Hihara, 1989]. La figure III.20 représente la courbe de polarisation de ce matériau.

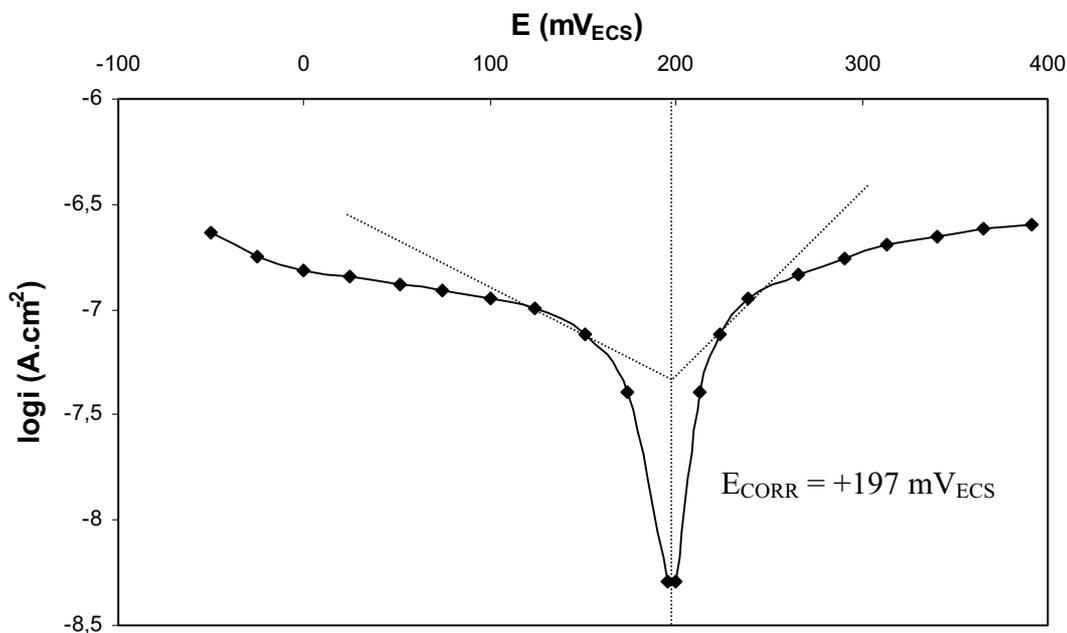


Figure III.20 : Courbe de polarisation du **graphite** tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

$$E_{\text{CORR}} = +197 \text{ mV}_{\text{ECS}}, \beta_{\text{C}} = 4,9 \text{ V}^{-1}, \beta_{\text{A}} = 9,7 \text{ V}^{-1}, i_0 = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}.$$

Bucaille, P. (1997a). Thèse, Université de Bourgogne.

Hihara, L.H. (1989). Thèse, MIT.

III.2.2.2. L'aluminium pur

L'aluminium pur (1099) d'E.A.D.S. est fourni par Péchiney. Le barreau a été usiné à l'eau à partir d'un morceau de lingot. L'aluminium s'oxyde en ion aluminure pour des surtensions positives. En polarisation cathodique, il est le siège de la réduction du dioxygène et des protons dissous dans l'électrolyte. La figure III.21 représente la courbe de polarisation de ce matériau.

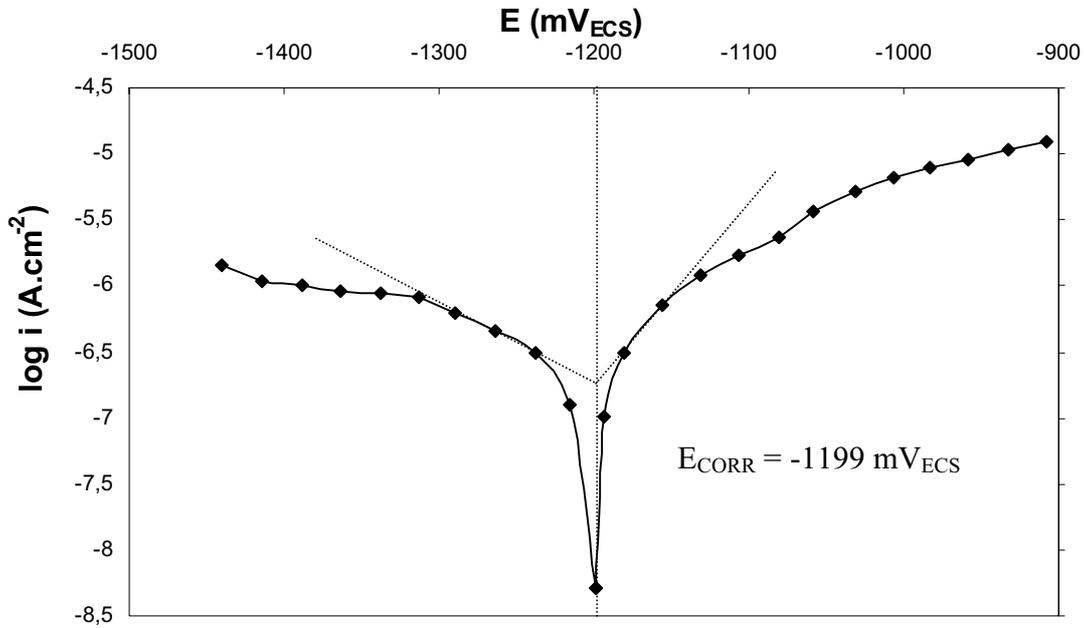


Figure III.21 : Courbe de polarisation de l'**aluminium pur** tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.
 $E_{CORR} = -1199 \text{ mV}_{ECS}$, $\beta_C = 6,4 \text{ V}^{-1}$, $\beta_A = 13,4 \text{ V}^{-1}$, $i_0 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$.

III.2.2.3. Le matériau composite carbone / aluminium

Le modèle développé par Bucaille nécessite d'introduire le potentiel de corrosion de l'assemblage comme condition initiale. Cette valeur de potentiel est en fait une estimation de la valeur finale du potentiel en chaque point du système. A chaque itération du programme, cette valeur est corrigée jusqu'à obtenir une distribution satisfaisante du potentiel dans la cellule. Le choix du potentiel de corrosion du système comme valeur initiale se fonde sur le fait que la distribution finale de potentiel à la surface de l'électrode sera proche de cette valeur, notamment à l'interface entre les deux matériaux. Ce choix permettra ainsi de réduire le nombre d'itération afin d'obtenir la valeur juste du potentiel en chaque nœud du système.

La mesure du potentiel de corrosion du matériau composite s'effectue dans des conditions similaires au tracé des courbes de polarisation des constituants pris séparément. Un barreau de 5 mm de diamètre est usiné dans une pièce composite en aluminium pur renforcé par 50% de fibres de carbone graphitées. La vitesse de rotation de l'électrode ainsi que la température, l'aération et la nature de l'électrolyte sont identiques aux précédentes valeurs, à

savoir : 500 tr.min^{-1} et une solution à $0,5\text{M NaCl}$, aérée, à 26°C . Le potentiel de corrosion mesuré du système est $E_{\text{CORR}} = -1199 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Ces paramètres cinétiques des réactions électrochimiques (E_{CORR} , β_{C} , β_{A} , i_0) sont des conditions aux limites du modèle B.E.M. développée par Bucaille. D'autres paramètres relatifs à la cellule (maillage, taille) et à l'électrolyte (conductivité) sont également nécessaires et sont introduits au paragraphe suivant.

III.2.3. AUTRES PARAMETRES DU MODELE

III.2.3.1. Géométrie de la cellule et propriété de l'électrolyte

L'équation de Laplace est résolue dans une cellule de géométrie cartésienne (figure III.22). Au temps initial, l'électrode est linéaire, de longueur c ; elle se comporte anodiquement sur un segment de longueur a ($0 \leq x \leq a$), tandis que le reste de l'électrode ($a \leq x \leq c$) se comporte cathodiquement. La cellule a une longueur infinie selon la direction y . L'électrode est recouverte d'une couche d'électrolyte d'épaisseur h dans la direction z .

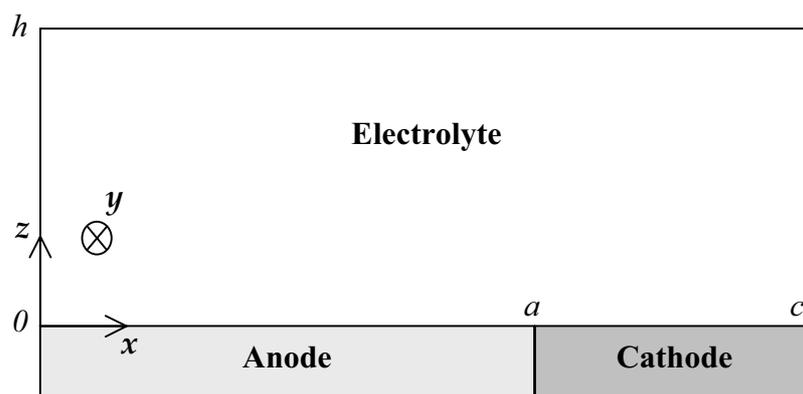


Figure III.22 : Géométrie de la cellule de corrosion pour la modélisation B.E.M.

La géométrie de la cellule est choisie en considérant des remarques théorique et expérimentale sur les matériaux et les processus de corrosion analysés sur des assemblages anode/cathode :

- ✓ le rapport des surfaces cathodique sur anodique est un des paramètres les plus importants en corrosion galvanique, puisqu'il conditionne la cinétique de la réaction [Mansfeld, 1971]. Un rapport faible induit un processus lent de corrosion. L'étude de la seule corrosion galvanique sur les matériaux composites carbone/aluminium impose de travailler sur une fibre isolée dans la matrice. Dans ce cas, la taille de la cathode (fibre) est largement inférieure à celle de l'anode (matrice). Pour schématiser ce constat, la longueur de l'anode est choisie égale à $0,75 \text{ cm}$ pour une longueur totale d'électrode de 1 cm .

- ✓ le comportement de la cellule électrochimique est conditionné par le rapport de sa taille critique sur le paramètre de Wagner [Oldfield, 1988]. Les longueurs caractéristiques du système contrôlent donc l'évolution de la corrosion de la cellule. L'épaisseur d'électrolyte, par exemple, est le facteur déterminant si elle est inférieure à la taille des électrodes. Pour s'en affranchir et conserver un contrôle des réactions par la polarisation des électrodes, l'épaisseur d'électrolyte est choisie égale à la taille de l'anode, soit 0,75 cm.

La conductivité σ de l'électrolyte est également un paramètre du modèle indispensable puisqu'elle intervient dans le calcul du gradient électrique pour les cinétiques du type Butler-Volmer et pour le calcul du profil de dissolution anodique. Une solution chlorurée, concentrée à 0,5M de NaCl, possède une conductivité de $0,042 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

III.2.3.2. Maillage de la cellule

Le maillage de la cellule est un paramètre important du calcul car il en conditionne la précision finale. De plus, cette simulation par déplacement de contour implique un remaillage du système à chaque étape de temps pour prévoir les profils de dissolution anodique. Le choix du pas de maillage mais aussi du degré d'affinage du maillage de la zone interfaciale anode/cathode nécessite donc une attention particulière. La jonction entre les deux matériaux de l'électrode est en effet la zone la plus active du système en terme de corrosion galvanique, avec des gradients de potentiels et une densité de courant les plus élevés de la cellule. Le modèle de Bucaille intègre donc un pas de maillage variable, afin de disposer d'un plus grand nombre de nœuds à la jonction anode/cathode (figure III.23). La précision du calcul est ainsi augmentée par rapport à l'utilisation d'un maillage régulier.

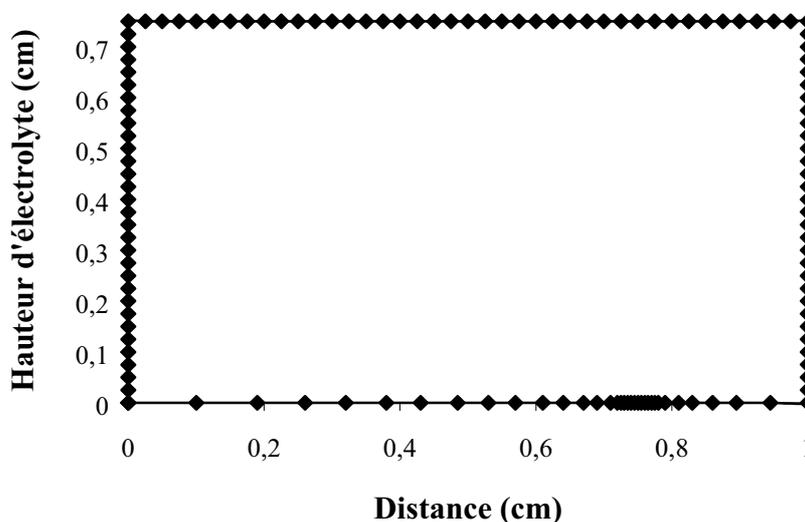


Figure III.23 : Schéma du maillage de la cellule avec resserrement des nœuds à la jonction anode/cathode [Bucaille, 1997a]

Bucaille, P. (1997a). Thèse, Université de Bourgogne.

Oldfield, J.W. (1988). Galvanic Corrosion, ASTM STP 978, Ed. H.P.Hack, 5-22.

III.2.4. EVOLUTION D'UN PROFIL DE DISSOLUTION A L'INTERFACE CARBONE/ALUMINIUM

Les paramètres du modèle ayant été définis précédemment, ce paragraphe présente les résultats du calcul effectué pour un assemblage carbone/aluminium, schématisant une interface fibre / matrice dans un matériau composite. Les distributions de potentiel et de courant ont été calculées pour 60 heures d'immersion (figures III.24 et III.25) et l'évolution du profil de dissolution de l'aluminium est obtenue en fonction du temps, avec un profil toutes les 10 heures (figure III.26).

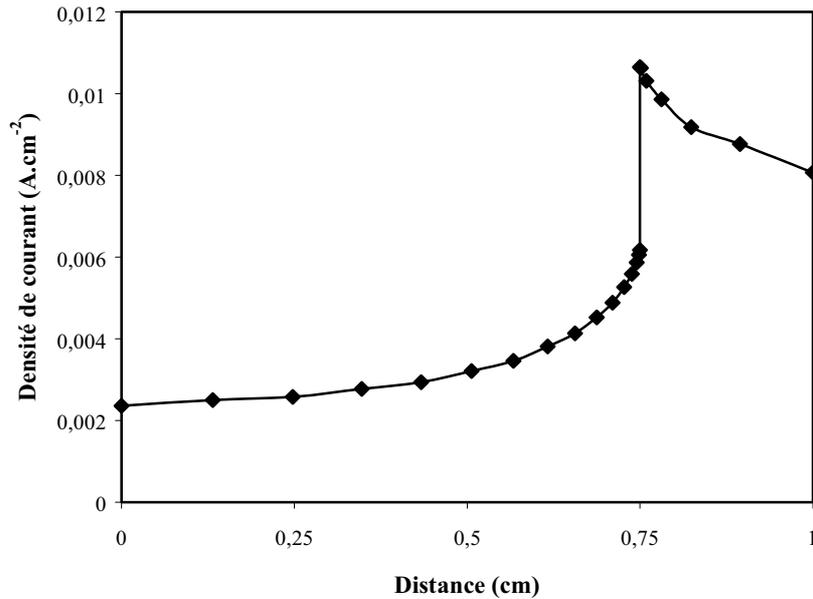


Figure III.24 : Simulation B.E.M. de la distribution de **courant** dans l'électrolyte au-dessus de l'électrode composite carbone/aluminium.

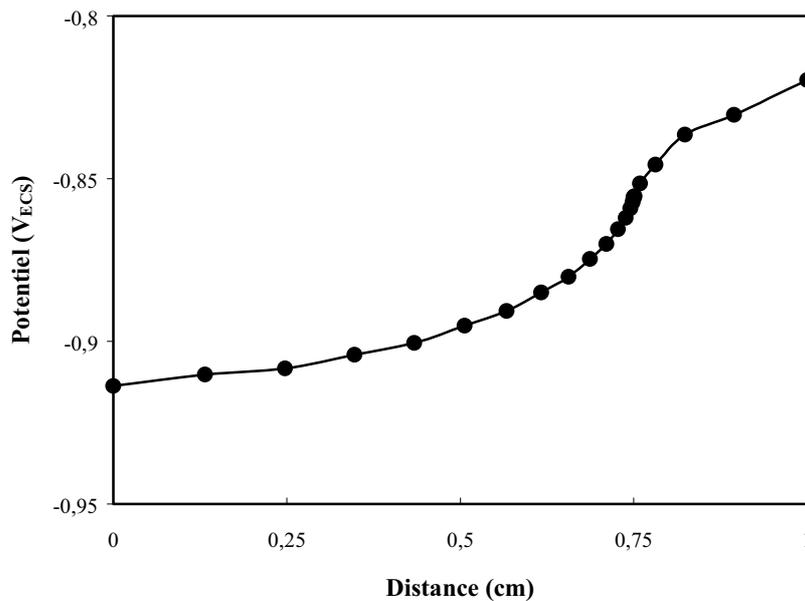


Figure III.25 : Simulation B.E.M. de la distribution de **potentiel** dans l'électrolyte au-dessus de l'électrode composite carbone/aluminium.

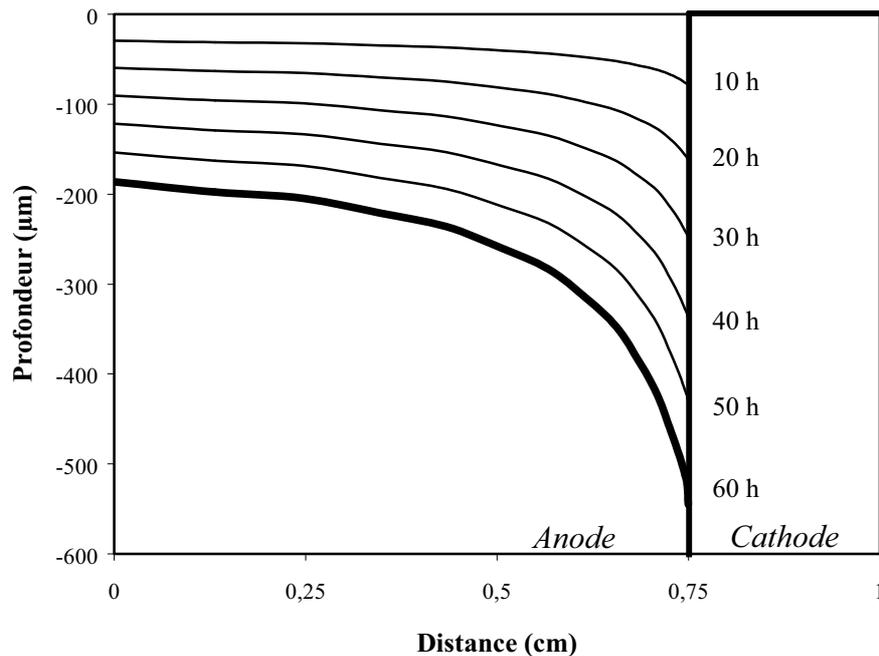


Figure III.26 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'aluminium en fonction du temps.

L'étude de ces trois graphes simulés amène à une remarque immédiate : les valeurs de densité de courant de corrosion galvanique et de profondeur de cavité interfaciale après 60 heures d'immersion diffèrent des valeurs expérimentales d'un facteur 300 environ (cf §III.1). Deux explications sont avancées pour justifier de ces différences notables.

Rappelons tout d'abord que les conditions aux limites sur les électrodes sont décrites sous la forme d'une loi courant-potential du type Butler-Volmer (I.4). De cette relation sont déduits les paramètres de Tafel anodique et cathodique pour les deux constituants, qui sont intégrés dans l'algorithme numérique comme conditions initiales. De ce fait, deux erreurs peuvent survenir :

- ✓ l'exploitation des courbes de polarisation afin d'en extraire les paramètres de Tafel peut être incorrecte. Le choix des droites de Tafel, et donc de leurs pentes β et du courant d'échange i_0 , est en effet manuel. De nombreuses droites peuvent être tracées, tangentes aux branches de polarisation, et les paramètres qui en sont déduits conduisent à des résultats de simulation très variables (jusqu'à deux ordres de grandeur pour le carbone).
- ✓ l'expression du courant en fonction du potentiel selon Butler et Volmer impose un contrôle des réactions électrochimiques par activation, sans effets du transport de matière. Or, certaines branches des courbes de polarisation (cathodique du carbone, par exemple) présentent un plateau caractéristique de la réduction de l'oxygène contrôlée par un processus diffusionnel. L'expression vraie de la loi i - E doit intégrer cette résistance de polarisation (paramètre de Wagner) ainsi que le courant de diffusion limite des espèces mises en jeu, pour appliquer des conditions aux limites mixtes de contrôle réactionnel par activation et par diffusion. La complexité de cette équation et la détermination des coefficients de la loi nécessaires au calcul imposent d'utiliser un programme d'ajustement des paramètres. Bucaille a développé un algorithme, basé sur des calculs préalables de

Devereux [Munn, 1991], mais, pour des raisons techniques, ce logiciel n'a pu être utilisé pour le paramétrage des courbes de polarisation présentées ci-dessus.

Si cette simulation à l'échelle locale de la corrosion galvanique ne donne pas d'informations quantitatives pour notre étude, comme pour celle de Buaille, elle est cependant une approche qualitative relativement intéressante.

En effet, l'allure des profils simulés de dissolution anodique est corroborée par les observations expérimentales (figure III.27), justifiant ainsi le mode de propagation de la corrosion proposé.

De plus, cette simulation peut être un outil comparatif de différents couples galvaniques céramique/métal, notamment pour le choix des interphases, si les paramètres cinétiques de Tafel sont déterminés selon la même procédure pour tous les matériaux, c'est-à-dire pour des surtensions faibles mais suffisamment loin du point de fonctionnement.

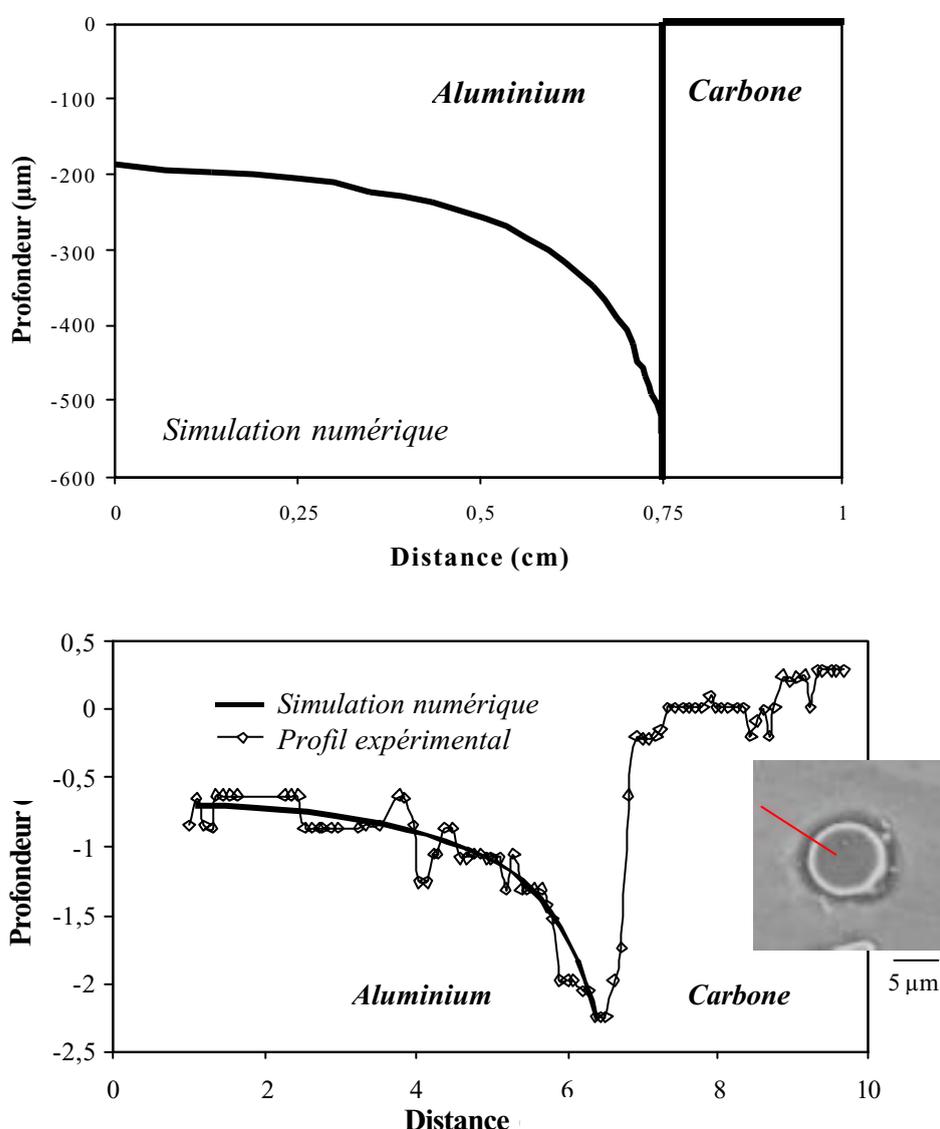


Figure III.27 : Comparaison de l'allure des profils de corrosion expérimental et théorique à l'interface carbone/aluminium, pour 60 heures d'immersion.

CONCLUSION

Les analyses locales de la corrosion galvanique se sont développées avec l'émergence d'outils performants, tels que le microscope à force atomique in situ ou la simulation numérique par éléments frontières. La complémentarité des approches expérimentale et théorique a été démontrée dans de nombreuses études et, à l'échelle microscopique, sera un atout pour la prévision du comportement des matériaux composites dans leur environnement.

L'approche expérimentale proposée utilise une combinaison originale de microscopes in situ (A.F.M. et vidéomicroscope) et ex situ (M.E.B.), et de techniques d'analyse d'images, afin de déterminer le mode de propagation et la cinétique moyenne de corrosion galvanique à l'interface entre une fibre de carbone et de l'aluminium. Les informations locales obtenues pour le couplage d'une fibre avec l'aluminium devront être corrélées au comportement global du matériau, en intégrant la fraction volumique de renfort et l'architecture fibreuse.

Le modèle de propagation de la corrosion proposé intègre les morphologies successives de cavité interfaciale étudiée et conduit à une loi d'évolution de la densité de courant de corrosion galvanique en fonction du temps. Cette expression semi-expérimentale, en raison de certains coefficients de l'équation qui sont issus de l'expérience, est une proposition de prévision de la corrosion, ayant pour objectif d'estimer la durée de vie d'un matériau composite carbone/aluminium, immergé dans une solution chlorurée. Ce modèle simple devra être développé afin d'améliorer sa précision et sa validité et pour pouvoir l'étendre à des applications atmosphériques des matériaux.

L'approche théorique par simulation B.E.M. complète cette étude, même si les calculs effectués sur un couple carbone/aluminium ne sont pas validés par l'expérience. Cependant, en exploitant de manière rigoureusement identique les courbes de polarisation de différents matériaux (carbone, carbure de silicium, alliages d'aluminium), cette modélisation de la corrosion galvanique peut être utilisée comme un outil de comparaison du comportement de différents couples renfort/matrice dans un électrolyte. Cette approche sera proposée au dernier chapitre comme un critère de sélection des matériaux pour améliorer la tenue à la corrosion des matériaux composites.

CHAPITRE IV

**CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES D'E.A.D.S. :
ANALYSE ET RECOMMANDATIONS**

<u>INTRODUCTION</u>	117
<u>IV.1. MICROSTRUCTURE ET AMORCAGE DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES ELABORES PAR E.A.D.S.</u>	119
IV.1.1. Etat de surface et corrosion	119
IV.1.2. Amorçage : les premières traces de corrosion galvanique	121
<u>IV.2. MICROSTRUCTURE ET PROPAGATION DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES ELABORES PAR E.A.D.S.</u>	126
IV.2.1. Comportement global des matériaux	127
IV.2.2. Influence de la densité de fibres exposées	130
IV.2.3. Influence des sections de fibres et de matériaux exposées	132
IV.2.4. Influence de la composition chimique de la matrice	134
IV.2.4.1. Addition de silicium	
IV.2.4.2. Addition de magnésium	
IV.2.4.3. Addition de cuivre, de magnésium et de zinc	
IV.2.5 Influence du mode d'élaboration	140
<u>IV.3. UNE ANALYSE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES DU PARTENAIRE INDUSTRIEL</u>	141
IV.3.1. Fibres de carbone K139	141
IV.3.2. Alliages d'aluminium	142
IV.3.2.1. Critères mécaniques ou d'élaboration	
IV.3.2.2. Critères physico-chimiques	
IV.3.2.3. Critères électrochimiques	
<u>CONCLUSION</u>	145

INTRODUCTION

L'application visée détermine généralement les exigences fonctionnelles, technologiques et économiques auxquelles devra se plier un matériau industriel. Les matériaux de notre étude, qui relève du domaine aéronautique, n'entrent pas dans cette démarche. Il s'agit d'adapter un matériau composite déjà existant, créé pour le domaine spatial, à des conditions d'utilisations terrestre et atmosphérique.

Le carbone et l'aluminium possèdent des propriétés physiques et chimiques très différentes, qui en font des matériaux de choix pour élaborer des matériaux composites à propriétés particulières : légèreté, rigidité, coefficient de dilatation thermique ajustable, résistance à chaud, bonne conductivité électrique, Le cahier des charges retenu dans le cadre de structures à haute stabilité dimensionnelle n'imposait pas de résistance à la corrosion, malgré le stockage des pièces de satellites en atmosphère humide et oxydante. Les précautions prises durant cette étape (séchage ou stockage particulier) s'avèrent suffisantes et satisfaisantes, malgré le surcoût imposé, puisque les matériaux ne peuvent plus subir de corrosion galvanique dans l'espace, faute d'électrolyte. Ces solutions applicables rapidement ont permis l'économie d'une étude technique longue et coûteuse pour les industriels.

La volonté d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces de structures d'avions, actuellement en aluminium, a incité E.A.D.S. à prendre en compte ces matériaux composites, malgré leur faible résistance à l'environnement. Le survol des océans et les variations de température, dans une atmosphère humide et saline, ne laissent pas présager d'une durée de vie importante pour ces alliages d'aluminium renforcés. Des essais préliminaires en brouillard salin, usuellement appliqués sur les alliages d'aluminium par E.A.D.S., ont conclu à une non-conformité de ces matériaux non protégés pour un usage aéronautique. Après un mois d'exposition marine, la dégradation du matériau composite K139/7475 est quasi totale (figure IV.1) et la cohésion fibre/matrice n'est plus assurée, du fait de la corrosion galvanique.

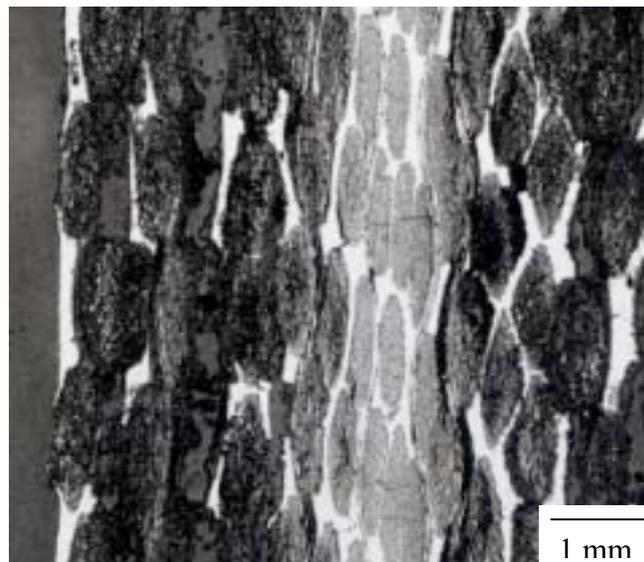


Figure IV.1: Gonflement et délaminage d'un matériau composite K139/7475, après une exposition d'un mois en brouillard salin. Image acquise par microscopie électronique à balayage. (Réf. E.A.D.S.)

L'incorporation de fibres de carbone dans un alliage d'aluminium aéronautique perturbe donc notablement son comportement à la corrosion en milieu salin. Il importe alors de définir précisément les origines et les mécanismes de cette dégradation, afin de protéger les matériaux dans leur milieu de mise en service. Ce chapitre présente une analyse, à partir d'essais d'immersion effectués en laboratoire, des paramètres microstructuraux influant sur les mécanismes de la corrosion galvanique des matériaux composites C/Al d'E.A.D.S.. Cette synthèse d'expériences, associée à une réflexion sur le cahier des charges aéronautique, justifie le choix des matériaux par l'industriel, tout en proposant des améliorations structurales ou dans l'élaboration.

IV.1. MICROSTRUCTURE ET AMORÇAGE DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES ELABORES PAR E.A.D.S.

Le comportement des matériaux composites carbone/aluminium en environnement salin n'est pas actuellement compatible avec des applications aéronautiques. La dégradation des interfaces fibre/matrice, quel que soit le milieu salin, conduit à des ruptures catastrophiques après un mois d'exposition [Aylor, 1985a]. L'amorçage et les premiers temps de la propagation de la corrosion galvanique sur des matériaux industriels sont suivis selon la procédure expérimentale présentée dans le troisième chapitre. L'étude porte plus particulièrement sur l'influence des hétérogénéités de surface au voisinage des fibres et de la microstructure du matériau, sur les processus de corrosion. L'étude bibliographique a notamment répertorié deux sources potentielles d'amorçage de la corrosion :

- ✓ la présence de carbures d'aluminium et de défauts à l'interface fibre/matrice,
- ✓ les défauts liés à l'élaboration.

IV.1.1. ETAT DE SURFACE ET CORROSION

La société E.A.D.S. envisage d'élaborer des pièces de structures d'ailerons d'avions en matériau composite C/Al. L'étape de construction de l'appareil ou de maintenance nécessaire à son entretien sont autant de probabilités d'endommagement involontaire de ces pièces. Il peut en résulter une exposition des fibres à l'environnement qui conduira inexorablement à une corrosion fatale pour les propriétés mécaniques du matériau. L'état de surface de la pièce conditionne donc partiellement l'amorçage de la détérioration du matériau composite. La corrosion galvanique ayant été identifiée comme le vecteur principal de leur dégradation, nous nous intéressons à l'état topographique à l'échelle des fibres et de l'interface fibre/matrice. A cette échelle microscopique, l'analogie est faite entre un endommagement surfacique local durant la maintenance industrielle et des défauts issus du polissage en laboratoire, étape traditionnelle de préparation des échantillons à un essai de corrosion. Ce paragraphe n'a cependant pas pour vocation de traiter exhaustivement et quantitativement de l'influence du polissage sur l'amorçage de la corrosion ; il est avant tout une information qualitative, alertant le lecteur sur l'importance de l'état de surface d'une pièce de structure, avant sa mise en service dans un environnement agressif, et donc de l'importance des précautions à prendre lors de leur manipulation.

En laboratoire, les échantillons sont polis "miroir" avant tout essai de corrosion, qu'il soit électrochimique ou en immersion. L'objectif est d'obtenir un état de surface lisse afin de s'affranchir d'influences structurales sur le développement de la corrosion. L'état de surface local intervient en effet de façon déterminante sur les temps d'incubation de la corrosion galvanique à l'interface fibre/matrice. Les hétérogénéités topographiques localisées apparaissent comme des sites préférentiels d'amorçage de la corrosion, car ce sont des sites potentiels de confinement de la solution aqueuse corrosive.

La différence de dureté entre le matériau à polir et le matériau de polissage (carbure de silicium, diamant ou alumine) conditionne la durée et l'intensité de cette opération technique. Plus le matériau est ductile, plus le polissage doit être pratiqué en douceur, afin de ne pas détériorer sa surface. L'aluminium pur, par exemple, ne peut pas être considéré comme poli

Aylor, D.M., Moran, P.J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.

dans la majorité des cas, car il s'écroute dès les premiers frottements sur des disques de polissage de carbure de silicium. Les céramiques, en revanche, sont des matériaux fragiles mais plus durs et leur polissage ne présente guère de difficultés.

Les matériaux composites C/Al sont constitués de deux phases de duretés très différentes, à l'exclusion des particules intermétalliques. La nature hétérogène de ces matériaux impose en effet le polissage simultané des deux constituants, alors qu'ils ne se comportent pas de manière identique face aux frottements contre le matériau de polissage. Finalement, le matériau le plus dur, le carbone, est poli "miroir"; l'aluminium situé loin des fibres est également bien poli, mais une différence de marche locale apparaît entre les deux constituants.

Les micrographies ci-dessous (figure IV.2) permettent d'illustrer cette difficulté de préparation des échantillons. Le matériau composite est constitué d'aluminium pur renforcé par des filaments de carbure de silicium SM1040, arrangés sous forme de mèche. Le polissage avec des disques de SiC puis de la pâte diamantée, jusqu'à des grains d' $1/4 \mu\text{m}$, a conduit à une topographie irrégulière, dans la "mèche" et surtout aux interfaces filament/matrice.

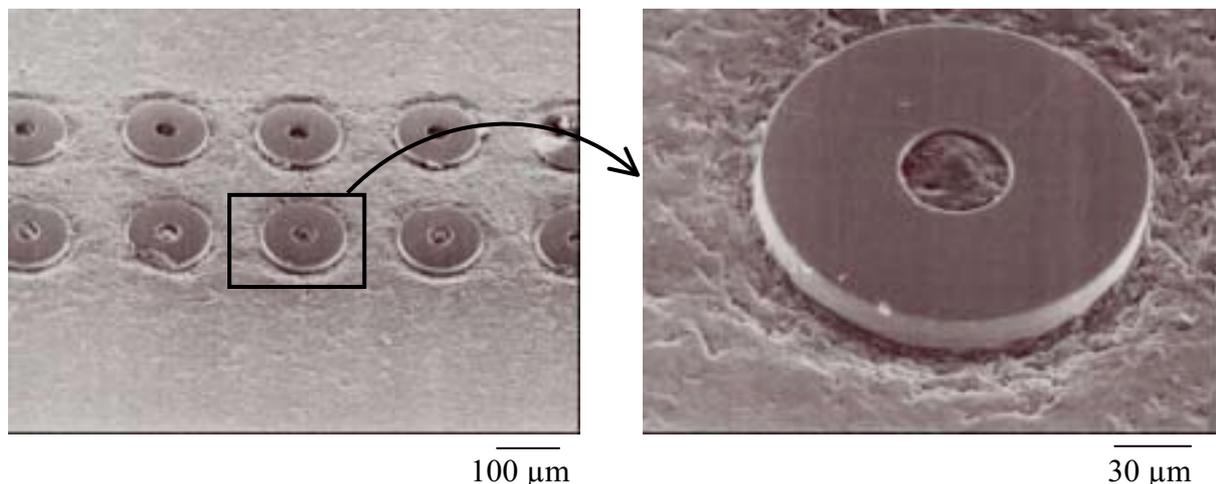


Figure IV.2 : Image M.E.B. d'un matériau composite SiC/Al, après polissage.

Le temps d'amorçage de la corrosion galvanique d'un matériau, présentant un tel état de surface au voisinage des fibres, est alors fortement réduit car ces défauts topographiques engendrent un confinement d'ions agressifs (H^+ , Cl^-) lorsque le matériau est immergé en solution aqueuse chlorurée.

L'analogie avec l'état de surface des matériaux composites C/Al utilisés dans l'industrie peut être faite, mais n'est pas totalement exacte. Les conséquences d'un polissage imparfait illustrent l'accélération du processus de corrosion, mais dans une moindre mesure. Il peut être extrapolé que des erreurs de manipulation d'une pièce en matériau composite (éraflure avec un outil, ...), provoquant la mise en contact des fibres avec le milieu extérieur, doivent avoir des conséquences plus graves et réduire notablement la durée de vie de ces pièces dans un environnement agressif.

IV.1.2. AMORÇAGE : LES PREMIERES TRACES DE CORROSION GALVANIQUE

Il n'est pas aisé de distinguer les différentes étapes de la corrosion galvanique. Doit-on parler de période d'incubation ? Et quelle est la limite entre l'amorçage et la propagation ? Est-elle d'ordre temporel ou bien définie par une taille critique de cavité de corrosion ?

Le matériau composite carbone/aluminium est mis en situation de corrosion galvanique dès son immersion dans un électrolyte aqueux. Cette remarque purement électrochimique est la conséquence de deux aspects fondamentaux du galvanisme :

- le couplage modifie les potentiels métal/solution, et donc les cinétiques de corrosion,
- le couplage est à l'origine de modifications du transport de matière dans l'électrolyte.

La période d'incubation de la corrosion galvanique est donc nulle à l'échelle de l'atome, en considérant que l'aluminium est polarisé instantanément dès son immersion dans le sens de son oxydation. Cependant, le critère usuellement appliqué pour définir l'amorçage de la corrosion d'un matériau correspond à l'instant à partir duquel cette corrosion peut être observée. La référence à l'observation remet donc en question cette notion d'incubation du processus corrosif puisqu'elle est limitée par les échelles techniques d'observation.

La microscopie à force atomique utilisée en mode in situ est un atout indéniable pour observer l'amorçage de la corrosion localisée. Cette technique nous a permis d'observer des phénomènes qui étaient jusqu'alors présentés dans la littérature comme des faits supposés, sans observation expérimentale sur les matériaux composites : l'influence de la présence de carbures d'aluminium à l'interface carbone/aluminium [Portnoi, 1981] et de la rupture locale du film passif au voisinage des fibres [Aylor, 1985a].

Les premières traces de corrosion localisée à l'interface carbone/aluminium prennent la forme de *micro-cavités* réparties de manière apparemment aléatoire autour de la fibre et aux hétérogénéités à la surface du métal.

Un essai de corrosion d'un matériau composite réalisé par E.A.D.S. est proposé pour illustrer l'amorçage de la corrosion à l'interface fibre/matrice. Le matériau est un alliage d'aluminium 357 (7%mass. de silicium, 0,6%mass. de magnésium) renforcé par des fibres de carbone K139 de Dialead. Des particularités microstructurales identifiées sur ce matériau (chapitre II), doivent être retenues :

- (1) la solidification d'une partie du silicium autour des fibres,
- (2) la présence de quelques fibres isolées dans la matrice métallique.

L'étude de l'amorçage de la corrosion galvanique entre le carbone et l'aluminium nécessite en effet une absence de silicium interfacial et une fibre isolée, distante d'au moins une dizaine de microns d'une autre fibre. Cette dernière condition évite la coalescence des cavités formées autour de fibres adjacentes, qui empêcherait d'identifier le processus de corrosion autour d'une fibre. Sur la section polie du matériau composite, quelques fibres sont isolées entre deux mèches. Le choix se porte donc naturellement sur celle qui présente le moins de cristaux de silicium à son interface. Une image est acquise avec l'A.F.M. en mode contact et hors électrolyte (figure IV.3, t=0h); elle est conservée à titre de référence.

Aylor, D.M., Moran, P.J. (1985a). J. Electrochem. Soc., 132, 6, 1277-1281.

Portnoi, K. I., Timofeeva, N. I. et al. (1981). Poroshkovaya Metallurgiya, 2, 218, 45-49.

Le matériau est ensuite immergé dans une solution aqueuse saline à 0,5 M NaCl. L'acquisition successive d'images permet de suivre l'amorçage de la corrosion à l'interface fibre/matrice en temps réel (figure IV.3).

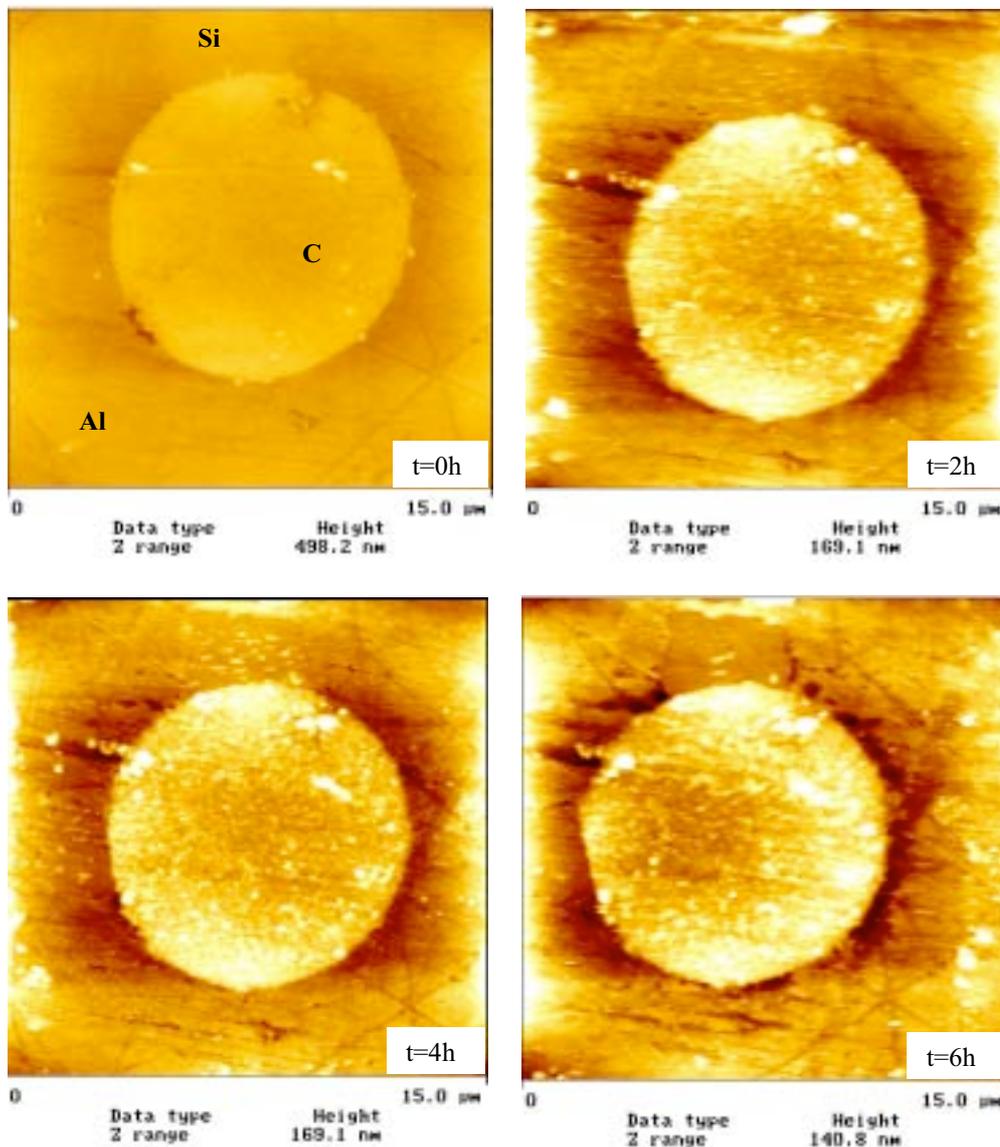


Figure IV.3 : Images AFM avant immersion et, durant le test de corrosion, à 2, 4 et 6 heures d'immersion.

Des cavités submicroniques apparaissent à l'interface fibre/matrice dès la première heure d'immersion. Les sections, effectuées avec le logiciel Nanoscope III associé à l'A.F.M., indiquent des profondeurs de cavité relativement faibles, comprises entre 20 et 50 nm (figure IV.4).

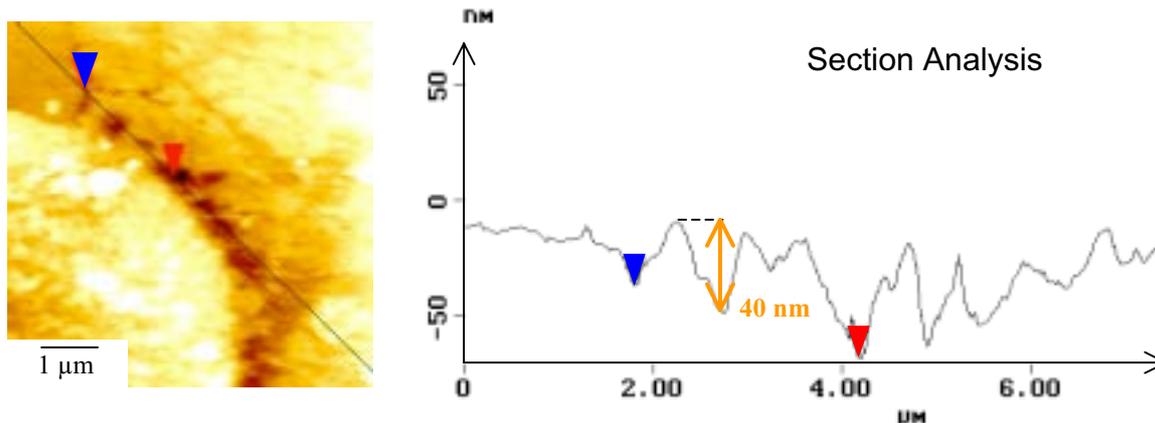


Figure IV.4 : Profil de corrosion issu de l'image IV.3 à $t = 6$ heures.

La comparaison des images acquises avant immersion et après 6 heures en solution permet de localiser les micro-cavités, qui apparaissent dès l'immersion du matériau composite en solution aqueuse. Certaines, ayant les diamètres les plus importants, sont situées sur des défauts de surface et de polissage, tels que les rayures ; d'autres, de tailles inférieures, se situent au contact de la fibre et ne semblent pas avoir pour origine un de ces défauts.

Diverses causes sont envisageables pour expliquer cet amorçage de la corrosion à l'interface fibre/matrice :

- (1) la présence de fibres émergeant à la surface de l'aluminium induit, aux interfaces, des discontinuités du film passif d'alumine qui protège naturellement le métal dans des environnements peu acide à basique. Cette couche passive est susceptible de se rompre localement sous l'effet combiné des contraintes résiduelles d'élaboration à l'interface fibre/matrice et de l'agressivité des ions chlorures et des protons de la solution. Le métal non protégé est alors aisément oxydable, d'autant qu'un gradient de potentiel s'instaure entre le carbone et l'aluminium, qui est ainsi polarisé dans le sens anodique de sa corrosion.
- (2) l'étape d'élaboration du matériau peut également être une source de défauts interfaciaux, qui seront des sites préférentiels d'amorçage de la corrosion lors de son immersion en milieu aqueux. En effet, le mouillage peut ne pas être optimal entre les renforts et la matrice, si aucun agent mouillant n'est utilisé pour prétraiter les fibres ou si la pression appliquée est insuffisante. Ce cas se rencontre surtout lorsque la surface des fibres est rugueuse (figure IV.5). Les fibres de carbone peu graphitées présentent cette particularité structurale et seront donc potentiellement sujettes à un mauvais mouillage par l'aluminium. La conséquence immédiate sera la formation de micro-cavités interfaciales résiduelles, qui seront un chemin d'infiltration idéale de la solution chlorurée à l'interface fibre/matrice. Les fibres K139 de Mitsubishi sont fortement graphitées et présentent de ce fait une surface externe relativement lisse et homogène; des carbures d'aluminium ont cependant été observés à leur interface avec l'aluminium.

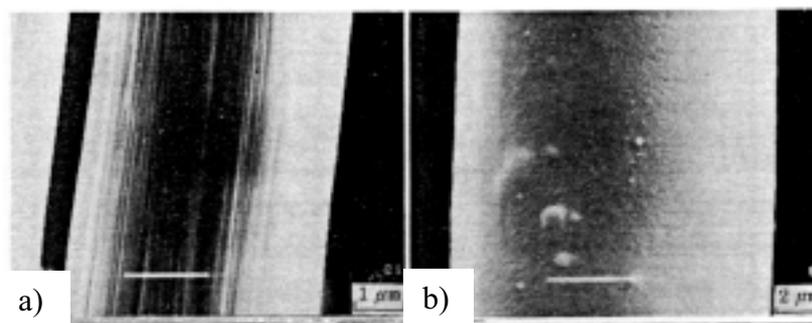


Figure IV.5: Etat de surface de fibres de carbone a) peu graphitée b) très graphitée.

- (3) l'association intime de l'aluminium et du carbone, qui ne sont pas en équilibre thermodynamique au sein du matériau, est également à l'origine de la corrosion galvanique qui se développe en milieu aqueux chloruré, selon le mécanisme suivant :
- Lors de l'élaboration du matériau composite, des cristaux aciculaires de carbure d'aluminium Al_4C_3 se forment entre les fibres et la matrice ; ils apparaissent à l'interface sous forme d'aiguilles d'environ 200 nm de longueur et prennent racine dans les fibres (figure II.7).
 - En plus de la perte mécanique qu'ils induisent par dégradation des fibres, ces carbures s'hydrolysent en milieu aqueux. Cette réaction produit de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et du méthane CH_4 , dont le dégagement a été mis en évidence antérieurement [Portnoi, 1981]. Les cavités formées du fait de la disparition des carbures sont de la même taille que celles observées par microscopie à force atomique à l'interface carbone/aluminium dans un matériau composite immergé (figure IV.6).

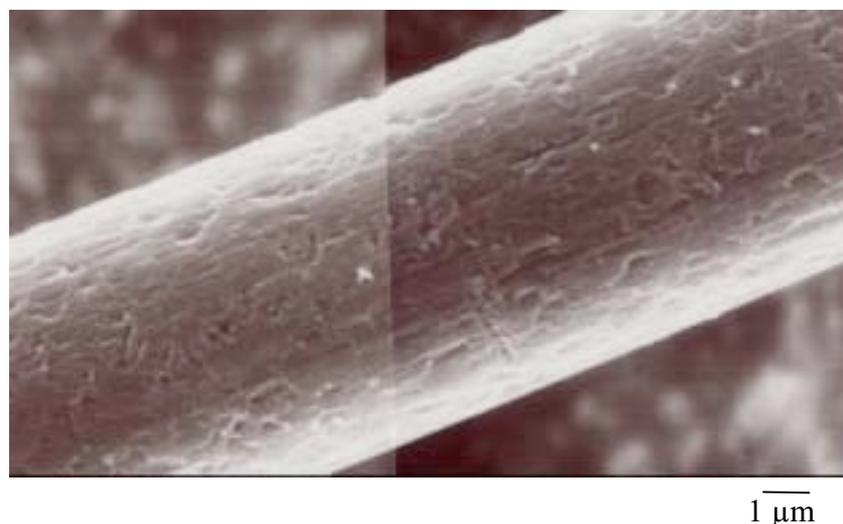


Figure IV.6 : Cavités résiduelles à la surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des carbures d'aluminium.

Cela laisse supposer qu'ils sont à l'origine de l'amorçage de la corrosion galvanique entre le carbone et l'aluminium. Il est alors intéressant de constater que la cause initiale d'apparition de cavités interfaciales est liée à un facteur chimique et non à une réaction purement électrochimique. La compréhension de la chimie du matériau devient nécessaire

et sera un complément indispensable des approches électrochimiques pour appréhender la vitesse de corrosion des matériaux composites.

De ces premières informations, il peut être déduit que la corrosion à l'interface fibre/matrice dans les matériaux composites à matrice d'aluminium s'amorce du fait de facteurs *électrochimiques*, comme la différence de potentiel entre les deux constituants, mais aussi du fait de facteurs *microstructuraux*, comme les produits de réaction ou la couche passive d'alumine.

Les multiples essais de corrosion effectués sur des matériaux composites carbone / aluminium laissent apparaître des variations notables de la durée d'incubation de la corrosion à l'interface fibre/matrice. Si l'amorçage de la corrosion galvanique suit toujours les mêmes processus, ils n'interviennent pas à des temps d'immersion équivalents. La nature du carbone (organisation des plans, état de surface) et la position géographique de la fibre dans le matériau ont été identifiées comme deux causes probables de ce phénomène :

- ✓ le taux de graphitisation des fibres de carbone influe sur leur rugosité et sur la formation du carbure d'aluminium ainsi que sur leur conductivité électronique, propriété essentielle aux transferts de charge dans les réactions d'oxydoréduction. Dans le cas où les plans de carbone graphite ne seraient pas majoritairement alignés suivant l'axe principal de la fibre (graphitisation faible), sa surface extérieure serait rugueuse, sa conductivité axiale inférieure et la formation de carbures serait favorisée au contact de l'aluminium. Les conséquences sur l'amorçage de la corrosion seront immédiates, suivant les processus précisés antérieurement. A titre d'exemple, comparons l'évolution de la corrosion autour d'une fibre K139 haut module de Mitsubishi et une fibre T300, moins graphitée, de Torray. Des cavités submicroniques sont observables autour de la fibre K139 après six heures d'immersion (figure IV.3), tandis qu'à ce même temps, elles ont coalescé pour former une cavité large et homogène autour de la fibre T300 (figure III.5).
- ✓ l'autre hypothèse permettant d'expliquer cette période d'incubation est liée à la localisation de la fibre dans le matériau. L'évolution de la corrosion sur une zone de l'échantillon est en effet fortement influencée par son environnement réactionnel. Il a été constaté qu'une forte activité locale sur le matériau inhibait le développement de la corrosion dans son voisinage. La surface ainsi protégée cathodiquement ne présente alors pas ou peu de traces de corrosion, qu'elle soit généralisée ou localisée. Si l'amorçage de la corrosion est suivi autour d'une fibre située dans un de ces espaces protégés, sa cinétique sera très différente de celle mesurée en d'autres zones du matériau et ne sera donc pas représentative de la dégradation réelle observable.

Après amorçage, la corrosion galvanique se propage à l'interface entre le carbone et l'aluminium. Cette première étape de la propagation de la corrosion a été présentée au chapitre III. Les micro-cavités réparties aléatoirement autour de la fibre croissent et finissent par coalescer. La dissolution de l'aluminium débute ainsi perpendiculairement à l'axe de la fibre. Le processus se poursuit avec la prédominance de la corrosion galvanique qui se propage le long de l'interface fibre/matrice et induit une décohésion entre les deux constituants.

Les processus et la morphologie de la corrosion galvanique à l'interface carbone/aluminium dans les matériaux composites étant identifiés, l'étude se porte à présent sur l'influence de certains paramètres microstructuraux sur la propagation de la corrosion.

IV.2. MICROSTRUCTURE ET PROPAGATION DE LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES DU PARTENAIRE INDUSTRIEL

La société E.A.D.S. dispose de quatre matrices d'aluminium : aluminium pur (1099), alliage au silicium et magnésium (357), alliage au cuivre, au zinc et au magnésium (7475) et alliage au magnésium (520). Elles sont renforcées par des préformes tissées de fibres de carbone K139, disponibles sous forme de plusieurs drapages (1D, 2D).

De ce fait, plusieurs paramètres microstructuraux peuvent varier dans ces matériaux composites et influencer sur le développement de la corrosion galvanique :

- ✓ la nature du couple galvanique et la présence de secondes phases ou de solution solide à l'interface fibre/matrice, suivant l'alliage matriciel choisi,
- ✓ les sections de fibres exposées, et les rapports de surface anodique/cathodique suivant le tissage de la préforme.

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont des observations issues d'essais en immersion des matériaux composites d'E.A.D.S. . Leur analyse permettra de proposer des améliorations structurales ou d'élaboration afin de conférer à ces matériaux une meilleure résistance à la corrosion, à moindre coût.

La caractérisation microstructurale des matériaux composites (cf. chapitre II) a conduit à identifier des paramètres susceptibles d'influer sur les processus de corrosion galvanique:

- la densité de fibres de carbone exposées à l'électrolyte,
- la localisation hétérogène du silicium, concentré préférentiellement autour des fibres,
- les carbures d'aluminium aux interfaces fibre/matrice,
- les défauts d'élaboration, comme les fissures dans les mèches de fibres, les contacts entre mèches et les hétérogénéités locales de la densité de fibres exposées.

Une campagne d'essais de corrosion est lancée sur des matériaux composites (tableau IV.1).

Série	Code	Matrice	Section de matériau exposée	Densité de fibre exposée (%)
1	C/1099a	Aluminium pur 1099	Transverse	Transverse (25) – axiale (25)
	C/1099b	Aluminium pur 1099	Longitudinale	Axiale (60)
	C/357a	Alliage 357	Transverse	Transverse (25) - axiale (25)
	C/357b	Alliage 357	Longitudinale	Axiale (27)
2	C/1099	Aluminium pur 1099	Transverse	Transverse (47,7)
	C/357	Alliage 357	Transverse	Transverse (47,7)
	C/520	Alliage 520	Transverse	Transverse (47,7)
	C/7475	Alliage 7475	Transverse	Transverse (47,7)

Tableau IV.1 : Liste des matériaux composites testés en corrosion.

Ces matériaux composites sont immergés en solution chlorurée à 0,5 M NaCl, durant 60 heures pour la série 1 et 100 heures pour la série 2.

La procédure expérimentale d'analyse locale de la corrosion n'est pas exploitée dans sa totalité : cette partie de l'étude concerne plus spécifiquement la propagation de la corrosion. Le suivi en parallèle des nombreux essais de corrosion s'effectue avec le vidéomicroscope in situ et le microscope électronique à balayage. Des vues générales des surfaces étudiées et locales des fibres choisies sont acquises avant, pendant et après immersion des matériaux. De ces images est déduit un comportement global des matériaux.

IV.2.1. COMPORTEMENT GLOBAL DES MATERIAUX

Le comportement global des matériaux composites de la série 1 est analysé à travers les observations in situ sur les produits de corrosion libérés lors des processus électrochimiques (tableau IV.2) et par comparaison des vues générales des matériaux avant et après immersion (figures IV.7 à IV.10). Le dihydrogène gazeux H_2 et l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, précipité sur la surface sous forme de dôme, sont des produits de corrosion facilement identifiables visuellement. Liés à une forte concentration ionique des espèces dissoutes, ils proviennent donc de zones localisées de corrosion intense. De ces mêmes zones sont aussi et logiquement observés les dégagements gazeux.

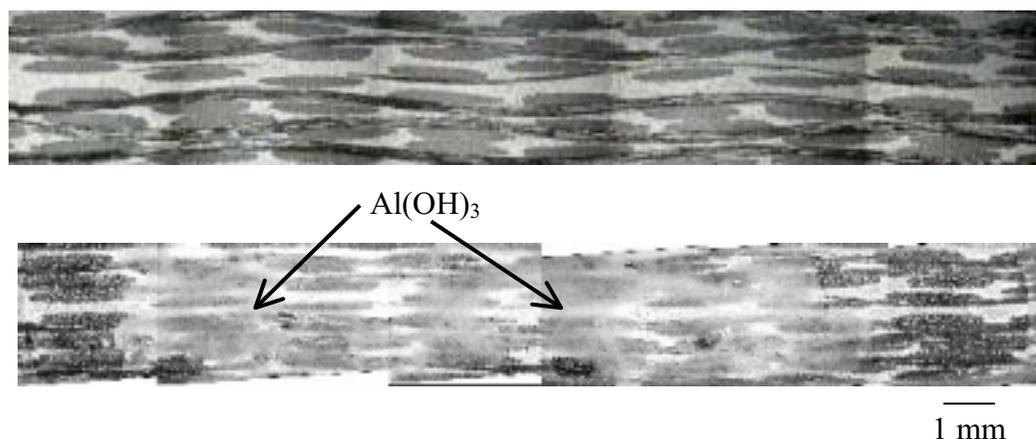


Figure IV.7 : Surface du matériau composite **C/1099a**, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

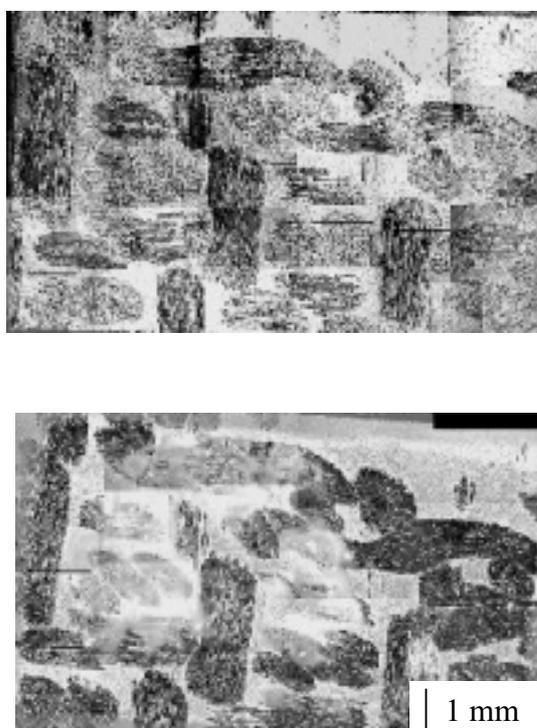


Figure IV.8 : Surface du matériau composite **C/1099b**, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

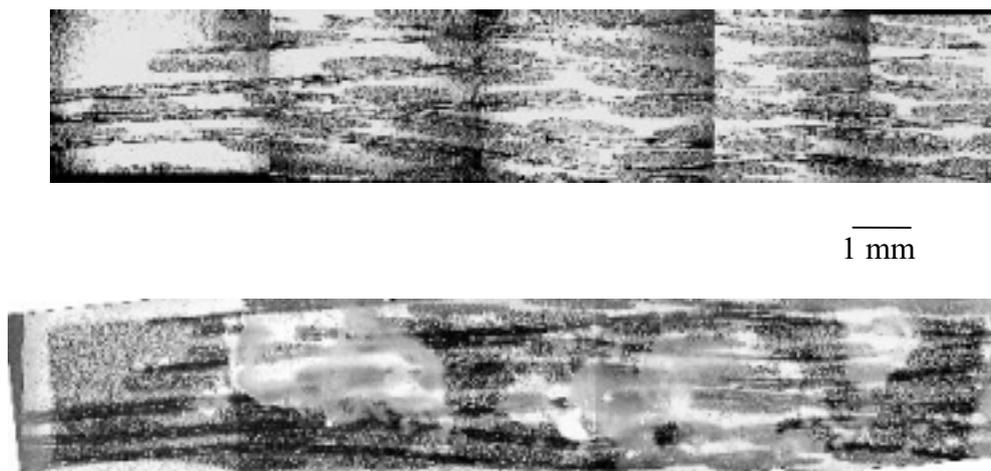


Figure IV.9 : Surface du matériau composite **C/357a**, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

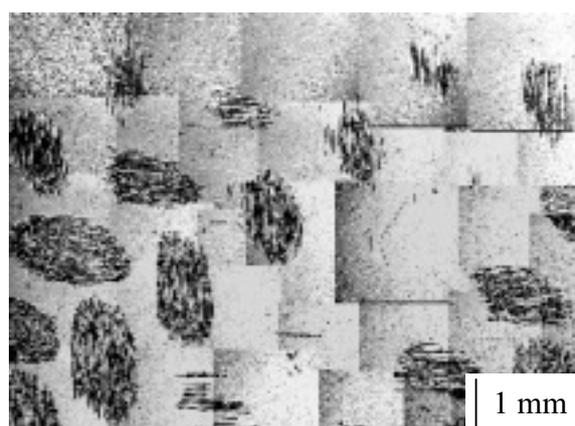


Figure IV.10 : Surface du matériau composite **C/357b**, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl. Images acquises par vidéomicroscopie.

Matériau	Délai d'apparition de la corrosion, après immersion		Etat de la surface, après essai
	Dégagement de H ₂	Précipité de Al(OH) ₃	
C/1099a	dès 03h30 : évolution lente	dès 03h30 : dépôts éparses, évolution lente	2/3 de la surface recouverte d'Al(OH) ₃
C/1099b	après 28h00 : forte densité	après 28h00 : forte densité	1/2 de la surface recouverte d'Al(OH) ₃
C/357a	03h30	14h00	1/2 de la surface recouverte d'Al(OH) ₃
C/357b	après 28h00	après 28h00	peu d'Al(OH) ₃

Tableau IV.2 : Résumé des observations in situ et après immersion sur les matériaux composites de la première série d'essai de corrosion.

Ces observations in situ et après 60 heures d'immersion permettent de conclure que la corrosion ne se développe pas uniformément sur les surfaces étudiées ; certaines zones de la surface sont en effet électrochimiquement plus actives :

- (1) les fissures dans les mèches : ceci se traduit par un dégagement d'hydrogène intense.
- (2) les mèches de fibre en section longitudinale : 90% des dômes d'hydroxyde d'aluminium y sont localisés (figures IV.7 à IV.10).

Les observations de l'évolution de la corrosion durant l'essai et la localisation et la densité des dépôts d'Al(OH)₃ sur les surfaces après essai sont analysées, afin d'en déduire une tendance sur le comportement global en corrosion des matériaux, suivant leur matrice ou les sections exposées. Un classement qualitatif de la résistance à la corrosion des matériaux en milieu chloruré peut ainsi être établi (figure IV.11).

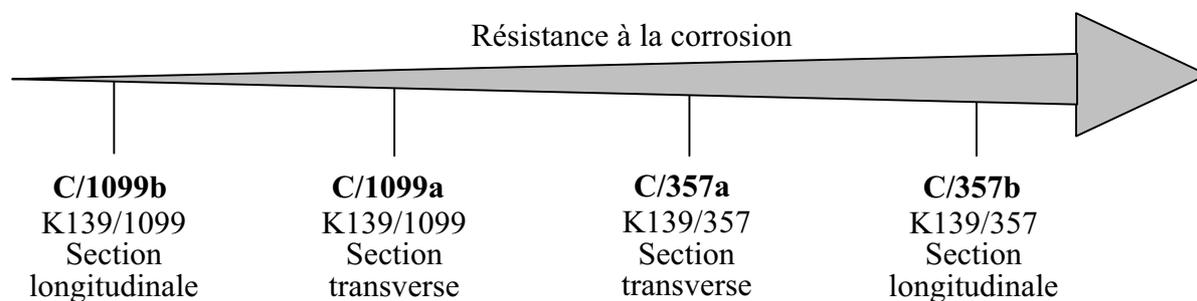


Figure IV.11 : Classement qualitatif de la résistance à la corrosion des matériaux, en milieu chloruré à 0,5M NaCl.

Ce classement doit être pondéré par la densité de fibres exposées à l'électrolyte. En effet, le matériau composite C/357 expose peu de fibres dans sa section longitudinale (27%), comparée aux autres matériaux. De ce fait, il apparaît plus probable que sa résistance à la corrosion soit inférieure à celle du même matériau en section transverse, respectant ainsi le classement des sections du matériau composite à matrice d'aluminium pur. Il peut toutefois être constaté que les matériaux composites à base d'aluminium pur présentent une activité plus intense à leur surface que les matériaux composites à base d'alliage 357.

Cette première tendance de comportement en corrosion appuiera les constats suivants sur l'influence de paramètres microstructuraux sur l'évolution de la corrosion.

IV.2.2. INFLUENCE DE LA DENSITE DE FIBRES EXPOSEES

Ce paramètre décisif n'est pas étudiable de manière globale, car d'autres facteurs microstructuraux, comme l'arrangement des fibres dans le matériau, pourraient fausser l'analyse des résultats.

Notre choix s'est donc porté sur une analyse progressive de l'influence de la densité de fibres exposées sur l'évolution de la corrosion. L'étude s'appuie sur une comparaison des cavités de corrosion formées autour de fibres isolées, de fibres «jumelles» (deux fibres accolées) et de plusieurs fibres accolées (figure IV.12). Le rayon d'une cavité est en effet représentatif du stade d'évolution de la corrosion à l'interface fibre/matrice (cf.chapitre III).

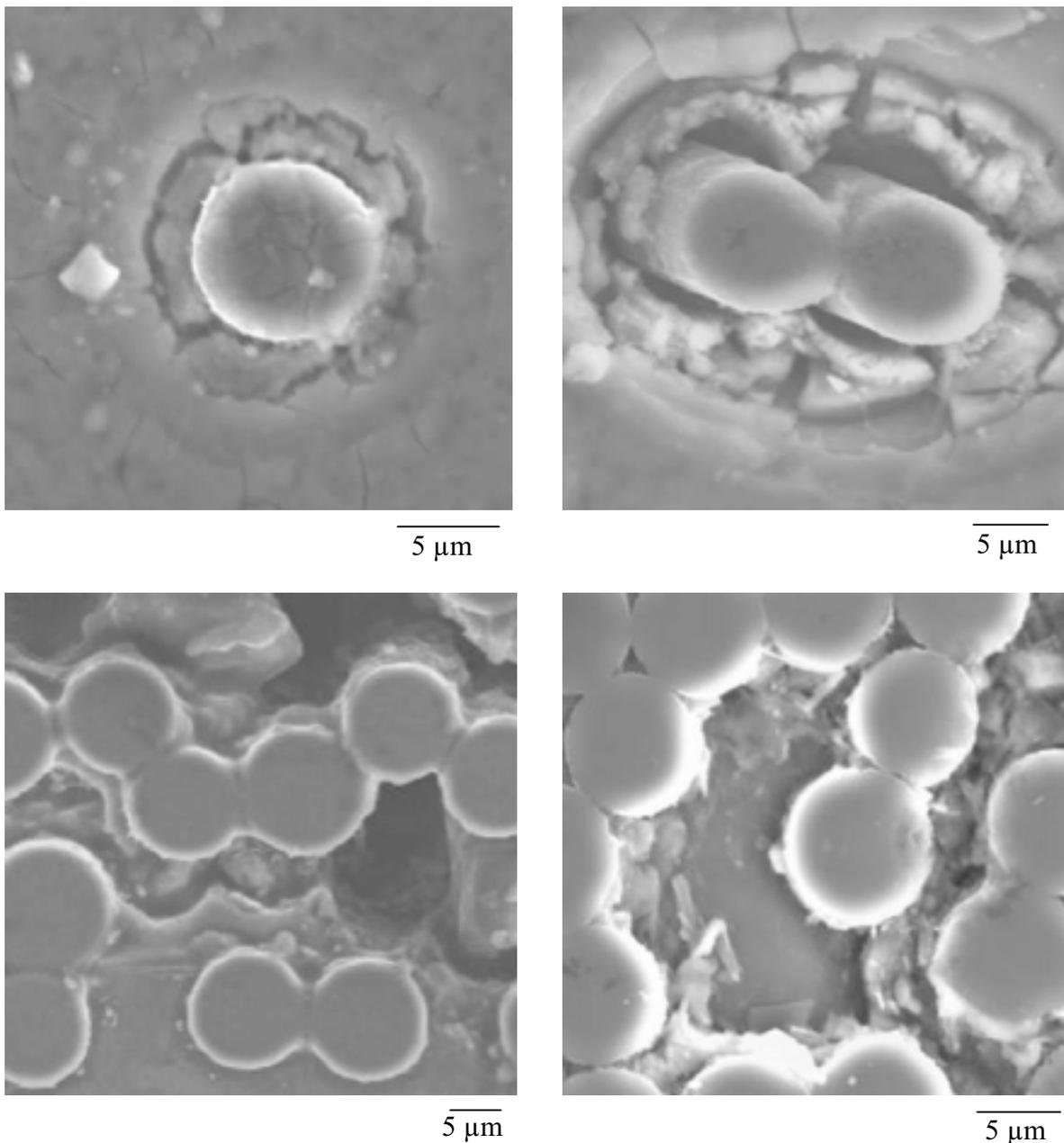


Figure IV.12 : Cavités de corrosion aux interfaces fibre/matrice d'un matériau composite à matrice d'aluminium pur renforcée par des fibres de carbone K139.

La comparaison des tailles des cavités de corrosion autour des fibres (figure IV.12) indique que le développement de la corrosion galvanique est fonction de la densité de fibres dans la zone active. Ce constat recoupe les remarques formulées par Hihara [1989], dans son analyse de la cinétique de la corrosion galvanique en fonction du rapport de surfaces cathodique sur anodique (cf chapitre I) : la densité de courant de corrosion galvanique augmente avec la densité surfacique de fibre (I.2).

$$i_{\text{GALV}} = \frac{V_f}{1 - V_f} i_c \quad (\text{I.2})$$

où i_{GALV} est la densité de courant galvanique ; i_c , la densité de courant de corrosion du renfort et V_f , la fraction volumique de fibres exposées.

Les matériaux composites industriels sont constitués de mèches de fibres tissées, dans lesquelles la fraction volumique locale atteint 75%. Cette densité élevée de renforts implique une proximité des fibres dans la matrice ; lors de la propagation de la corrosion, les cavités autour des fibres coalescent alors rapidement, accélérant ainsi la dissolution du métal dans la mèche (figure IV.13). L'image ci-dessous illustre cette augmentation de la cinétique de corrosion avec la densité de fibre : le déchaussement et le volume de la cavité autour de la fibre isolée dans la matrice apparaissent moins importants qu'autour des fibres dans la mèche.

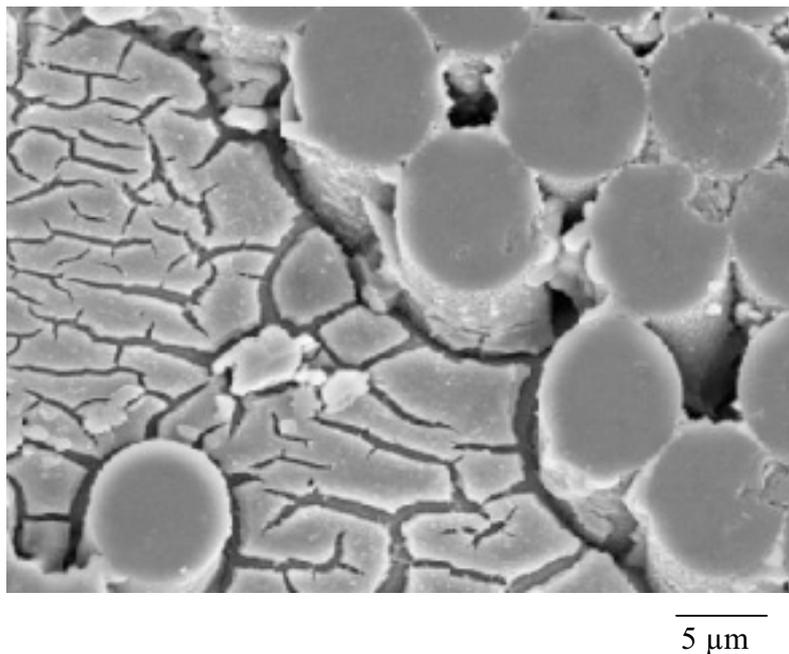


Figure IV.13 : Image MEB de la propagation de la corrosion dans un matériau composite C/357, immergé 60 heures dans une solution chlorurée à 0,5 M NaCl.

IV.2.3. INFLUENCE DES SECTIONS DE FIBRES ET DE MATERIAUX EXPOSEES

Le couplage galvanique entre une fibre de carbone et l'aluminium peut être différent suivant la section de la fibre exposée à l'électrolyte (transverse ou longitudinale). L'arrangement des fibres influe en effet sur le rapport des surfaces cathodique sur anodique, et donc sur la cinétique de corrosion, ainsi que sur la réactivité des plans de graphite exposés. Cependant, aucun résultat expérimental n'est paru dans la littérature pour conforter ces remarques théoriques.

Notre étude s'est donc orientée vers l'influence de la section de fibre exposée sur la corrosion galvanique, en variant également la section de matériau exposée.

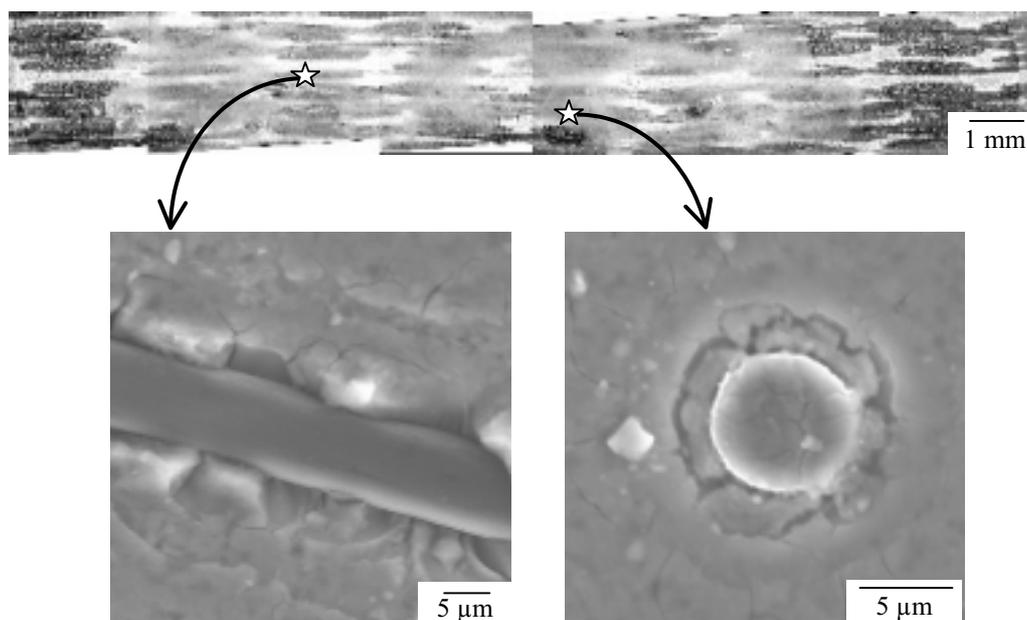


Figure IV.14 : Cavités de corrosion autour de fibres en sections transverse et axiale, localisées sur la section transverse d'un matériau composite C/1099 (C/1099a), immergé 60 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

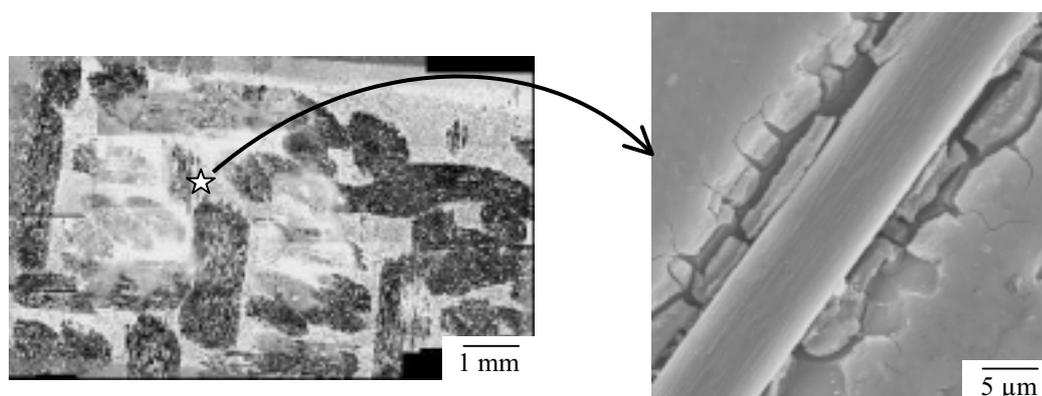


Figure IV.15 : Cavités de corrosion autour d'une fibre en section axiale, localisée sur la section longitudinale d'un matériau composite C/1099 (C/1099b), immergé 60 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

Les cavités formées autour des fibres sont comparées afin d'en déduire une tendance dans la propagation de la corrosion selon les sections exposées. La cinétique de corrosion est dépendante de deux facteurs :

- (1) la section de fibre exposée. Une section longitudinale est liée à une cavité de corrosion plus large qu'une section transverse (figure IV.14).
- (2) la section de matériau exposée. La cavité de corrosion est plus profonde lorsque est exposée à l'électrolyte, la section longitudinale des matériaux (figure IV.15).

L'arrangement des fibres et l'environnement microstructural influent donc sur le développement de la corrosion :

- ✓ le rapport de surfaces locales cathodique sur anodique est plus élevé pour une fibre en section longitudinale, ce qui laisse supposer théoriquement que la cinétique de corrosion galvanique sera plus importante dans cette configuration [Mansfeld, 1971].
- ✓ la conductivité électronique et les propriétés d'adsorption du dioxygène sur le graphite dépendent de l'axe d'alignement des plans carbonés dans la fibre (figure IV.16). De ce fait, la réactivité du couple carbone/aluminium n'est pas identique selon la section de fibre exposée à l'électrolyte [Ehrburger, 1990]. Les fibres en section axiale possèdent ainsi une surface active plus étendue que les fibres en section transverse et sont donc plus susceptibles de réduire le dioxygène présent dans l'électrolyte, pour utiliser les électrons libérés par la réaction d'oxydation de l'aluminium adjacent (cf chapitre I).
- ✓ un environnement microstructural dense, comme les sections longitudinales des matériaux, favorise le développement local de la corrosion : les produits de corrosion s'accumulent sur la surface et participent au confinement et à l'acidification locale de la solution chlorurée, accélérant ainsi les processus de corrosion.

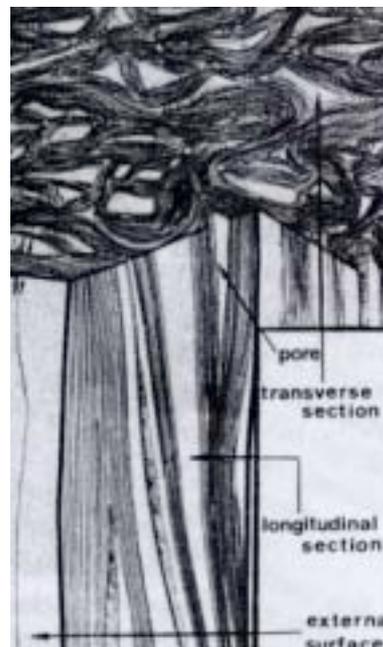


Figure IV.16 : Modèle de fibre haut module, comme la K139 [Guigon, 1984].

Guigon, M., Oberlin, A., Desarmot, G.(1984). *Fibre Science and Technology*, 20, 177-198.

Ehrburger, P. (1990). *Carbon Fibers Filaments and Composites*. Eds J.L.Figueiredo et al., 147-161.

Mansfeld, F. (1971). *Corrosion*, 27, 10, 436-442.

Les remarques concernant l'évolution de la corrosion doivent cependant être pondérées du facteur temps ; elles ne concernent en effet que des essais de corrosion d'une durée de 60 heures.

L'agencement unidirectionnel des fibres dans les mèches ne conduira pas au même mode de propagation selon la section de mèche exposée. Il serait alors intéressant d'étudier expérimentalement et de modéliser la propagation de la corrosion dans une mèche, en fonction de la section de fibre exposée, sur une durée plus longue d'immersion.

Les mèches de fibres longues en section transversale seront ainsi susceptibles de propager rapidement la corrosion au cœur du matériau (figure IV.13), compte-tenu du mode d'évolution de la corrosion galvanique proposé (figure III.16). En revanche, les mèches de fibres en section axiale propageront la corrosion jusqu'à la zone matricielle non renforcée, environ 200 µm en profondeur (largeur d'une mèche de 2000 fibres de carbone K139) ; puis, à ce stade, une autre forme de corrosion prédominera, modifiant la cinétique de dégradation du matériau.

IV.2.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA MATRICE

L'addition d'éléments d'alliage à la matrice est susceptible de modifier profondément le comportement à la corrosion des matériaux composites carbone/aluminium, dans la mesure où d'autres formes de corrosion que le couplage galvanique peuvent devenir prédominantes. Par exemple, le silicium et le magnésium de l'alliage 357 conduisent à une piqûration sévère de la matrice du matériau composite, du fait de la formation de particules intermétalliques avec le fer, impureté d'élaboration [Coleman, 1994].

L'étude de l'influence des éléments d'alliages concerne une matrice d'aluminium non allié et trois matrices d'alliages d'aluminium, choisies par E.A.D.S. pour leurs propriétés mécaniques et physiques: un alliage contenant du silicium et du magnésium (357), un alliage au magnésium (520) et un alliage contenant du cuivre, du magnésium et du zinc (7475). Le tableau IV.3 récapitule les particules intermétalliques et les secondes phases de ces matrices. Les limites de solubilités des éléments d'alliage sont indiquées à la figure I.7.

Alliage	Particules intermétalliques ou secondes phases
1099	aucune
357	Si, FeSiAl ₅ , Fe ₂ SiAl ₈
520	Al ₃ Mg ₂
7475	Mg(ZnAlCu) ₂ , Al ₂ CuMg, Al ₂ Cu

Tableau IV.3: Particules intermétalliques et seconde phase des alliages métalliques étudiés.

Les matériaux composites sont renforcés unidirectionnellement par des fibres de carbone K139 et immergés 100 heures dans une solution chlorurée à 0,5 M NaCl. Le matériau composite C/1099 sert de référence à cette partie de l'étude. Différents comportements sont déduits de cet essai de corrosion, en fonction des éléments d'alliages.

IV.2.4.1. Addition de silicium

Le silicium se solidifie préférentiellement autour des fibres de carbone. Certaines fibres présentent des cristaux de silicium sur toute leur circonférence, alors que la plupart des interfaces fibre/matrice ne contient que quelques particules réparties aléatoirement (figure IV.17).

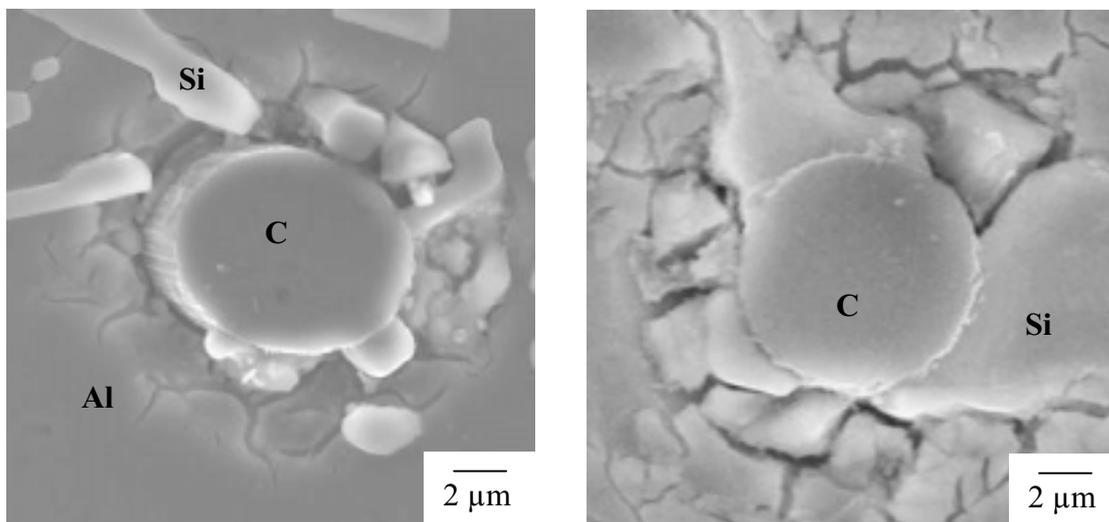


Figure IV.17: Cavités de corrosion autour de fibres de carbone et de cristaux de silicium, du matériau composite C/357.

De cet essai d'immersion, il peut être déduit que la corrosion se développe plus rapidement autour d'une fibre entourée de silicium réparti aléatoirement que d'une fibre entourée de manière quasi-homogène (plus de 75% de l'interface) de silicium.

L'approche globale du comportement à la corrosion des matériaux composites avaient déjà montré que les matrices au silicium présentaient une meilleure résistance à la corrosion que les matrices d'aluminium pur. De plus, les tests en brouillard salin effectués par E.A.D.S. montrent une bonne résistance à la corrosion de ce matériau après un mois d'exposition (figure IV.18), comparé aux autres matériaux exposés (figures IV.20 et IV.23).

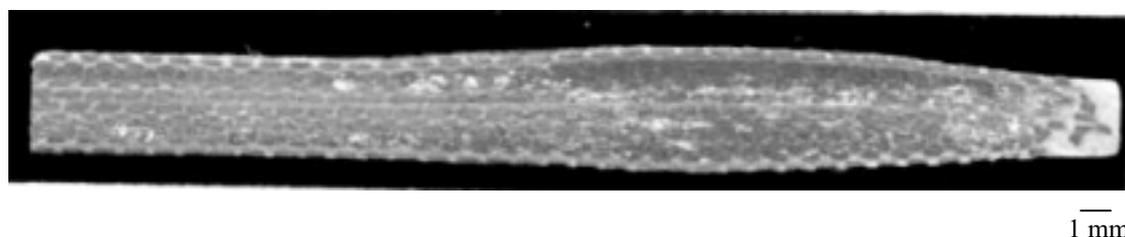


Figure IV.18 : Matériau composite C/357, après 1 mois d'exposition en brouillard salin. Léger gonflement du matériau.

Le silicium paraît donc être une barrière de corrosion entre le carbone et l'aluminium, si il est réparti de manière homogène autour des fibres. Ce résultat recoupe l'analyse bibliographique sur les revêtements anti-corrosion déposés sur les renforts (chapitre I), où les semi-conducteurs en interphase apparaissent comme des inhibiteurs partiels de la corrosion.

IV.2.4.2. Addition de magnésium

Les alliages au magnésium non renforcés sont les plus performants en terme de tenue à la corrosion. Une forte teneur comme celle du 520 (10%mass. de Mg) peut cependant produire des matériaux sensibles à la corrosion intercristalline [Vargel, 1999]. L'incorporation de renforts fibreux de carbone à cet alliage induit un comportement en milieu chloruré très différent de celui des matériaux composites C/1099 (figure IV.19).

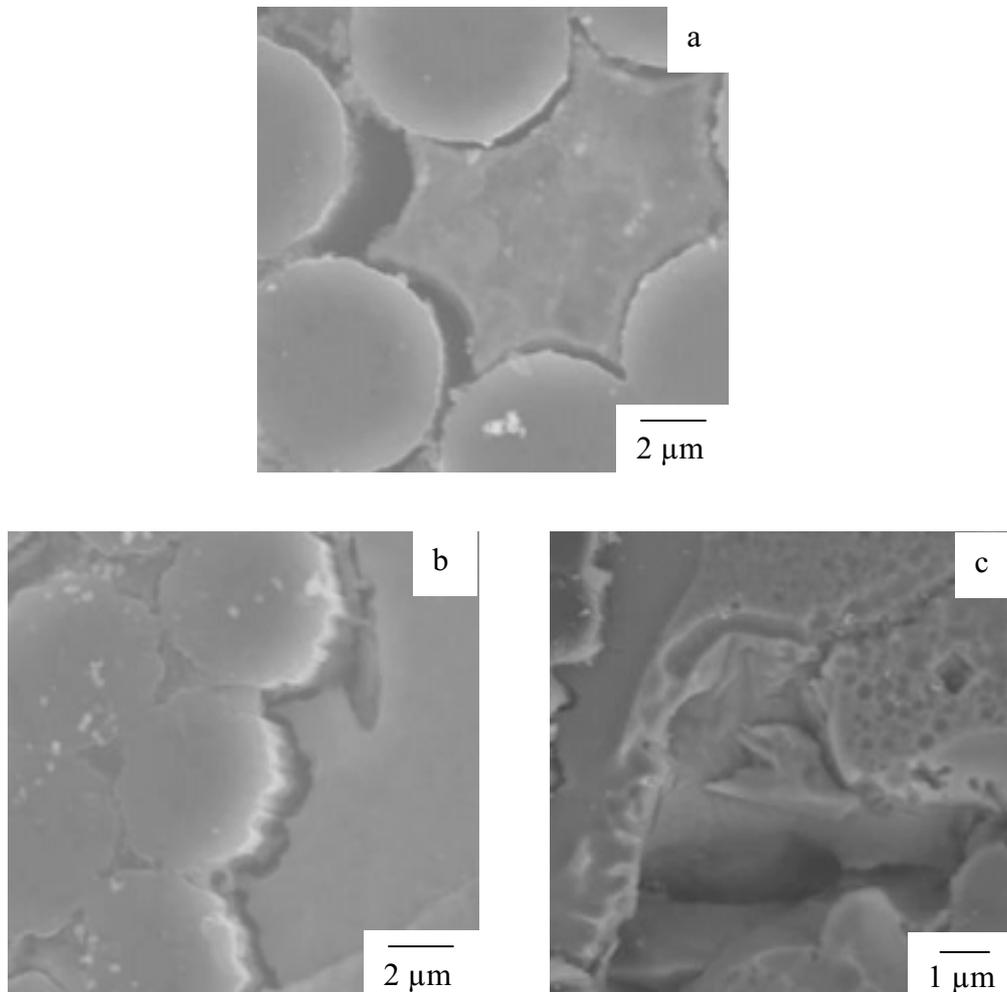


Figure IV.19: Cavités de corrosion autour de fibres de carbone dans
a) une matrice d'aluminium pur et b) une matrice 520.
c) dissolution d'une particule d' Al_3Mg_2 .

La cavité interfaciale de corrosion dans le matériau à matrice 520 est moins profonde que dans le matériau à matrice d'aluminium pur.

L'addition de magnésium induit donc une délocalisation de la corrosion de l'interface fibre/matrice vers les particules intermétalliques Al_3Mg_2 de l'alliage. Ce composé possède en effet un potentiel de corrosion inférieur à celui de l'aluminium (- 1150 mV_{ECS} contre -750 mV_{ECS}), ce qui lui confère un rôle anodique par rapport au métal. Immersé dans un électrolyte, les particules se dissolvent selon un processus galvanique, identique à celui du couple carbone/aluminium.

A première vue, cet alliage présenterait des caractéristiques de tenue à la corrosion intéressantes, comparé à l'aluminium pur : il réduirait la corrosion galvanique à l'interface fibre/matrice. Cependant, cette délocalisation de la corrosion ne doit pas se faire au détriment de la matrice, qui doit assurer la cohésion du matériau composite et le transfert de charges de la matrice vers les fibres.

Or ce pourcentage élevé de magnésium ajouté à l'aluminium conduit à un délaminage sévère du matériau composite, par dissolution quasi-totale de l'aluminium entre les nappes de tissus 2D de fibres de carbone (figure IV.20). Ceci se justifie par la précipitation intergranulaire des particules intermétalliques Al_3Mg_2 , même pour des faibles teneurs en magnésium dans l'alliage. La forte densité de particules dans les zones non renforcées de la matrice (figure IV.21) diminue la résistance à la corrosion du matériau.



Figure IV.20 : Matériau composite K139/520, exposé 1 mois à un brouillard salin. Délaminage du matériau, dû à la dissolution de l'aluminium des zones non renforcées.

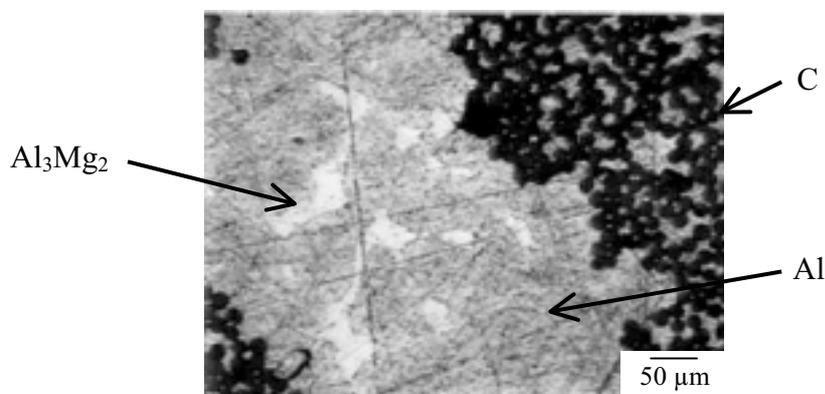


Figure IV.21 : Micrographie d'un matériau composite C/520, après recuit (500°C, 30 h).

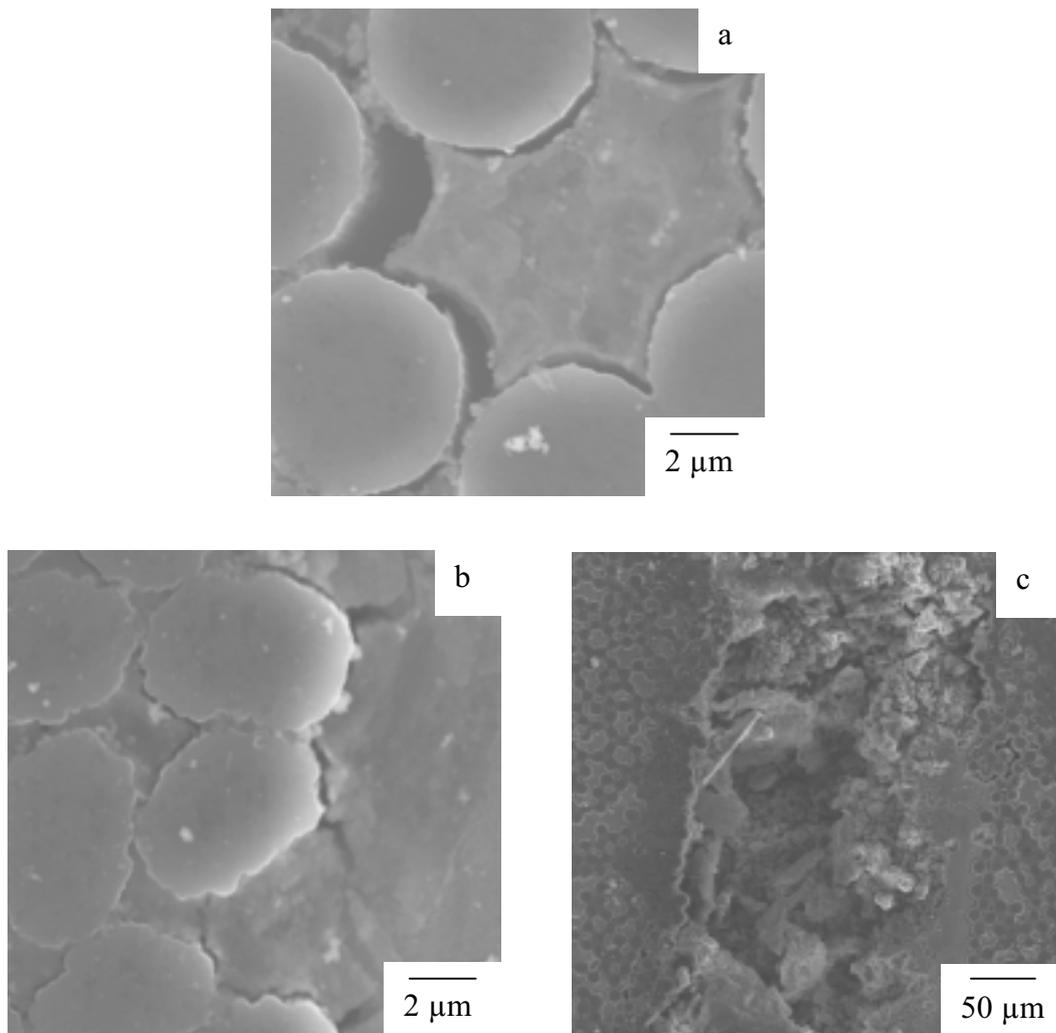
Cet essai nous montre l'intérêt de l'approche globale en complément de l'approche locale de la corrosion galvanique des matériaux composites. La délocalisation de la corrosion de l'interface fibre/matrice vers la matrice paraît réduire la dégradation du matériau à l'échelle de la fibre, alors que le comportement global du matériau indique une dégradation catastrophique liée à cette corrosion de la matrice.

L'addition contrôlée de magnésium à l'aluminium peut être un moyen de réduire la corrosion des matériaux composites à renforts de carbone. L'objectif est de délocaliser la corrosion galvanique de l'interface fibre/matrice vers les particules intermétalliques, sans dissoudre totalement les zones non renforcées de l'alliage.

IV.2.4.3. Addition de cuivre, de magnésium et de zinc

Les alliages de la série 7000 sont résistants à la corrosion après un traitement thermique visant à précipiter les composés intermétalliques du métal. Leurs caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion en font un matériau de choix pour les applications aéronautique et spatiale.

L'incorporation de renforts fibreux de carbone introduit également un couplage galvanique, qui va modifier le comportement global des matériaux obtenus (figure IV.22).



*Figure IV.22 : Cavités de corrosion autour de fibres de carbone dans
a) une matrice d'aluminium pur et b) une matrice 7475.
c) corrosion par crevasse dans une zone non renforcée de l'alliage 7475.*

Ce matériau, comme le précédent, présente une délocalisation de la corrosion de l'interface fibre/matrice vers les particules intermétalliques de l'alliage. Cette délocalisation de la corrosion s'avère également catastrophique puisqu'elle conduit à une dégradation du matériau par corrosion caverneuse. La densité de cavernes sur cet échantillon est de 4 pour 50 mm². L'essentiel du processus électrochimique se déroule donc au sein de la matrice, sans influence notable de la présence des renforts.

Les tests en brouillard salin montrent en revanche un délaminage du matériau composite moins sévère que celui du matériau composite C/520 (figure IV.23). Les particules présentes dans la zone matricielle non renforcée sont en effet différentes, par leur réactivité électrochimique avec l'aluminium, leur taille, leur localisation et leur densité.

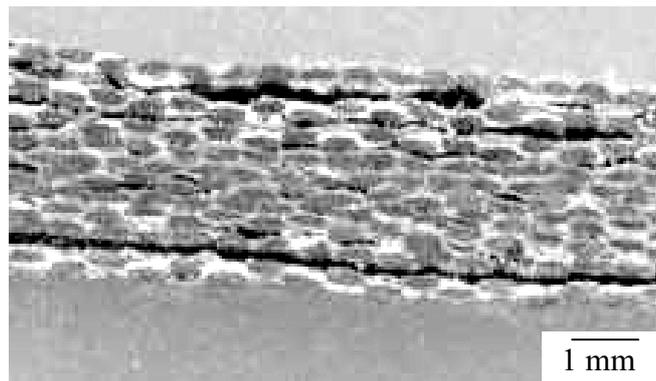


Figure IV.23 : Matériau composite K139/7475, exposé 1 mois à un brouillard salin. Délaminage du matériau, dû à la dissolution de l'aluminium des zones non renforcées.

Le choix de l'alliage 7475 comme matrice de matériau composite carbone/aluminium est donc envisageable pour délocaliser la corrosion de l'interface fibre/matrice vers la matrice. L'origine de la corrosion caverneuse devra être étudiée avant leur utilisation potentielle, pour la supprimer en améliorant les traitements thermiques appliqués au matériau.

IV.2.5. Influence du mode d'élaboration

Les principaux défauts d'élaboration liés à l'infiltration moyenne pression sous vide sont les fissures, qui apparaissent lors de l'étape de refroidissement du matériau dans le moule sous pression. Ces fissures sont localisées dans les mèches de fibres et/ou à cheval sur plusieurs mèches et elles sont dirigées selon l'axe principal des fibres ; un tiers des torons présente ce défaut d'élaboration. La présence de ces fissures témoigne de l'état des contraintes résiduelles d'ordre thermomécanique présentes dans la matrice.

Elles accélèrent localement le processus de corrosion car l'amorçage de la corrosion est favorisée par le confinement de la solution dans cette cavité profonde.

Un dégagement gazeux, provenant de l'intérieur de la fissure, est observable dès la première heure d'immersion du matériau composite, ce qui est un indicateur d'une activité électrochimique intense. La dissolution de l'aluminium en bord et en fond de fissures est donc accélérée et des dômes d'hydroxyde d'aluminium précipitent au-dessus de la fissure et de son environnement proche (figure IV.24).

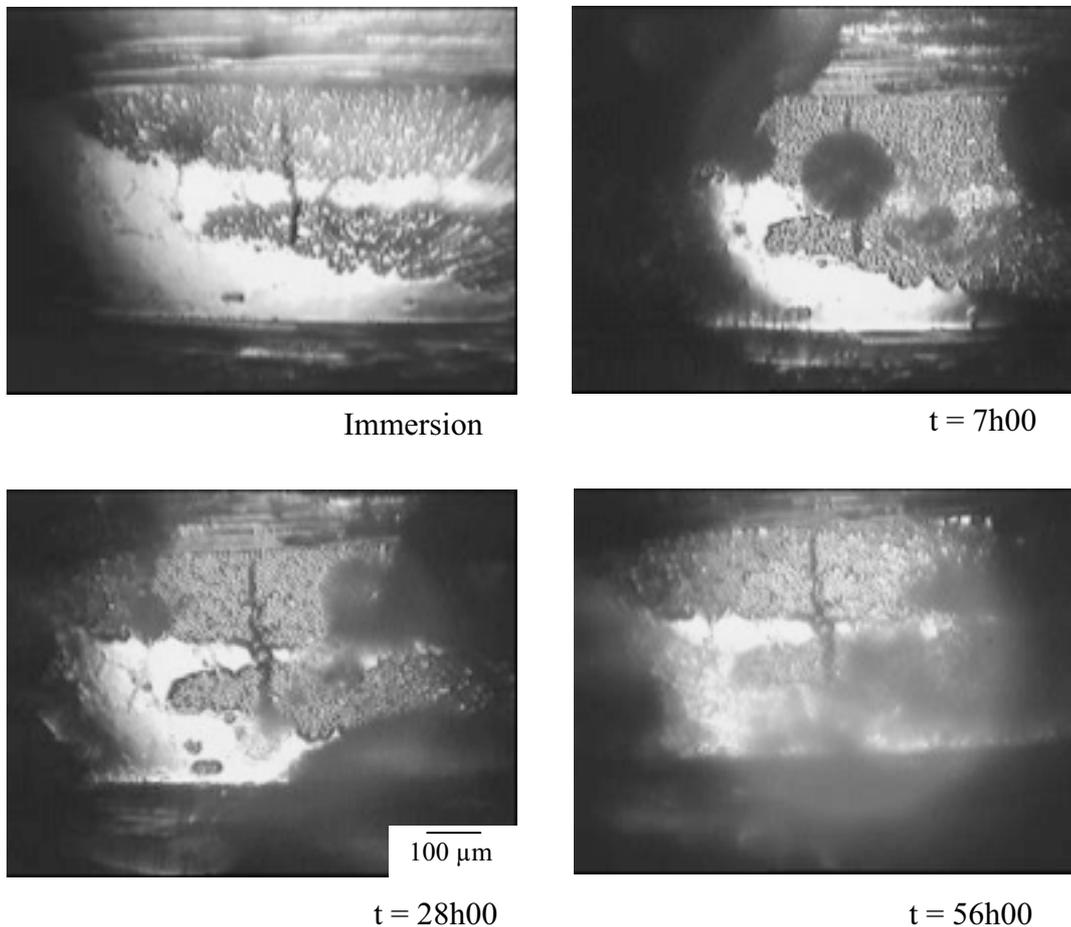


Figure IV.24 : Evolution de la corrosion autour d'une fissure sur le matériau composite C/357a, à différents temps d'immersion en solution chlorurée à 0,5M NaCl.

IV.3. UNE ANALYSE DU COMPORTEMENT A LA CORROSION DES MATERIAUX COMPOSITES DU PARTENAIRE INDUSTRIEL

L'addition d'éléments d'alliage à l'aluminium et l'incorporation de renforts fibreux au métal perturbe son comportement à la corrosion en milieu salin. Chaque facteur microstructural doit cependant être pondéré par son degré d'influence réel sur les processus de corrosion du matériau composite.

L'étude de la microstructure du matériau composite a permis de répertorier les principaux paramètres susceptibles de modifier le développement de la corrosion. Chacun a été étudié séparément et des tendances globales ou locales en ont été déduites sur leurs propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques ne peuvent être le seul critère de choix des matériaux pour une application aéronautique. Les propriétés mécaniques, physico-chimiques et les coûts des matériaux et de l'élaboration sont des notions décisives sur le plan industriel et doivent être pris en compte dans une réflexion portant sur le choix des constituants du matériau composite.

Ce paragraphe est une synthèse des résultats obtenus précédemment, combinée à des informations sur les propriétés générales des alliages et les différents coûts.

IV.3.1. FIBRES DE CARBONE K139

Les fibres de carbone K139 de Mitsubishi Dialead sont des renforts à très haut module (760 GPa). Elles ont été choisies pour apporter une grande rigidité, une stabilité dimensionnelle et une grande résistance à la rupture aux matériaux composites à matrice d'aluminium, propriétés essentielles aux pièces de structures fortement sollicitées. Ces fibres sont cependant très onéreuses, de l'ordre de 20 kF/kg, ce qui implique que ces matériaux ne pourront être utilisés que pour des applications à haute valeur ajoutée.

La stratification de plis tissés en deux dimensions, au lieu des plis unidirectionnels, pour la préforme fibreuse, améliore les propriétés mécaniques. La tenue mécanique est en effet assurée dans deux directions au lieu d'une seule, tout en réduisant la sollicitation de l'interface fibre/matrice. Ce choix technique évite également l'utilisation d'un dépôt sur les fibres pour améliorer les propriétés mécaniques dans le sens travers, soit une économie financière substantielle dans le processus d'élaboration.

L'évolution de la corrosion est liée à la densité et aux sections de fibre exposées. Les essais d'immersion en solution chlorurée indiquent que la réduction de la densité de fibres est favorable à l'amélioration de la résistance à la corrosion du matériau composite. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre de hautes propriétés mécaniques, liées à une fraction volumique de fibres élevée, et une bonne résistance à la corrosion, liée à une diminution de la densité de fibres dans le matériau.

IV.3.2. ALLIAGES D'ALUMINIUM

IV.3.2.1. Critères mécaniques ou d'élaboration

Les propriétés de l'aluminium non allié sont très faibles. Les industriels sont donc conduits, pour augmenter sa limite d'élasticité et sa résistance à la rupture, à lui ajouter des éléments entrant en solution solide ou formant des précipités intermétalliques. L'amélioration des techniques de métallurgie, et notamment des traitements thermiques spécifiques de l'aluminium, a diversifié les alliages disponibles pour les adapter au mieux aux utilisations envisagées.

Les alliages choisis par E.A.D.S. pour cette étude l'ont été d'après des critères essentiellement mécaniques ou d'élaboration. Les propriétés requises du métal pour les applications aéronautiques sont une bonne coulabilité, la ductilité et une résistance à la rupture élevée.

- (1) l'alliage 7475 est en l'occurrence déjà utilisé, après traitements thermiques, pour des applications aéronautiques, du fait de sa légèreté, de son aptitude à la mise en forme, à l'usinage et aux traitements de surface, ainsi que de ses caractéristiques mécaniques supérieures, liées au durcissement structural.
- (2) l'alliage 357 présente une bonne coulabilité à faible température, soit un gain en terme de coût d'élaboration. Sa résistance mécanique moyenne est atteinte grâce à la précipitation des phases Mg_2Si .
- (3) l'alliage 520, malgré sa coulabilité médiocre, est un candidat potentiel du fait de sa grande ductilité et de son bas point de fusion.
- (4) l'aluminium pur 1099 présente les plus faibles propriétés mécaniques, même si celles-ci peuvent être améliorées par écrouissage.

Le tableau IV.4 récapitule les principales propriétés mécaniques de ces alliages.

Alliage	Rigidité Module d'Young (GPa)	Résistance mécanique Limite élastique (traction) (MPa)	Ductilité Allongement à la rupture (traction) (%)
7475	72	550	14
357	72	300	6
520	66	330	16
1099	62	45	5

Tableau IV.4 : Principales propriétés mécaniques des alliages d'aluminium proposés comme matrice de matériau composite à renforts fibreux de carbone. [Matweb]

Ces alliages d'aluminium peuvent alors être hiérarchisés selon leurs propriétés mécaniques :

$$7475 > 357 > 520 > 1099$$

IV.3.2.2. Critères physico-chimiques

Les problèmes de compatibilité thermo-chimique entre les fibres de carbone et l'aluminium impliquent le développement de procédés d'élaboration complexes et le choix de constituants à fort potentiel. Une forte réactivité existe en effet entre le carbone et l'aluminium. La formation du carbure d'aluminium Al_4C_3 qui en résulte a pour conséquence une dégradation très nette des performances mécaniques.

Pour pallier cette incompatibilité chimique, les fibres de carbone doivent être choisies très graphitées et l'alliage d'aluminium avec un bas point de fusion. Les fibres à forte graphitisation sont en effet les moins réactives, du fait de l'alignement quasi-parfait des plans de carbone selon leur axe principal. Les alliages à bas point de fusion permettent de diminuer la température au contact des fibres durant l'élaboration du matériau composite et donc de réduire la diffusion du carbone dans l'aluminium pour former le carbure d'aluminium.

Les alliages d'aluminium sont classés selon leur point de fusion et leur coulabilité :

$$357 > 7475 > 520 > 1099$$

L'alliage aluminium-silicium présente en outre l'avantage de la solidification préférentielle du silicium autour des fibres de carbone durant l'élaboration, qui agit alors comme une pseudo-barrière naturelle de diffusion chimique, si la précipitation est homogène autour de toute la fibre.

IV.3.2.3. Critères électrochimiques

Les alliages d'aluminium non renforcés proposés par E.A.D.S. ont fait l'objet de nombreuses études de tenue à la corrosion et leur résistance relative peut être évaluée d'après la littérature [Vargel, 1999 ; Dorlot, 1986].

- (1) l'alliage 7475 non traité thermiquement possède une résistance à la corrosion relativement médiocre, notamment généralisée, du fait de la présence de cuivre. Le chrome (< 0,3%) améliore sa résistance à la corrosion sous contrainte. Un double revenu permet d'optimiser les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion des alliages de la série 7000 et d'obtenir des métaux performants en milieu agressif.
- (2) l'alliage de fonderie 357 présente une bonne résistance à la corrosion.
- (3) l'alliage 520 fait figure d'exception parmi les alliages de fonderie de la série 500. Leur résistance à la corrosion est en effet présentée comme la plus élevée. Cependant, l'ajout de plus de 6%mass. de magnésium à l'aluminium induit une précipitation importante de la phase Al_3Mg_2 aux joints de grains, ce qui réduit fortement la résistance à la corrosion de l'alliage.
- (4) la résistance à la corrosion de l'aluminium pur 1099 est bonne, du fait de la couche passive d'alumine à sa surface.

Les essais de corrosion sur matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium et renforts de carbone indiquent des tendances dans leur comportement en milieu chloruré.

A l'échelle de l'interface fibre/matrice, l'aluminium pur et l'alliage 520 réduisent le plus la corrosion galvanique, suivi par l'alliage 357. L'alliage 7475 semble sensible à la corrosion par crevasse et n'est donc pas comparé aux autres alliages, puisqu'il délocalise la corrosion trop fortement de l'interface vers la matrice.

Les essais en brouillard salin effectués par l'Aérospatiale-Matra indiquent un tout autre comportement à l'échelle globale du matériau. Les matrices d'alliages 520 et 7475 sont sujettes à une dissolution quasi-totale en un mois, alors que, dans le même temps, le matériau composite à base d'alliage 357 ne présente qu'un léger gonflement entre les nappes tissées de fibres.

Un classement des matrices d'alliage d'aluminium, selon la résistance à la corrosion du matériau composite et du métal seul, est déduit des informations présentées ci-dessus :

$$357 > 7475 > 1099 > 520$$

La hiérarchisation proposée des alliages d'aluminium sur des critères mécaniques, physico-chimiques et électrochimiques indique que le matériau composite à renforts fibreux K139, susceptible de résister le plus à la corrosion, serait à matrice 357. Cet alliage possède en effet une bonne coulabilité et un bas point de fusion, ainsi qu'une rigidité et une résistance mécanique moyennes, qui sont compensées par une bonne résistance à la corrosion.

CONCLUSION

L'origine industrielle des matériaux composites carbone/aluminium de cette étude se traduit par une microstructure complexe, tant de l'alliage matriciel que de l'arrangement des renforts dans le métal. L'influence de chaque paramètre microstructural sur la tenue à la corrosion du matériau est cependant étudiée indépendamment, afin d'estimer son importance relative dans le processus de dégradation.

L'amorçage de la corrosion à l'interface fibre/matrice est contrôlé à l'échelle submicronique, tant par des facteurs électrochimiques, comme la différence de potentiel entre les deux matériaux couplés, que par des facteurs microstructuraux, comme les hétérogénéités de surface. Le suivi in situ avec l'AFM d'un essai de corrosion indique en effet que les premières traces de corrosion apparaissent sous forme de microcavités réparties apparemment aléatoirement autour de la fibre. L'hydrolyse des carbures d'aluminium issus de l'élaboration et la rupture locale du film passif d'alumine au contact de la fibre sont proposées comme origine de cet amorçage localisé de la corrosion à l'interface fibre/matrice.

Les essais d'immersion en solution chlorurée de plusieurs matériaux composites, différant par la nature de leur matrice ou les sections de fibres exposées ont constitué la base de l'étude de l'influence des paramètres microstructuraux sur la propagation de la corrosion à l'interface fibre/matrice et sur le matériau dans sa globalité.

Le comportement en milieu salin des différents matériaux composites étudiés, combiné à certains éléments du cahier des charges du constructeur, permet de choisir le matériau C/357 comme le plus apte, parmi ceux qui ont été réalisés par le partenaire industriel.

CHAPITRE V

**AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION DES
MATERIAUX COMPOSITES**

<u>INTRODUCTION</u>	151
<u>V.1. CHOIX DU RENFORT ET DU MATERIAU D'INTERPHASE</u>	152
V.1.1. Morphologie	153
V.1.2. Critères mécaniques et thermomécanique	153
V.1.3. Texture	154
V.1.4. Réactivité chimique avec l'aluminium	156
V.1.5. Réactivité électrochimique avec l'aluminium	156
V.1.5.1. Résistivité et corrosion galvanique	
V.1.5.2. Simulation B.E.M. de la corrosion galvanique	
a) Paramètres cinétiques	
b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium	
<u>V.2. CHOIX DE LA MATRICE D'ALLIAGE D'ALUMINIUM</u>	162
V.2.1. Précipités intermétalliques et propriétés mécaniques	162
V.2.2. Eléments d'alliage et corrosion	163
V.2.2.1. Potentiel de corrosion et attaque intermétallique	
V.2.2.2. Modélisation de la corrosion galvanique	
a) Paramètres cinétiques	
b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium	
<u>SYNTHESE ET CONCLUSION</u>	169

INTRODUCTION

Les matériaux destinés à être employés dans des milieux corrosifs sont généralement choisis d'après des paramètres de composition : leur composition nominale et les teneurs en éléments résiduels pour les alliages, leur nature chimique pour les renforts. Leur comportement à la corrosion est souvent prévu d'après ce facteur pour des applications structurelles, mais cela n'est pas toujours suffisant. La structure cristallographique, l'état de surface, la morphologie, les traitements thermomécaniques qui lui ont été appliqués,... sont autant de paramètres qui peuvent conduire un matériau à avoir des comportements très variables dans un même milieu.

Les matériaux composites résultent de l'alliance intime de deux constituants aux propriétés très différentes et, de ce fait, l'analyse de leur tenue à la corrosion doit également intégrer les interactions physico-chimiques entre le renfort et la matrice. La phase de renforcement des matériaux composites à matrice métallique doit supporter les contraintes et les efforts appliqués au matériau, qui lui sont transmis par la matrice ; la structure et les propriétés de l'interface fibre/matrice jouent donc un rôle majeur dans les propriétés mécaniques et physiques du matériau composite. A cela s'ajoute la tenue à l'environnement dont l'essentiel repose sur la nature des constituants et de leur interface.

Pour pallier la mauvaise tenue à la corrosion des matériaux composites C/Al, l'introduction d'une interphase entre les deux constituants semble être l'alternative la plus appropriée à une application aéronautique, comparée aux autres modes de protection existants (chapitre I).

Différents critères de choix des renforts, des matrices et des matériaux d'interphases potentiels sont proposés dans ce paragraphe, en vue d'élaborer un matériau composite possédant une bonne tenue à la corrosion galvanique et une bonne résistance mécanique. Ils sont examinés d'un point de vue théorique, à partir d'une étude bibliographique, mais aussi d'après des résultats expérimentaux d'essais en immersion. La simulation par déplacement de contour, développée par Bucaille [1997a], est également utilisée à titre comparatif pour évaluer les assemblages céramique/matrice proposés. Plus précisément, l'influence de la composition chimique de l'alliage d'aluminium sur l'évolution de la corrosion à l'interface fibre/matrice est examinée mais aussi l'influence d'autres renforts : le carbure de silicium et l'alumine.

V.1. CHOIX DU RENFORT ET DU MATERIAU D'INTERPHASE

Différents renforts et interphases sont envisagés, d'après l'analyse bibliographique:

- ✓ les métaux : le cuivre, le nickel, l'argent
- ✓ les céramiques : le carbone, le carbure de silicium, le carbure de titane, le carbure de bore,
- ✓ les oxydes : l'alumine, la silice, le rutile.

Les critères de choix des matériaux sont énumérés dans le tableau V.1.

	Renfort	Interphase
	Résistance mécanique σ^R et rigidité E	Coefficient de dilatation thermique α
	Densité	Adhésion, mouillage
	Morphologie, texture.	Réactivité électrochimique: ρ , E_{CORR}
	Adhésion, mouillage	Réactivité chimique avec l'aluminium
Si pas d'interphase	Réactivité chimique avec l'aluminium	Epaisseur de dépôt, texture.
	Réactivité électrochimique: ρ , E_{CORR}	

Tableau V.1 : Critères de choix des renforts et des interphases pour l'aluminium.

Le tableau V.2 regroupe les propriétés des matériaux, qui permettront de les évaluer selon les critères proposés suivant qu'ils sont intégrés au matériaux composites comme renforts ou interphase.

Matériau	Matériaux pour renfort										
	Al	C	SiC	TiC	B	B ₄ C	Al ₂ O ₃	Cu	Ni	Ag	SiO ₂
Densité	2,7	2	3,2	4,9	2,6	2,5	4	8,9	8,9	10,5	2,5
E (GPa)	80	760	430	450	440	445	370	110	200	76	70
σ^R (MPa)	200	3960	3000	260	2000	1400	2930	210	300	140	60
α ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	24	-1,6*	4,5	7,7	8,2	5,6	8,7	18	13,1	19,6	5,5
ρ ($\Omega \cdot cm$)	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^5	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^3$	1	10^{14}	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	10^{10}

Matériaux pour interphase

Tableau V.2 : Propriétés des renforts ou interphases potentiels [Dialead ; Matweb] (* dans l'axe de la fibre)

Certains critères de choix des renforts et des interphases se recoupent, notamment la réactivité électrochimique du matériau par rapport à l'aluminium. Les différents critères sont donc examinés simultanément selon les fonctions envisagées pour les matériaux.

Dialead, Plaquette d'information sur les fibres de carbone

Matweb, site Internet www.matweb.com: Informations fournisseurs sur les matériaux.

V.1.1. MORPHOLOGIE

Les renforts existent sous quatre formes : particule, fibre, whisker et monofilament.

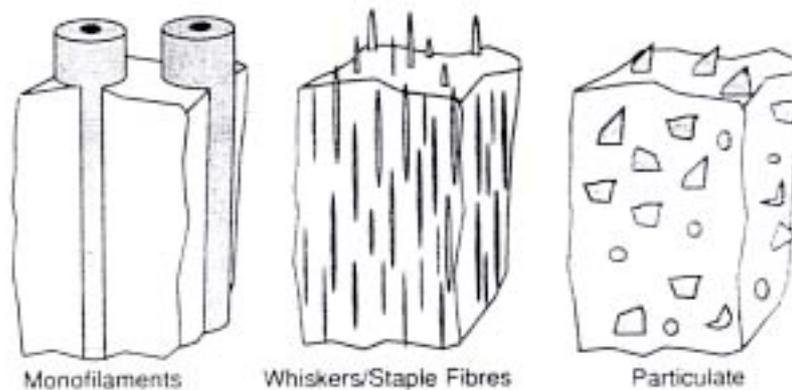


Figure V.1 : Description schématique des renforts des matériaux composites [Clyne, 1993]

Les alliages d'aluminium renforcés par des particules sont des matériaux potentiels pour les applications tribologiques (piston, disques de frein), car ils offrent une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion, malgré une contrainte à la rupture moyenne; cette morphologie n'est donc pas retenue pour les pièces de structure aéronautique, qui nécessitent une grande résistance mécanique.

Les fibres, whiskers et filaments permettent d'obtenir des propriétés mécaniques extrêmes pour les matériaux composites, du fait de la possibilité d'arrangement anisotrope des renforts dans le métal par élaboration d'une préforme. Ces renforts filiformes possèdent en effet des propriétés mécaniques élevées selon leur axe principal. Les fibres longues présentent un intérêt supplémentaire car elles permettent d'élaborer des préformes et donc de contrôler la répartition des renforts dans la matrice. De plus, les coûts d'élaboration sont les moins élevés pour les fibres qui sont donc retenues comme les renforts des matériaux composites pour les applications aéronautiques [Lindroos, 1995]. Parmi les matériaux proposés, les suivants existent sous forme de fibres :

Renforts fibreux : B, C, SiC, Al₂O₃

V.1.2. CRITERES MECANIQUES ET THERMOMECANIQUE

La phase de renforcement est essentiellement choisie selon ses propriétés mécaniques spécifiques puisqu'elle doit supporter les charges appliquées au matériau composite. Pour certaines applications spécifiques, d'autres critères sont également examinés, comme le coefficient de dilation thermique pour les applications spatiales qui nécessitent une grande stabilité dimensionnelle. Les renforts fibreux potentiels de l'aluminium sont hiérarchisés selon leur rigidité spécifique :

$$\frac{E}{\rho} : C \gg B > SiC > Al_2O_3$$

La limite d'élasticité et la contrainte à la rupture spécifiques des fibres de carbone sont largement supérieures à celles des autres matériaux candidats. Compte-tenu de l'application envisagée pour les matériaux composites étudiés, ce matériau est le plus apte à renforcer l'aluminium. Les autres critères seront examinés tout en se rappelant que, si le carbone ne correspond pas aux exigences requises, une interphase pourra pallier ses défauts.

L'application d'une interphase entre une fibre et la matrice permet de réduire les contraintes résiduelles interfaciales. Le matériau doit pour cela être choisi avec un coefficient de dilatation thermique et un module d'Young intermédiaires entre celui des constituants principaux du matériau composite. Pour les matériaux composites carbone/aluminium, toutes les interphases proposées sont susceptibles de remplir cette condition.

V.1.3. TEXTURE

Le renfort doit avoir un état de surface de rugosité minimale, pour assurer un bon contact avec l'aluminium liquide, sans porosité résiduelle à l'interface. Les fibres de carbone haut module présentent un alignement quasi-parfait des plans de graphite selon l'axe principal de la fibre, laissant apparaître une surface extérieure lisse. L'état de surface du carbure de silicium et de l'alumine sous forme fibreuse présente des stries éparses, mais qui ne sont pas un obstacle à l'élaboration d'un matériau composite avec des interfaces fibre/matrice saines.

Les revêtements sur fibres de carbone présentent des états de surface très différents selon le matériau et la technique de dépôt (tableau V.3).

Revêtement	Technique de dépôt	Etat de surface final
Cu	électrolytique ou chimique	lisse, sans défaut [Abraham, 1990]
Ni	électrolytique ou chimique	lisse, sans défaut [Abraham, 1990]
Ag	électrolytique ou chimique	incomplet [Cheng, 1990]
SiC	CVD réactive	lisse, sans défaut [Vincent, 1989, Honjo, 1986]
TiC	CVD réactive	lisse, sans défaut [Honjo, 1986]
B ₄ C	CVD réactive	lisse, sans défaut [Vincent, 1992]
Al ₂ O ₃	sol-gel	porosité, aspérité
SiO ₂	sol-gel ou traitement NaO-(SiO ₂) _x	lisse, sans défaut [Meier, 1992 ; Dash, 1988]

Tableau V.3 : Techniques de dépôt sur fibres et état de surface des revêtements.

L'efficacité des revêtements en terme de barrière de corrosion est conditionnée par leur uniformité et l'absence de porosité, pour éviter tout contact entre l'aluminium liquide et la fibre de carbone lors de l'élaboration.

L'alumine n'est donc pas retenue pour servir d'interphase entre fibre et matrice, puisqu'elle ne peut être déposée sans défaut sur les fibres de carbone.

Abraham, S., B. C. Pai, et al. (1990). Journal of Materials Science, 25, 2839-2845.

Cheng, H.M., Zhou, B.L. et al. (1990). Plating and Surface Finishing, 11, 130-132.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Honjo, K. and A. Shindo (1986). 1st International Conference on Composite Interfaces, Cleveland, Ohio, U.S.A.

Meier, B., Grathwohl, G. et al. (1992). Journal of the European Ceramic Society, 10, 237-243.

Vincent, H., Vincent, C., et al. (1989). 3rd European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France.

Vincent, H., Vincent, C., et al. (1992). Carbon, 30, 3, 495-505.

La silice en revanche présente une surface externe lisse et sans défaut, adaptée à l'utilisation prévue (figure V.2) [Dash, 1988 ; Meier, 1992].

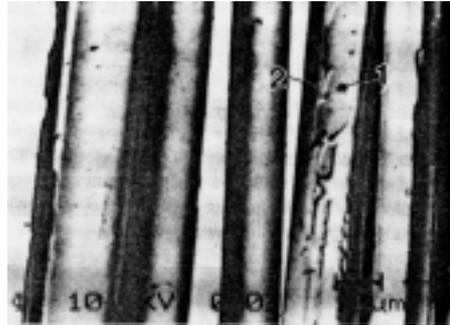


Figure V.2 : Image MEB d'un dépôt de SiO_2 sur fibre de carbone [Meier, 1992].

Les carbures de silicium, de titane et de bore sont déposés par CVD, technique qui présente l'avantage de pouvoir contrôler précisément l'épaisseur et l'état de surface du dépôt (figure V.3) [Vincent, 1989; Honjo, 1986]. Ces matériaux apparaissent donc comme une interphase de choix pour les matériaux composites carbone/aluminium.

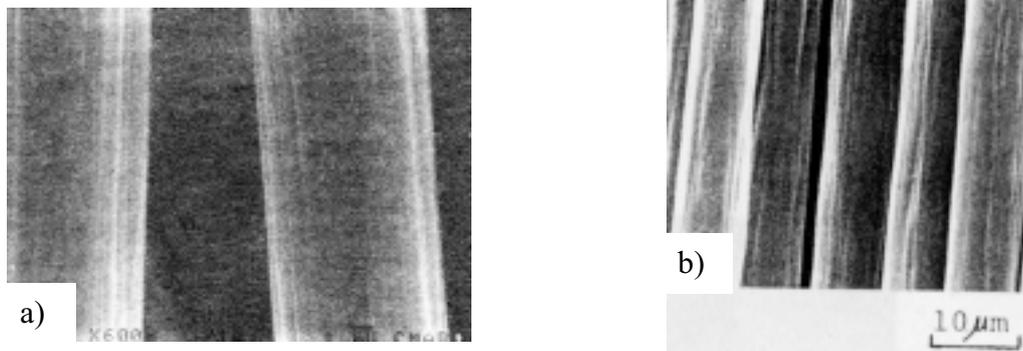


Figure V.3 : Image MEB de dépôts CVD sur fibre de carbone. a) SiC et b) TiC.

Les métaux déposés par voie électrolytique conduisent à un état de surface plus ou moins rugueux et sans défauts [Abraham, 1990 ; Cheng, 1990]

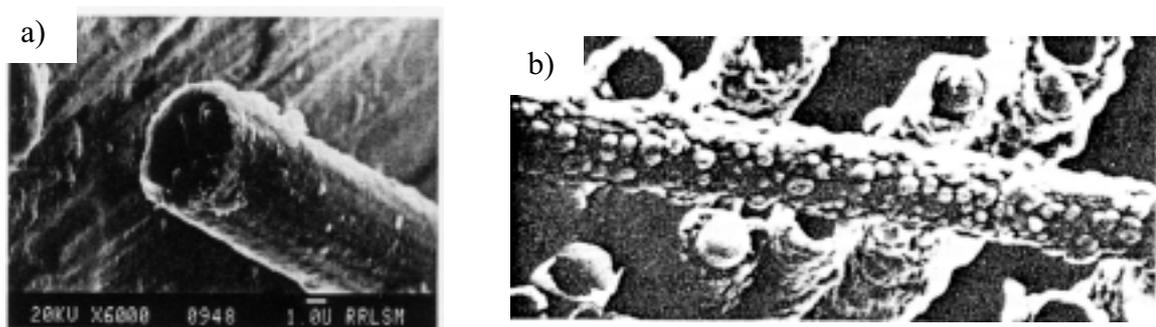


Figure V.4 : Image MEB de dépôts sur fibres de carbone. a) Ni et b) Ag.

Abraham, S., B. C. Pai, et al. (1990). Journal of Materials Science, 25, 2839-2845.

Cheng, H.M., Zhou, B.L. et al. (1990). Plating and Surface Finishing, 11, 130-132.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Honjo, K. and A. Shindo (1986). 1st International Conference on Composite Interfaces, Cleveland, Ohio, U.S.A.

Meier, B., G. Grathwohl, et al. (1992). Journal of the European Ceramic Society, 10, 237-243.

Vincent, H., Vincent, C., et al. (1989). 3rd European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France.

V.1.4. REACTIVITE CHIMIQUE AVEC L'ALUMINIUM

L'enjeu principal de l'élaboration d'un matériau composite céramique/métal est de trouver un compromis acceptable entre la mouillabilité et les réactions chimiques entre les fibres et la matrice. La qualité de l'interface fibre/matrice conditionne en effet les propriétés mécaniques du matériau composite. Le problème du carbone et du carbure de silicium est la réaction de formation du carbure d'aluminium, lors de l'élaboration ou durant l'utilisation du matériau à haute température. A contrario, l'alumine tend à être trop inerte face à l'aluminium et le mauvais mouillage qui en résulte nécessite un traitement de l'aluminium ou une pression d'élaboration plus élevée [Lindroos, 1995].

L'interface renfort/matrice peut être modifiée, pour améliorer le mouillage avec l'aluminium, par des revêtements sur les fibres avant élaboration. La présence d'une interphase fragile et discontinue, telle que le carbure d'aluminium, diminue la résistance à la rupture du matériau. L'application de métaux améliore également le mouillage entre la matrice et les renforts ; les métaux présentent également l'avantage de réagir avec l'aluminium pour former des solutions solides ou des composés intermétalliques, susceptibles d'être mis en solution par des traitements thermiques, et de permettre une interface forte sans interphase fragile.

V.1.5. REACTIVITE ELECTROCHIMIQUE AVEC L'ALUMINIUM

V.1.5.1. Résistivité et corrosion galvanique

La tenue à la corrosion galvanique des matériaux composites proposés est directement reliée à la résistivité des renforts [Hihara, 1993]. Ce processus électrochimique implique en effet une circulation des électrons dans la fibre.

Pour réduire le développement de la corrosion galvanique dans les matériaux composites carbone/aluminium, le revêtement appliqué sur les fibres doit avoir une résistivité supérieure à celle du carbone, puisqu'il forme le nouveau couple galvanique avec l'aluminium si le dépôt est d'épaisseur suffisante. Les différentes interphases envisagées peuvent être hiérarchisées en fonction de leur résistivité :



Les métaux ne sont donc pas des candidats envisageables et les études du comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites C/métal/Al confirment cette évaluation [Wielage, 1999] (cf chapitre I). Le carbure de titane possède également une conductivité trop élevée pour être une barrière de corrosion entre le carbone et l'aluminium.

Les autres interphases envisagées sont susceptibles de former des couples moins actifs avec l'aluminium que le couple C/Al.

Le bon comportement des couplages oxydes/métal est confirmé par des tests en brouillard salin sur un matériau composite à matrice d'aluminium et renforts fibreux d'alumine. Aucune trace de corrosion galvanique n'est observée, seulement une dégradation générale de la matrice en surface du matériau, due aux éléments d'alliages et à la réactivité intrinsèque du métal (figure V.5).

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1993). Corrosion Science, 34, 4, 655-665.

Lindroos, V. K., Talvitie, M. J. (1995). Journal of Materials Processing Technology, 53, 273-284.

Wielage, B., Dörner, A. (1999). Composites Science and Technology 59: 1239-1245.

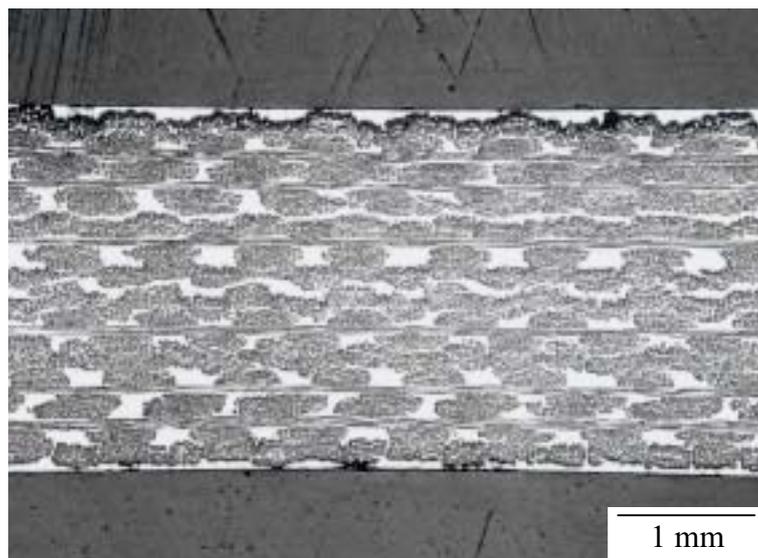


Figure V.5 : Matériau composite Al_2O_3/Al , après un mois d'exposition en brouillard salin. (Réf. E.A.D.S.).

Les matériaux composites avec des interphases de carbure de silicium ou de silice ont également fait l'objet d'études de corrosion. Le revêtement des fibres avec ces composés siliciés réduit la densité de courant de corrosion respectivement d'un facteur 3 et d'un facteur 10 [Wielage, 1998a; Dash, 1988].

Des essais d'immersion d'une matrice d'aluminium 357 renforcée par des filaments de carbure de silicium revêtus ou non de carbone, que nous avons réalisés dans une solution chlorurée à 0,5 M NaCl, ont également permis d'évaluer les couples galvaniques C/Al et SiC/Al. Les filaments de SiC sont élaborés par CVD sur substrat de tungstène et ont un diamètre de 95 μm (Réf. SM1040); les filaments revêtus de carbone sont obtenus par un dépôt, sur les filaments SM1040, de carbone pyrolytique de 4 μm d'épaisseur (Réf. SM1140+). Les observations de la propagation de la corrosion sont ainsi facilitées sur ces renforts de grand diamètre. Les rayons moyens des cavités de corrosion à l'interface renfort/matrice sont mesurés après 110 heures de test (tableau V.4) et permettent de conclure que le couple carbure de silicium/aluminium est moins sensible à la corrosion galvanique que le couple carbone/aluminium.

Matériau	SM1040/Al	SM1140+/Al
Rayon de la cavité		
à t = 40h	9,5 μm	16,8 μm
à t = 110h	12,2 μm	23,5 μm

Tableau V.4 : Rayons de cavité aux interfaces renfort/matrice de matériaux composites SM1040/Al et SM1140+/Al, après 42 et 110 heures d'immersion en solution chlorurée à 0,5M NaCl.

Dash, L. C. (1988). Thèse, Ohio State University.

Wielage, B., Dorner, A. (1998a). 8th European Conference on Composite Materials, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd.

V.1.5.2. Simulation B.E.M. de la corrosion galvanique

Pour conforter les observations expérimentales, l'évolution théorique du profil de dissolution anodique de l'aluminium pur (1099) est calculée par la méthode B.E.M. lors de son couplage avec du carbone ou du carbure de silicium.

Le couplage avec l'alumine ou la silice n'est pas modélisé car l'algorithme développé par Bucaille nécessite de tracer les courbes de polarisation des matériaux. Or la grande résistivité de ces oxydes empêche les mesures de polarisation.

a) Paramètres cinétiques du modèle

L'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel est tracée en mode potentiostatique avec l'électrode tournante. Les paramètres expérimentaux nécessaires au modèle sont extraits des courbes de polarisation de chaque matériau (figures V.6 et V.7), de manière strictement identique pour chacun. Se faisant, les matériaux sont tous considérés sous le même mode de contrôle réactionnel : activation, diffusion ou mixte. La géométrie et le degré de maillage de la cellule sont également identiques pour chaque simulation.

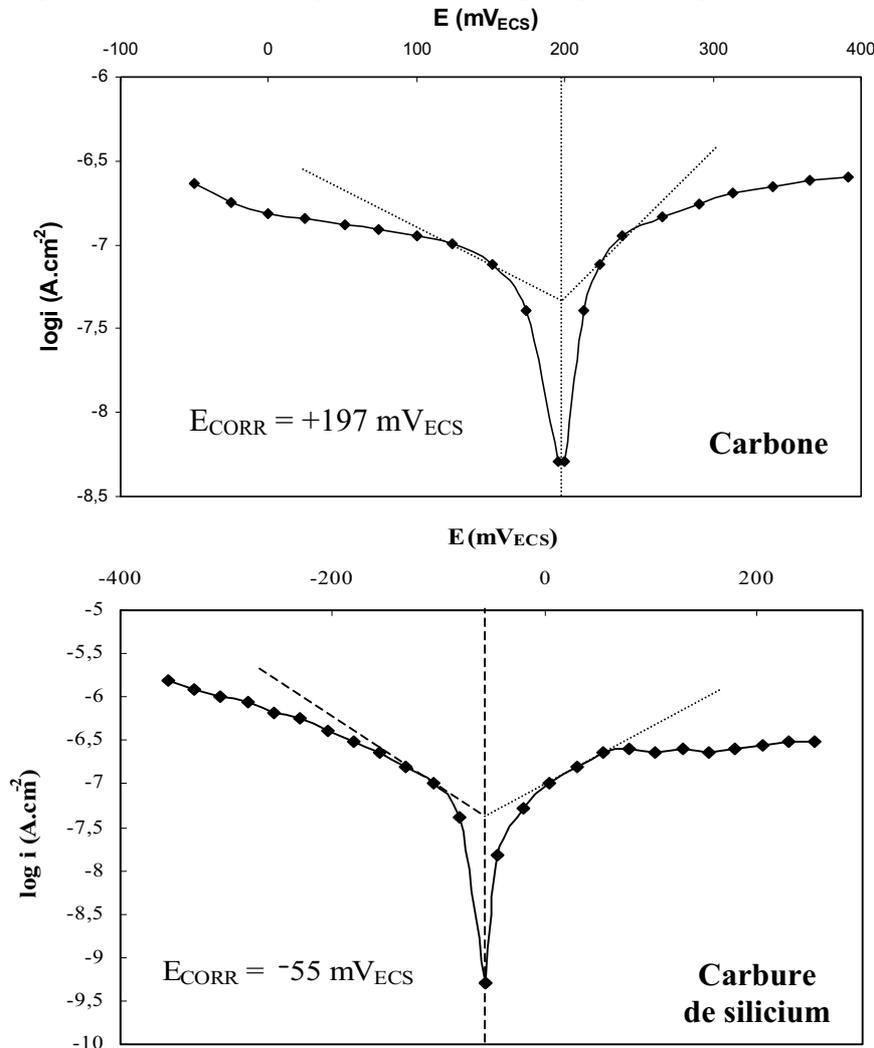


Figure V.6 : Courbes de polarisation du **carbone** et du **carbure de silicium**, tracées en solution aqueuse à 0,5 M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

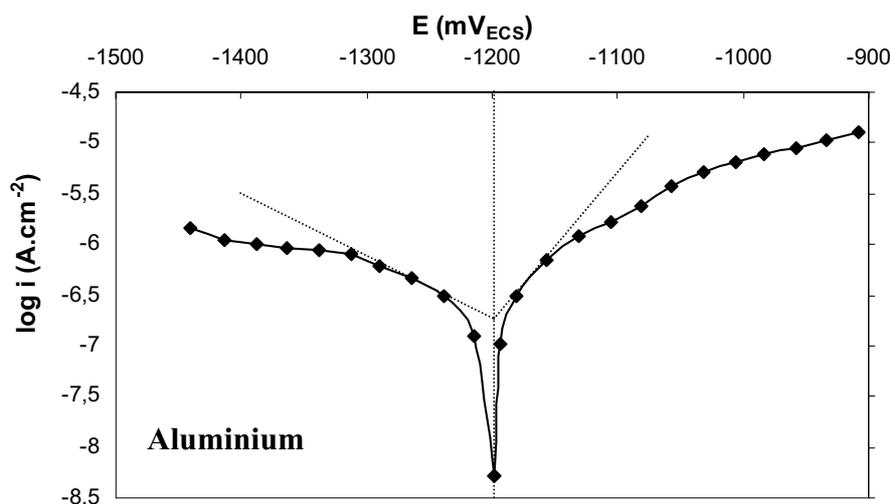


Figure V.7 : Courbe de polarisation de l'**aluminium pur** tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

Le tableau V.5 récapitule les paramètres expérimentaux introduits dans le modèle.

Matériau	C	SiC	1099
Potentiel de corrosion (mV _{ECS})	+197	-55	-1199
Coefficient de Tafel cathodique (V ⁻¹)	4,9	6,67	6,4
Coefficient de Tafel anodique (V ⁻¹)	9,7	6,67	13,4
Courant d'échange (A.cm ⁻²)	5.10 ⁻⁸	3,9.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁷

Tableau V.5 : Paramètres extraits des courbes de polarisation et insérés dans le modèle.

Le potentiel de corrosion du couple carbone/aluminium est mesuré sur un matériau composite renforcé par 50% de fibres : $E_{CORR} (C/1099) = -1199 \text{ mV}_{ECS}$. Le potentiel de corrosion du matériau composite carbure de silicium/aluminium pur en solution chlorurée à 0,5 M NaCl est extrait de la littérature [Throwsdale, 1996].

b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium

Les distributions de courant sont calculées pour 60 heures d'immersion (figure V.8) et l'évolution du profil de dissolution de l'alliage d'aluminium est obtenue en fonction du temps, avec un profil toutes les 10 heures (figure V.9).

La comparaison des calculs de modélisation B.E.M. entre un assemblage C/1099 et un assemblage SiC/1099 amène aux conclusions suivantes :

- ✓ la densité de courant calculée à l'interface entre le carbone et l'aluminium pur est inférieure d'un facteur 3,7 à celle du couple SiC/aluminium pur.
- ✓ la profondeur de la cavité de corrosion à la jonction cathode/anode est 6 fois plus faible lorsque le métal est couplé au carbure de silicium plutôt qu'au carbone.

Ce résultat confirme les mesures expérimentales précédentes.

Throwsdale, A. J., Noble, B. et al. (1996). Corrosion Science, 38, 2, 177-191.

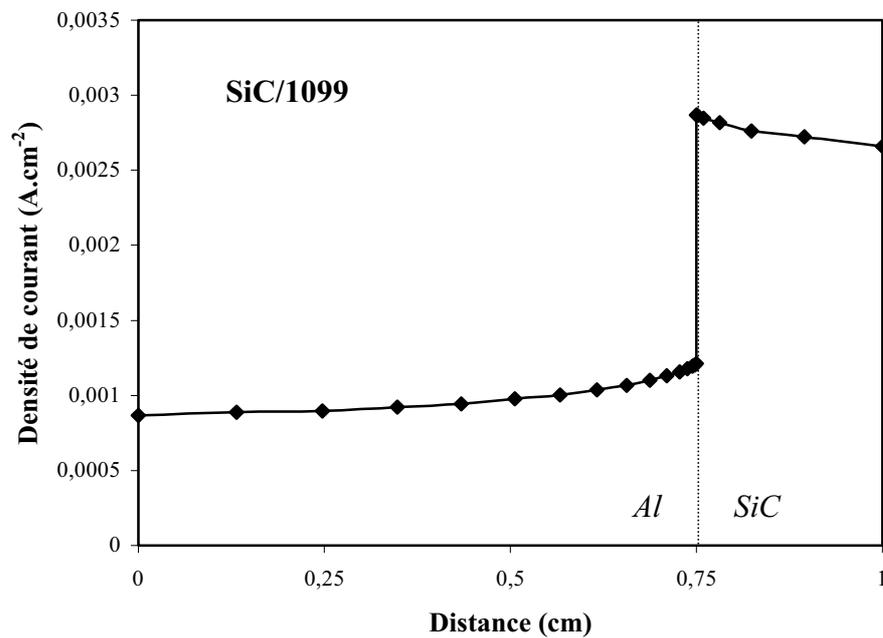
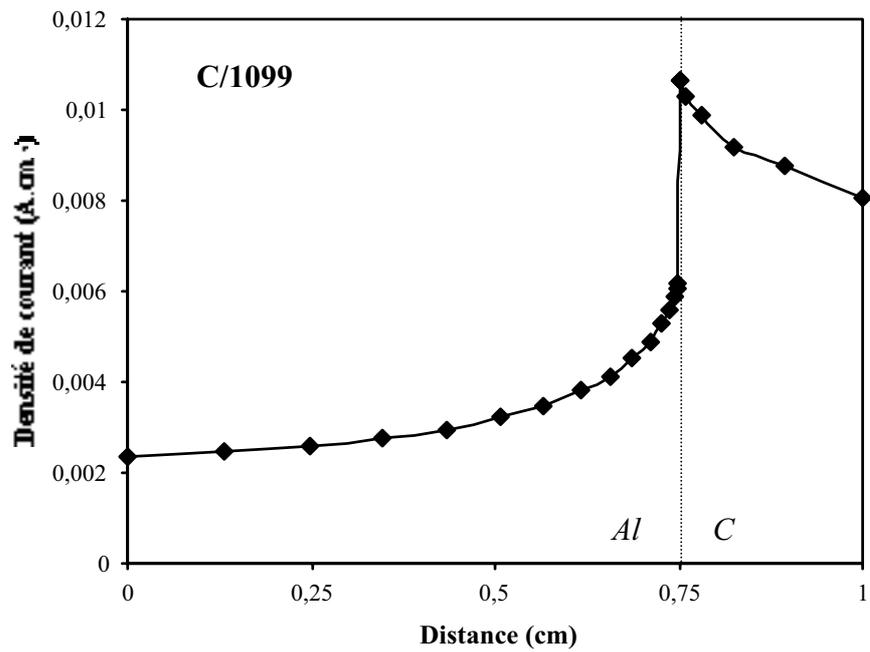


Figure V.8 : Simulation B.E.M. des distributions de **courant** dans l'électrolyte au-dessus des électrodes composites C/1099 et SiC/1099.

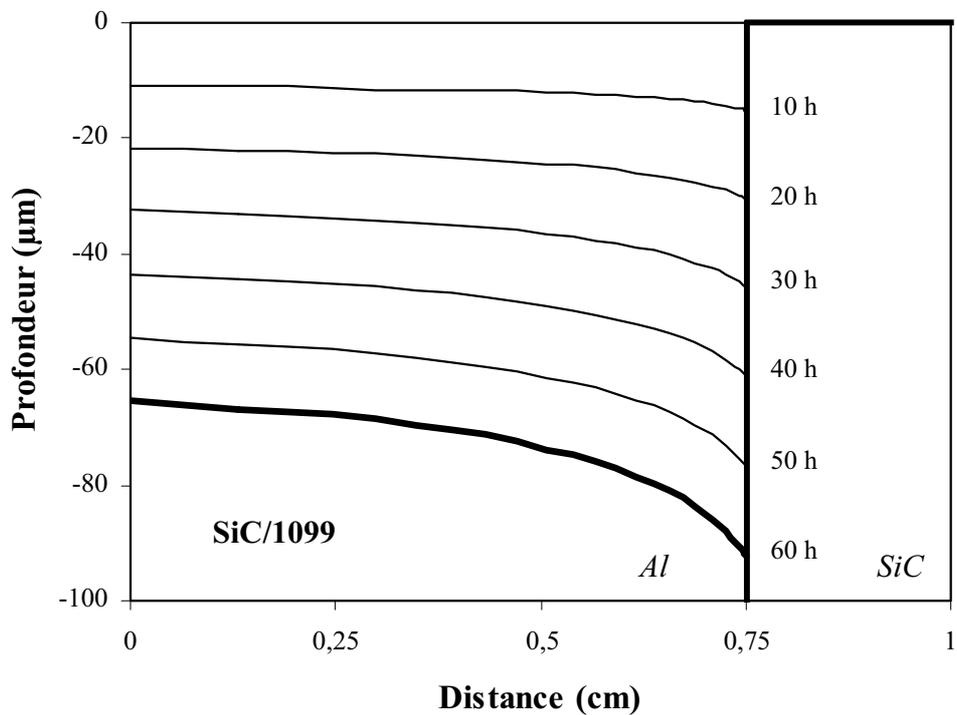
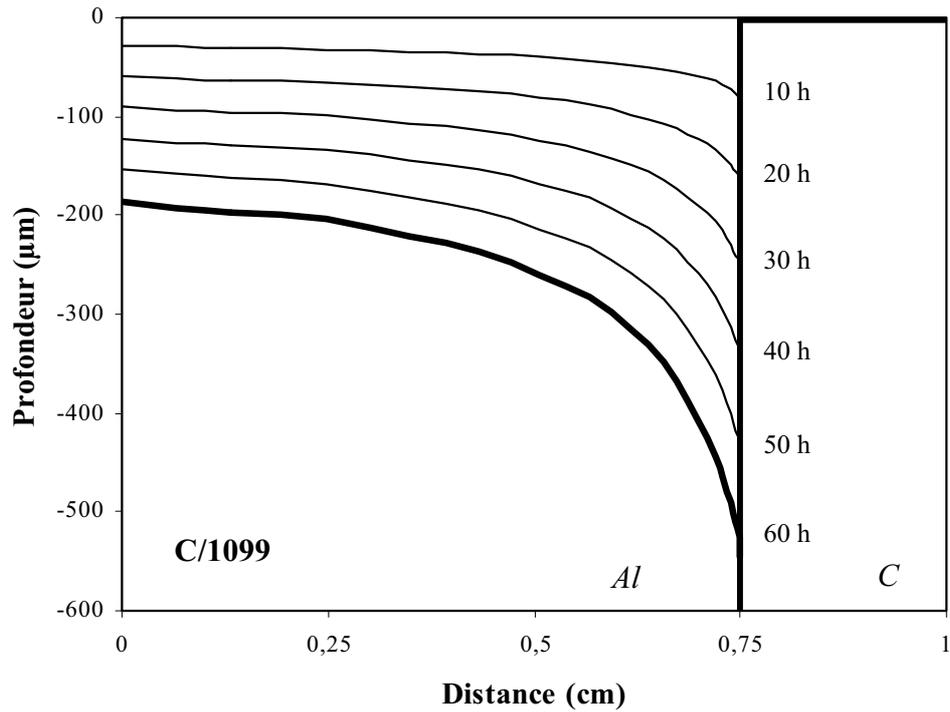


Figure V.9 : Simulation de l'évolution des **profils de dissolution** de l'aluminium pur, aux interfaces C/1099 et SiC/1099, en fonction du temps.

V.2. CHOIX DE LA MATRICE D'ALLIAGE D'ALUMINIUM

L'addition d'éléments d'alliage à l'aluminium modifie ses propriétés électrochimiques et mécaniques : la valeur de son potentiel de corrosion change et des particules intermétalliques précipitent, généralement aux joints de grains ou au contact du renfort dans le matériau composite.

Les éléments d'alliages envisagés pour cette étude sont le silicium, choisi pour améliorer la coulabilité, le magnésium et le cuivre, choisis pour le durcissement structural.

Les critères de choix proposés sont les suivants:

- ✓ distribution des éléments d'alliage
- ✓ taille et nature électrochimique des précipités intermétalliques
- ✓ résistance mécanique
- ✓ potentiel de corrosion
- ✓ réactivité électrochimique avec le carbone.

V.2.1. PRECIPITES INTERMETALLIQUES ET PROPRIETES MECANIQUES

L'aluminium allié subit des traitements thermiques de durcissement structural pour améliorer ses propriétés mécaniques. Ils ont pour effet de modifier la distribution des éléments d'alliages, par une mise en solution ou par précipitation de particules intermétalliques. Le tableau V.6 indique la résistance mécanique des alliages en fonction des phases présentes dans l'alliage.

	Système	Série	Phases principales	Domaine de résistance mécanique (MPa)							
				0	100	200	300	400	500	600	700
Sans durcissement structural	Al	1000	Al-Fe-Si	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Fe-Si series]							
	Al-Mn	3000	Al ₆ Mn	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Mn series]							
	Al-Mg	5000	Al ₃ Mg ₂	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Mg series]							
Avec durcissement structural	Al-Mg-Si	6000	Mg ₂ Si	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Mg-Si series]							
	Al-Cu	2000	Al ₂ Cu Al ₂ CuMg	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Cu series]							
	Al-Zn-Mg	7000	MgZn ₂	[Bar chart showing mechanical strength range for Al-Zn-Mg series]							

Tableau V.6 : Résistance mécanique des alliages d'aluminium [Barralis, 1986]

Séries 2000-7000

Le cuivre conduit à un durcissement structural important lors des traitements thermiques. Les propriétés de l'alliage dépendent de la précipitation : zones de Guinier-Preston, cohérentes avec la matrice, ou précipitation de grosses particules intermétalliques d'Al₂Cu.

Barralis, J., Maeder, G. (1986). Précis de métallurgie. Ed. Nathan.

L'addition de magnésium précipite la phase Al_2CuMg , améliorant la résistance mécanique du métal. L'addition de zinc précipite la phase $MgZn_2$ qui diminue la dureté de l'alliage.

Le choix d'alliages de ces séries comme matrice de matériau composite est judicieux du fait de leur résistance mécanique, mais la perte de ductilité qui en résulte diminue les propriétés globales du matériau.

Série 5000 ou 500 (alliage de fonderie)

Le magnésium coprécipite aux joints de grains sous forme d' Al_3Mg_2 , sans conduire à un durcissement structural appréciable. L'addition d'une grande quantité de magnésium (>3%) peut cependant augmenter la résistance mécanique.

Série 6000 ou 300 (alliage de fonderie)

Si le magnésium seul ne peut conduire à un durcissement structural de l'alliage, l'addition de silicium en proportion stoechiométrique améliore les propriétés mécaniques par formation de zones de Guinier-Preston de Mg_2Si sous forme d'aiguilles. Un excès de silicium améliore la coulabilité de l'alliage (alliage 357) mais réduit de manière importante sa résistance à la rupture. L'addition d'un peu de cuivre (alliage 6061) donne un des alliages les plus résistants de la série et possédant la meilleure résistance à la corrosion des alliages à durcissement structural.

Série 3000

L'addition de manganèse à l'aluminium augmente légèrement sa résistance à la rupture, tout en conservant une bonne aptitude à la déformation. Ces propriétés mécaniques ne sont cependant pas suffisantes pour une utilisation aéronautique.

V.2.2. ELEMENTS D'ALLIAGE ET CORROSION

V.2.2.1. Potentiel de corrosion et attaque intermétallique

Les éléments d'alliages modifient le comportement à la corrosion de l'aluminium renforcé :

- ✓ la mise en solution des éléments fait varier le potentiel de corrosion du métal (figure I.7), modifiant ainsi le couplage galvanique avec le carbone.
- ✓ la corrosion à l'interface fibre/matrice peut être délocalisée vers l'interface particule/métal. En effet, les particules intermétalliques peuvent avoir un comportement anodique ou cathodique par rapport à l'aluminium matriciel, suivant leur potentiel de corrosion (tableau I.4). Il en résulte:
 - soit une corrosion de la particule, créant des cavités dans la matrice,
 - soit une corrosion de l'aluminium autour des particules.

Les essais en brouillard salin, sur matériaux composites à matrice d'alliages 520, 357 et 7475, ont également montré qu'une forte densité de particules est préjudiciable à la cohésion du matériau composite puisqu'elle conduit à une dissolution totale de la matrice entre les zones renforcées (chapitre IV).

V.2.2.2. Modélisation de la corrosion galvanique

La simulation B.E.M. n'intègre pas la répartition hétérogène de l'élément d'alliage mais prend en compte son addition par la variation des paramètres électrochimiques qui en résulte. Elle est tout de même une méthode théorique de choix pour une présélection des matériaux destinés à former un matériau composite pour des applications en milieu agressif.

Les paramètres cinétiques expérimentaux, conditions limites du modèle, sont issus, pour une partie, des mesures de polarisation potentiostatique obtenues avec la technique de l'électrode tournante. Certains sont également extraits de courbes de polarisation issues de la littérature, tracées en conditions potentiodynamiques, lorsque le matériau n'était pas disponible ou la technique de l'électrode tournante non applicable.

a) Paramètres cinétiques du modèle

L'influence du silicium est étudiée sur l'alliage de fonderie 339 contenant 13%mass. de silicium et d'autres éléments d'alliages en impuretés (Cu, Ni, Mg, Fe, Mn). La solubilité du silicium dans l'aluminium est quasi-nulle ; les cristaux de silicium précipitent donc dans la matrice du matériau composite. Les coefficients de Tafel de l'alliage et le potentiel de corrosion du matériau composite sont déduits de courbes de polarisation issues de la littérature, tracées à 80 mV.mn^{-1} [Saxena, 1987].

L'influence du silicium et du magnésium est étudiée sur l'alliage 6061, qui contient 0,8%mass. de silicium et 1,2%mass. de magnésium. Il est utilisé pour les structures de résistance mécanique moyenne, nécessitant une bonne tenue à la corrosion (transport, tôlerie). Ce métal n'est pas sujet à la corrosion intergranulaire, bien que le silicium et le magnésium co-précipitent aux joints de grains pour former le composé intermétallique Mg_2Si . Les coefficients de Tafel de l'alliage et le potentiel du matériau composite sont déduits de courbes de polarisation issues de la littérature, tracées en conditions potentiodynamiques, à 6 mV.mn^{-1} [Hihara, 1989]. Les branches cathodique et anodique des courbes sont déterminées séparément, après stabilisation du matériau à son potentiel de corrosion.

L'influence du cuivre et du magnésium est étudiée sur l'alliage 2017, contenant 4%mass. de cuivre et 1%mass. de magnésium. Le cuivre réduit fortement la résistance des alliages d'aluminium dans lesquels il est présent. Seuls des traitements thermiques appropriés permettent l'utilisation de ces métaux dans des milieux aqueux, en mettant en solution des particules intermétalliques telles que Al_2CuMg et CuAl_2 . Les coefficients de Tafel de l'alliage 2017 sont déduits du tracé de la courbe de polarisation du métal suivant la technique de l'électrode tournante. Le potentiel de corrosion du matériau composite est issu de la littérature [Coleman, 1994]

Le tableau V.7 récapitule les paramètres expérimentaux introduits dans le modèle.

Hihara, L.H. (1989). Thèse, Cambridge, CA, MIT

Saxena, M., Modi, O.P. et al. (1987). Corrosion Science, 27, 3, 249-256.

Coleman, S. L., Scott, V. D. et al. (1994). Journal of Materials Science 29: 2826-2834.

Matériau	Carbone	Alliage 339	Alliage 6061	Alliage 2017
Potentiel de corrosion (mV _{ECS})	+197	-800	-720	-800
Coefficient de Tafel cathodique (V ⁻¹)	4,9	4	6,25	8,33
Coefficient de Tafel anodique (V ⁻¹)	9,7	16,25	6,67	7,69
Courant d'échange (A.cm ⁻²)	5.10 ⁻⁸	8.10 ⁻⁶	2,6.10 ⁻⁶	5,6.10 ⁻³
Potentiel de corrosion du couple (mV _{ECS})	-	-706	-700	-650

Tableau V.7 : Paramètres extraits des courbes de polarisation et insérés dans le modèle.

b) Cinétique de corrosion galvanique et profils de dissolution de l'aluminium

Les distributions de courant sont calculées pour 60 heures d'immersion et l'évolution du profil de dissolution de l'alliage d'aluminium est obtenue en fonction du temps, avec un profil toutes les 10 heures (figures V.10 à V.15).

Les valeurs de densité de courant de corrosion à l'interface carbone/alliage d'aluminium et les profondeurs des cavités de corrosion formées à la jonction des deux constituants sont comparées, pour en déduire l'alliage le plus approprié pour une association avec le carbone dans un matériau composite. Elles sont récapitulées dans la figure V.9, relativement aux valeurs simulées obtenues pour le couple carbone/aluminium pur

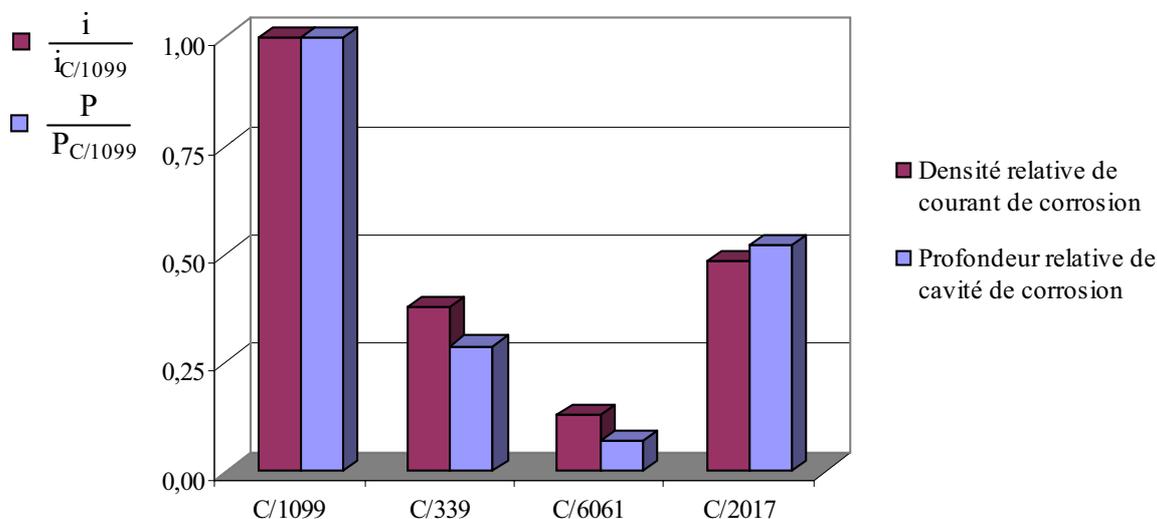


Figure V.9: Densités de courant de corrosion et profondeurs de cavité de différents assemblages entre le carbone et des alliages d'aluminium, relativement au matériau carbone/aluminium pur

L'alliage d'aluminium au silicium et au magnésium est, d'après l'étude théorique de simulation B.E.M., le plus approprié pour être la matrice d'un matériau composite à renforts de carbone, destiné à des applications en milieu salin.

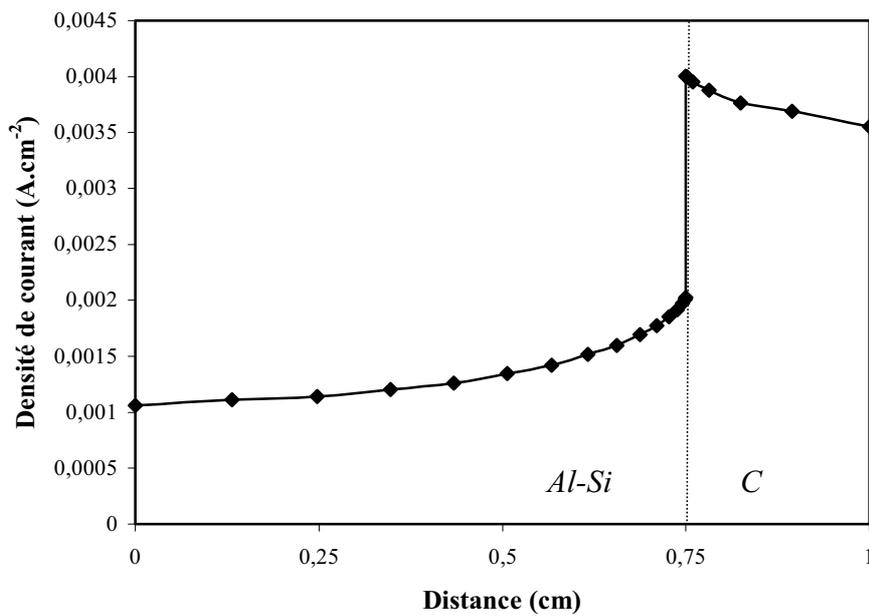


Figure V.10 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/339.

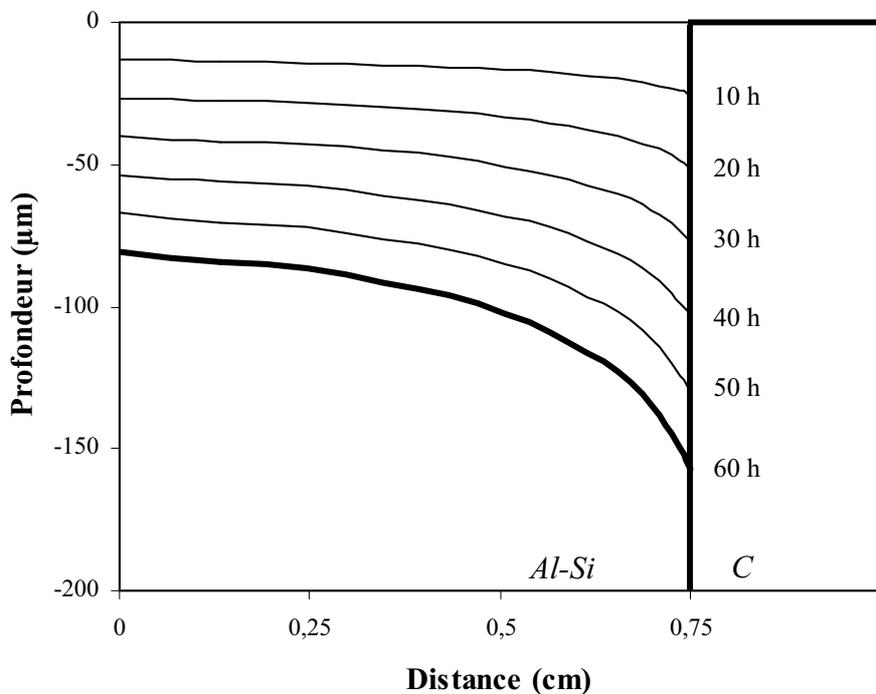


Figure V.11 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 339, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

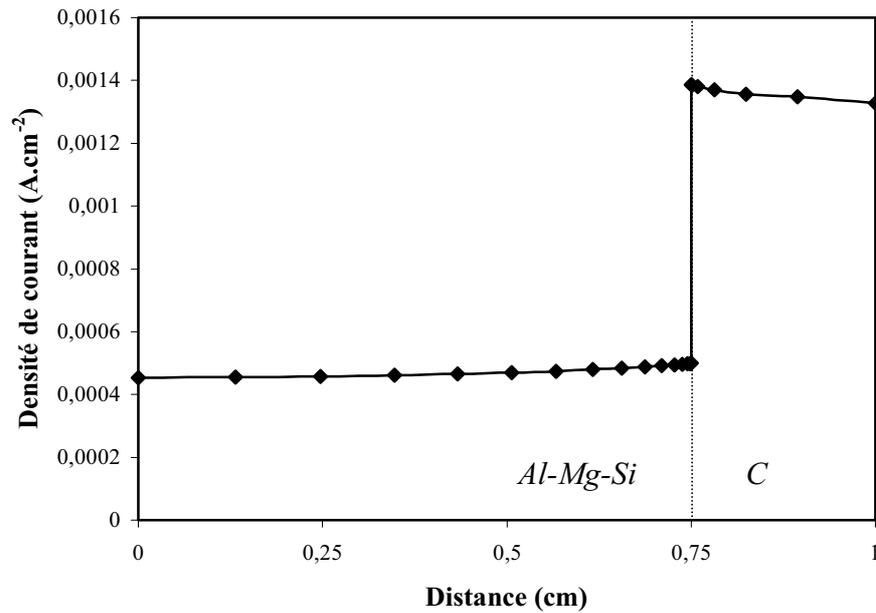


Figure V.12 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/6061.

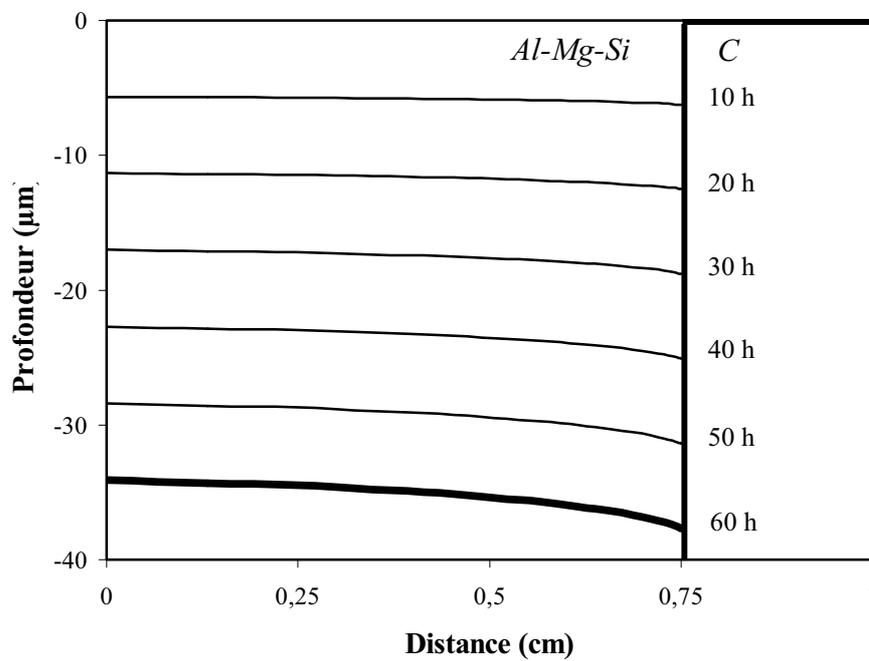


Figure V.13 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 6061, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

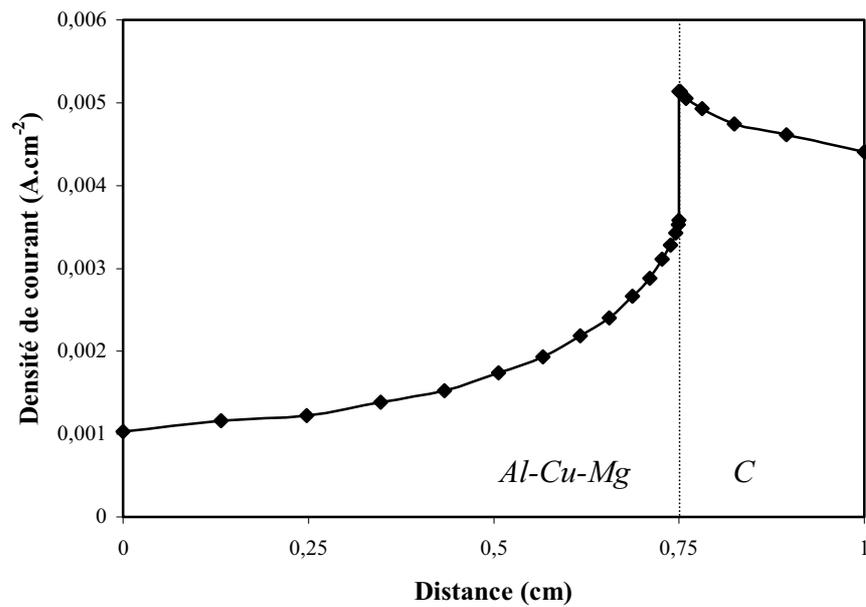


Figure V.14 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/2017.

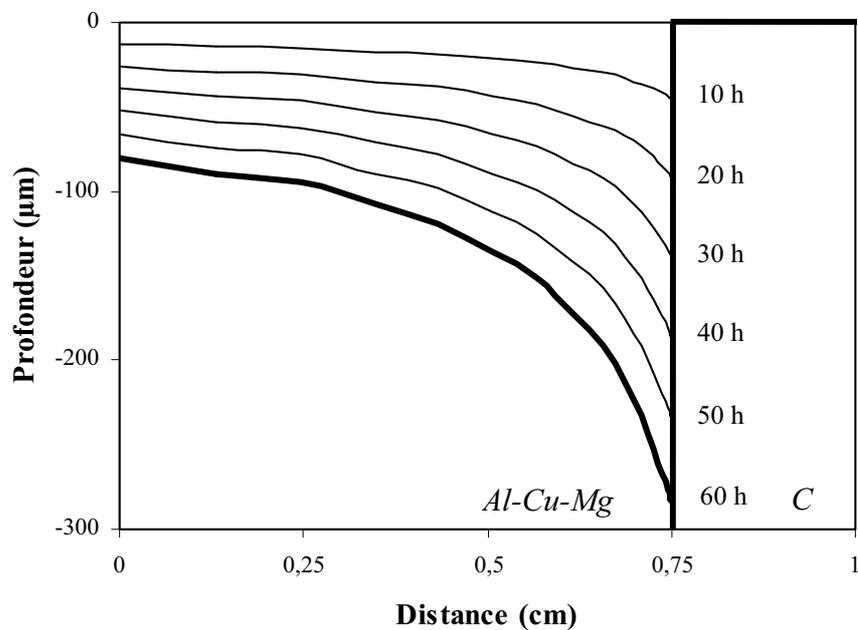


Figure V.15 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 2017, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

SYNTHESE ET CONCLUSION

Les matériaux susceptibles de former un matériau composite possédant de bonnes résistances mécanique et à la corrosion ont été identifiés indépendamment, d'après divers critères allant des propriétés mécaniques au comportement à la corrosion en milieu salin. Ces critères ont été examinés d'après une étude bibliographique mais aussi d'après des essais de corrosion, en immersion et en brouillard salin, et une simulation B.E.M. de la corrosion d'assemblages céramique/métal.

La phase de renforcement a été principalement choisie d'après sa rigidité, sa contrainte à la rupture et sa résistivité. Les fibres longues de carbone sont les renforts les plus adaptés à l'élaboration de matériaux composites à base d'aluminium, destinés à être fortement sollicités mécaniquement. Cependant, la formation de carbure d'aluminium lors de l'élaboration par voie liquide et la faible résistivité du carbone induisent une mauvaise tenue à la corrosion de ces matériaux en environnement salin.

Un revêtement de carbure de silicium sur les fibres serait un compromis acceptable pour réduire la formation de l'interphase et augmenter la résistance à la corrosion :

- ✓ le carbure de silicium agit en effet comme une barrière de diffusion entre le carbone et l'aluminium, pour prévenir de la formation du carbure d'aluminium [Vincent, 1989; Wang, 1996]. Les propriétés mécaniques du renfort sont réduites, mais l'interface fibre/matrice est améliorée, par réduction de la quantité d' Al_4C_3 . Se faisant, un des sites d'amorçage de la corrosion interfaciale est supprimé, permettant de retarder l'évolution de la corrosion galvanique.
- ✓ de plus, le carbure de silicium possède une résistivité suffisamment élevée, non pas pour supprimer, mais pour limiter le développement de la corrosion à l'interface fibre/matrice [Hihara, 1989] : il agit ainsi comme un semi-isolant dans le circuit électrique équivalent à l'assemblage céramique/métal [Hihara, 1993]. Son dépôt sur les fibres modifie le couple galvanique, le rendant moins réactif en milieu salin.

Le choix de l'alliage d'aluminium pour élaborer un matériau composite à renforts fibreux de carbone doit intégrer les propriétés mécaniques du métal mais aussi du matériau final. Une résistance mécanique moyenne de l'alliage sera acceptable dans la mesure où les fibres peuvent supporter la charge appliquée au matériau composite. La simulation B.E.M. couplée aux essais de corrosion permet de choisir les alliages au magnésium-silicium (série 6000 ou 300 selon la composition) et éventuellement les alliages au silicium pour être les matrices de matériaux composites à renforts de carbone ou de C/SiC, possédant la meilleure résistance à la corrosion en conservant les propriétés mécaniques nécessaires à l'application visée.

Une remarque peut être faite sur les alliages au magnésium. Les études précédentes (chapitre IV) ont montré que la délocalisation de la corrosion de l'interface fibre/matrice vers les particules intermétalliques d' Al_3Mg_2 de la matrice peut être un atout pour réduire la corrosion galvanique, dans la mesure où la teneur en magnésium dans l'alliage n'est pas trop élevée et les traitements thermiques adaptés. Des études complémentaires avec des matrices d'aluminium allié à 3 ou 4 % de magnésium pourraient montrer un matériau apte en terme de tenue à la corrosion.

Hihara, L. H., Latanision, R. M. (1993). Corrosion Science 34(4): 655-665.

Vincent, H., Vincent, C., et al. (1989). 3rd European Conference on Composite Materials, Bordeaux, France.

Wang, Y. Q., Zhou, B. L. (1996). Composites Part A 27A: 1139-1145.

Wielage, B., Dörner, A. (1998). 8th European Conference on Composite Materials, Naples, Italy, Woodhead Publishing Ltd.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'étudier le comportement à la corrosion de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres longues de carbone et de proposer des améliorations visant à augmenter leur durée de vie dans leur environnement de mise en service.

La démarche entreprise pour atteindre ces objectifs s'est articulée autour de trois thèmes :

- (1) la mise au point d'une procédure d'analyse locale de la corrosion galvanique à l'interface fibre/matrice intégrant des essais de corrosion en immersion et une étude théorique par modélisation B.E.M..
- (2) la compréhension des processus de corrosion galvanique et de l'influence de la microstructure du matériau sur sa tenue à la corrosion en milieu salin.
- (3) l'amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux composites, par la recherche des constituants adéquats.

L'évaluation de la corrosion localisée, et plus particulièrement de la corrosion galvanique, nécessite une procédure d'analyse locale des processus à l'échelle de la microstructure du matériau. Les techniques globales de mesures de courant donnent accès à une cinétique moyenne de dégradation sur tout le matériau et n'indiquent pas le niveau de localisation des processus et la morphologie des défauts de corrosion créés.

L'approche locale s'articule en trois points, entre expérience et théorie :

- ✓ une combinaison originale de microscopes in situ et de techniques d'analyse topographique d'images numériques. La microscopie à force atomique et la vidéomicroscopie in situ se complètent pour une observation de l'amorçage et de la propagation de la corrosion. La reconstruction en trois dimensions de paires stéréoscopiques, acquises au microscope électronique à balayage, donne accès à la morphologie et au volume des cavités de corrosion à l'interface carbone/aluminium.
- ✓ une modélisation semi-empirique et analytique de la propagation de la corrosion à l'interface entre une fibre et la matrice. La cinétique de corrosion galvanique est écrite en fonction du temps, à partir des données extraites des essais de corrosion. Elle permet de prévoir la vitesse de dégradation des matériaux composites en milieu salin.
- ✓ une simulation par la méthode des éléments frontières de la corrosion galvanique dans un assemblage céramique/métal. Le modèle, développé par Bucaille, permet d'estimer la densité de courant au-dessus d'un assemblage céramique/métal, ainsi que l'évolution du profil de dissolution anodique. Les résultats quantitatifs n'étant pas en accord avec l'expérience du fait du choix des conditions limites intégrées au calcul, cette approche théorique est utilisée à titre comparatif pour évaluer des assemblages céramique/métal.

L'application de cette approche locale a servi à identifier le mécanisme local de la corrosion galvanique : son amorçage est perpendiculaire à l'axe de la fibre, d'après des facteurs microstructuraux, puis, sous l'influence du processus galvanique, elle se propage le long de l'interface fibre/matrice.

Les mécanismes de corrosion galvanique sont ainsi régis par des facteurs électrochimiques, liés à la nature des matériaux et à l'environnement, mais aussi par la microstructure intrinsèque du matériau composite :

- les carbures d'aluminium, issus de la réaction chimique entre la fibre et la matrice, s'hydrolysent et sont en partie responsables de l'amorçage rapide de la corrosion.
- l'arrangement des renforts conditionne la propagation de la corrosion, suivant la section de fibre exposée à l'électrolyte.
- les particules intermétalliques délocalisent la corrosion de l'interface fibre/matrice vers la matrice et peuvent être responsable d'une décohésion forte des nappes de tissus fibreux infiltrés.

L'analyse de la tenue à la corrosion des divers matériaux industriels étudiés est la base d'une réflexion sur le choix des matériaux pour les applications aéronautiques. L'amélioration de la tenue à la corrosion est envisagée par intercalation d'une interphase entre les fibres et la matrice. L'examen de différents critères mécaniques, physico-chimiques et électrochimiques, concernant les renforts et matériaux d'interphases potentiels et les alliages d'aluminium envisageables, permet de proposer le matériau composite le plus apte à subir des sollicitations mécaniques en atmosphère marine : il s'agit de l'alliage d'aluminium 6061 renforcé par des fibres de carbone haut module revêtues de carbure de silicium.

L'ensemble des résultats de cette thèse montre le potentiel de cette classe de matériaux pour des applications aéronautiques. Pour approfondir cette étude, différents axes de recherche peuvent être envisagés :

- (1) La prise en compte par la simulation numérique de l'influence d'une interphase entre deux matériaux couplés galvaniquement.
- (2) La validation expérimentale du choix du matériau composite C/SiC/Al (allié)
- (3) La corrélation entre le comportement local et le comportement global en prenant en compte l'architecture fibreuse.
- (4) L'étude de l'influence des hétérogénéités de fraction volumique de renfort lié à l'architecture de la préforme fibreuse en s'appuyant sur des matériaux modèles (filament isolé dans la matrice, "mèche" de filaments, ...).
- (5) L'influence des traitements thermiques sur la corrosion de l'alliage d'aluminium en présence des renforts. L'évaluation de la délocalisation de la corrosion de l'interface fibre/matrice sera étudiée expérimentalement en fonction des éléments d'alliages et notamment de la distribution et de la taille des précipités intermétalliques.
- (6) L'étude du comportement à la corrosion sous contrainte des matériaux composites envisagés. L'approche locale mise en place dans le contexte de la corrosion galvanique peut être appliquée à l'étude de la transition cavité de corrosion – fissure (phase d'amorçage) et à l'analyse de l'influence des renforts sur les processus physico-chimiques impliquées dans la propagation des fissures de corrosion sous contrainte.

ANNEXES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
LISTES DES FIGURES, TABLEAUX ET RELATIONS
LISTE DES ABREVIATIONS

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abraham, S., Pai, B. C. et al. (1990).**
“Studies on nickel coated carbon fibres and their composites.”
Journal of Materials Science, 25, 2839-2845.
- Amateau, M.F. (1976).**
“Progress in the Development of Graphite/Aluminum Composites using Liquid Infiltration Technology.”
Journal of Composite Materials, 10, 279-296.
- Aoki, S., Kishimoto, K. et al. (1988).**
“Analysis of Potential and Current Density Distributions Using a Boundary Element Method.”
Corrosion, 44, 12, 926-932.
- Arnott, D.R., Hinton, B.R.W. et al. (1986).**
Corrosion 86, NACE, Paper n° 197.
- Aylor, D. M., Ferrara, R. J. et al. (1984).**
“Marine corrosion and protection for graphite/aluminum metal matrix composites.”
Materials Performance, 7, 32-38.
- Aylor, D. M., Moran, P.J. (1985a).**
“Effect of Reinforcement on the Pitting Behavior of Aluminum-Base Metal Matrix Composites.”
Journal of the Electrochemical Society, 132, 6, 1277-1281.
- Aylor, D. M., Kain, R.M. (1985b).**
“Recent Advances in Composites in the United States and Japan.”
Ed. J.R. Vinson, M. Taya, STP864, ASTM, Philadelphia, PA.
- Aylor, D. M., Moran, P. J. (1986).**
“Pitting Corrosion of 6061 Aluminum Alloy Foils in Sea Water.”
Journal of the Electrochemical Society, 133, 5, 949-951.
- Aylor, D. M. (1990).**
“Corrosion of Metal-Matrix Composites.”
Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.859.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Baboian, R., Pohlman, S.L. (1990).**
“Galvanic Corrosion.”
Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.83.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R. (1983).**
Electrochimie – Principes, méthodes et applications.
Ed. Masson, Paris

Bardal, E., R. Johnsen, et al. (1984).

“Prediction of Galvanic Corrosion Rates and Distribution by Means of Calculation and Experimental Models.”

Corrosion, 40, 12, 628-633.

Barralis, J., Maeder, G. (1986).

Précis de métallurgie.

3^{ème} éd., Ed. Nathan, 124-131.

Bhagat, R. B., Amateau, M. F. et al. (1989).

“Squeeze Cast Metal Matrix Composites : Evaluation of Their Strength, Damping Capacity and Corrosion Resistance.”

Journal of Composite materials, 23, 9, 961-975.

Bittner, D., Kotte, R. (1992).

“The Coating of Carbon Fibre Reinforced Composite (CCC) - Research, Development and Application.”

Pmi, 24, 5, 291-295.

Boffardi, B.P. (1990).

“Control of Environmental Variables in Water Recirculation Systems.”

Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.487.

American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Brebbia, C.A. (1978).

The Boundary Element Method for Engineers.

Pentech Press, London.

Bucaille, P., Oltra, R. et al. (1995).

“Etude de la corrosion galvanique par profilométrie laser. Application aux alliages d'aluminium.”

Revue de Métallurgie – CIT/Science et Génie des Matériaux, 9, 1075-1081.

Bucaille, P. (1997a).

“Etude expérimentale et modélisation B.E.M. des phénomènes de couplage galvanique dans les cas d'une évolution des distributions du potentiel et du courant.”

Thèse, Université de Bourgogne.

Bucaille, P., Oltra, R. et al. (1997b).

“Theoretical and experimental studies of galvanic corrosion between aluminium and Al-4%Cu alloys.”

Materials Science Forum, 242, 207-212.

Buff, H. (1857).

Liebigs Ann. Chem., Vol. 102, 265-284.

Chen, X., Zhen, G. et al. (1996).

“A TEM study of the interfaces and matrices of SiC-coated carbon fibre/aluminium composites made by the K_2ZrF_6 process.”

Journal of Materials Science, 31, 4297-4302.

Cheng, H.M., Zhou, B.L. et al. (1990).

“Chemical Silver Plating on Carbon Fibers.”
Plating and Surface Finishing, 11, 130-132.

Clement, J. P., Rack, H. J. (1989).

“Interfacial Modification in G/Al Metal Matrix Composites.”
Symp. High Temp. Compos., Proc. Am. Soc. Compos., Ed. Technomic, Lancaster, Pa, 11-20.

Clyne, T.W., Withers, P.J. (1993).

“An Introduction to Metal Matrix Composites.”
Cambridge University Press.

Coleman, S.L., McEnaney, B. et al. (1992).

“Corrosion Behaviour of Metal Matrix Composites.”
5th European Conference on Composite Materials, 4-10 April, Bordeaux, France.
Ed. A.R. Bunsell, J.F. Jamet, A. Massiah, 493-498.

Coleman, S.L., Scott, V. D. et al. (1994).

“Corrosion Behaviour of Aluminium-Based Metal Matrix Composites.”
Journal of Materials Science, 29, 2826-2834.

Czyrkliś, W.F. (1985).

“Corrosion evaluation of graphite-aluminium and graphite-magnesium metal matrix composites”
Corrosion 85, National Association of Corrosion Engineers, Paper n°196.

Dash, L. C. (1988).

“The mechanism of corrosion and corrosion control of aluminium/graphite metal matrix composites.”
Thèse, Ohio State University.

Davis, G.D., Moshier, W.C., Fritz, T.L. et al. (1990).

“Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, supersaturated aluminium alloys.”
J. Electrochem. Soc., 137, 422-427.

Deltombe, E., Pourbaix, M. (1955).

“Comportement électrochimique de l'aluminium. Diagramme d'équilibre E-pH du système Al-H₂O à 25°C.”
Rapport technique RT.42, Cebelcor.

Deltombe, E., Vanleughenhache, C. et al. (1974).

“Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.”
NACE, 168-175.

Dexter, S.C. (1990)

“Marine corrosion, Sea water.”
Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.893.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Doig, P. and P. E. J. Flewitt (1979).

“A Finite Difference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for Semi-Infinite Linear Coplanar Electrodes.”

Journal of Electrochemical Society, 126, 12, 2057-2063.

Dorlot, J.M., Baïlon, J.P., Masounave, J. (1986).

Des Matériaux.

Ed. EEPM.

Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1975).

“The Corrosion of 6061 Aluminum Alloy-Thornel 50 Graphite Composite in Distilled Water and NaCl Solution.”

AD-A011 761, National technical Information Service, Springfield, VA, 1-20.

Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1977a).

“The effect of matrix and fiber composition on mechanical strength and corrosion behavior of graphite-aluminium composites.”

The Aerospace Corporation, El Segundo, CA 90245, Aerospace Report n°ATR-76(7564)-1.

Dull, D. L., Harrigan, W. C. Jr, et al. (1977b).

“Final Report: the effect of matrix and fiber composition on mechanical strength and corrosion behavior of graphite-aluminum composites.”

The Aerospace Corporation, El Segundo, CA 90245.

Dutta, I., Elkin, L.R., King, J.D. (1991).

“Corrosion Behavior of a P130x Graphite Fiber Reinforced 6063 Aluminum Composite Laminate in Aqueous Environment.”

J. Electrochem. Soc., 138, 11, 3199-3208.

Edeleanu, C., Evans, U.R. (1951).

“The causes of the localized character of corrosion on aluminium.”

Trans. Faraday Soc., 47, 1121-1135.

Ehrburger, P. (1989).

“Surface Properties of Carbon Fibres.”

Carbon Fibres, Filaments and Composites, 147-161.

Ehrburger, P. (1990).

“Surface Properties of Carbon Fibres.”

Carbon Fibers, Filaments and Composites.

Eds J.L.Figueiredo et al., 147-161.

Evans, J. M., Braddick, D. M. (1971).

“Corrosion Behaviour of Fibre-Reinforced Al Composites.”

Corrosion Science, 11, 611-614.

Frayret, J.P. (1979).

“Etude électrochimique de l'activation et de la passivation du titane dans HCl et dans les solutions mixte (HCl-NaCl).”

Thèse. Nantes

Friend, C., Naish, C. et al. (1990).

“The corrosion characteristics of a model C/Al metal matrix composite.”
4th European Conference on Composite Materials.
Ed. J. Fueller, 307-312.

Fu, J. W. (1982).

“Technical Note: A Finite Element Analysis of Corrosion Cells.”
Corrosion, 38, 5, 295-296.

Gimenez, P., Rameau, J. J. et al. (1981).

“Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water.”
Corrosion, 37, 12, 673-682.

Godard, H.P. (1951).

“A new instrument for measuring galvanic corrosion currents.”
Corrosion, 7, 93.

Greene, N. D., Ahmed, N. J. (1997).

“Corrosion Protection of Aluminum Metal-Matrix.”
Corrosion, 53, 12, 920-927.

Gugler, G., Neuvecelle, J. D. et al. (1994).

“In Situ AFM Investigation of Pitting.”
Eur. Fed. Corros. Publ., 12, 274-279.

Guigon, M., Oberlin, A. et al. (1984).

“Microtexture and Structure of Some High-Modulus, PAN-Base Carbon Fibres.”
Fibre Science and Technology, 20, 177-198.

Guigon, M. (1991).

“Microtexture and Mechanical Properties of Carbon Fibers: Relationship With the Fiber-Matrix Adhesion in a Carbon-Epoxy Composite.”
Polymer Engineering and Science, 31, 17, 1264-1270.

Hack, H.P., Taylor, D. (1990).

“Evaluation of Galvanic Corrosion.”
Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, 234-238.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Heidersbach, R.H. (1990).

“Cathodic Protection.”
Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.466.
American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Hihara, L. H. (1989).

“Corrosion of aluminium-matrix composites.”
Thèse, MIT, Cambridge, CA.

Hihara, L. H., R. M. Latanision (1991).

“Localized Corrosion Induced in Graphite/Aluminum Metal-Matrix Composites by Residual Microstructural Chloride.”

Corrosion, 47, 5, 335-340.

Hihara, L. H., R. M. Latanision (1992).

“Galvanic Corrosion of Aluminum-Matrix Composites.”

Corrosion, 48, 7, 546-552.

Hihara, L. H., R. M. Latanision (1993).

“Supressing Galvanic Corrosion in Graphite/Aluminum Metal-Matrix Composites.”

Corrosion Science, 34, 4, 655-665.

Hihara, L. H., R. M. Latanision (1994).

“Corrosion of Metal-Matrix Composites.”

International Materials Reviews, 39, 6, 245-264.

Hihara, L. H. (1997).

“Corrosion of Aluminum-Matrix Composites.”

Corrosion Reviews, 15, 3-4, 361-386.

Hinton, B.R.W., Arnott, D.R., Ryan, N.E. (1986).

“Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum”

Mater. Forum, 9, 3, 162-173.

Ho, C. T. (1995).

“Nickel-coated carbon fiber-reinforced tin-lead alloy composites.”

Journal of Material Research, 10, 7, 1730-1735.

Hollingsworth, E.H., Hunsicker, H.Y. (1990).

“Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys”

Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13 – Corrosion, p.583.

American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Honjo, K., Shindo, A. (1986a).

“Interfacial Behavior of Aluminum Matrix Composites Reinforced with Ceramics-Coated Fibers.”

1st International Conference on Composite Interfaces, 27-30 May, Cleveland, Ohio, U.S.A.

Ed. H. Ishida, J.L. Koenig, 101-107.

Honjo, K., Shindo, A. (1986b).

“Influence of carbide formation on the strength of carbon fibres on which silicon and titanium have been deposited.”

Journal of Materials Science, 21, 2043-2048.

Johnston, W. D., Greenfield I. G. (1991).

“Evaluation of techniques for interface modification in aluminum-matrix composites”

8th International Conference on Composite Materials, Honolulu.

Ed. S.W. Tsai, Springer, G.S., Vol. 2, 19E, 1-12.

Josefowicz, J. Y., De Luccia, J. J. et al. (1995).

“Atomic Force Microscopy Observations of Pitting Corrosion and Inhibition on 7075-T651 Aluminum Alloy in Hydrochloric Acid Solutions.”

Materials Characterization, 34, 73-79.

Kendall, E. G., Dull, D. L. (1974a).

“Salt Water Corrosion behavior of Aluminum-Graphite Composite.”

El Segundo, CA, The Aerospace Corporation, AD-777 160, 1-20.

Kendall, E. G. (1974b).

“Development of Metal-Matrix Composites Reinforced High-Modulus Graphite Fibers.”

Composite Materials, Vol.4 – Metallic Matrix Composites, 319-397.

Ed. K.G. Kreider, Academic Press.

Kishimoto, K. Miyasaka, H., et al. (1989).

JSME International Journal, 32, 256.

Landolt, D. (1993)

Traité des Matériaux, Vol.12. Corrosion et chimie de surface des métaux.

Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

Liao, C. M., Olive, J. M. et al. (1998).

“In Situ Monitoring of Pitting Corrosion in a 2024 Aluminum Alloy.”

Corrosion, 54, 6, 451-459.

Lin, S., Shih, H. et al. (1992).

“Corrosion protection of aluminum alloys and metal matrix composites by polymer coatings.”

Corrosion Science, 33, 9, 1331-1349.

Lindroos, V. K. and M. J. Talvitie (1995).

“Recent advances in metal matrix composites.”

Journal of Materials Processing Technology, 53, 273-284.

Lorenz, W. J., Mansfeld, F. (1981).

“Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Methods.”

Corrosion Science, 21, 9, 647-672.

Mansfeld, F. (1971).

“Area Relationship in Galvanic Corrosion.”

Corrosion, 27, 10, 436-442.

Mansfeld, F. (1973).

“Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements.”

Corrosion, 29, 397.

Mansfeld, F. and V. Kenkel (1976).

“Laboratory Studies of Galvanic Corrosion of Aluminum Alloys.”

Galvanic and Pitting Corrosion - Field and Laboratory Studies, 20-47.

Baboian, France, Rowe and Rynewicz, ASTM.

Mansfeld, F., Jeanjacquet, S. L. (1986).

“The evaluation of corrosion protection measures for metal matrix composites.”
Corrosion Science, 26, 9, 727-734.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989a).

“Corrosion Protection of Al Alloys and Al-based Metal Matrix Composites by Chemical Passivation.”
Corrosion, 45, 8, 615-629.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1989b).

“Surface Modification of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites By Chemical Passivation.”
Electrochimica Acta, 34, 8, 1123-1132.

Mansfeld, F., Lin, S. et al. (1990).

“Pitting and Passivation of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites.”
Journal of Electrochemical Society, 137, 1, 78-82.

Matweb,

site internet sur les données fournisseurs des matériaux
www.matweb.com

McCafferty, E. (1976).

“Calculation of current distribution in circular corrosion cells.”
Corrosion Science, 16, 183-190.

McCafferty, E. (1977).

“Distribution of Potential and Current in Circular Corrosion Cells Having Unequal Polarization Parameters.”
Journal of the Electrochemical society, 124, 12, 1869-1878.

McConnell, V. P. (1989).

“Advanced composites make a case in space.”
Advanced Composites. Sept./Oct., 34-44.

Meier, B., Grathwohl, G. et al. (1992).

“Sol-Gel Coatings on Ceramic Fibers for Ceramic Matrix Composites.”
Journal of the European Ceramic Society, 10, 237-243.

Modi, O. P., Saxena, M. et al. (1998).

“Role of Alloy Matrix and Dispersoid on Corrosion Behavior of Cast Aluminum Alloy Composites.”
Corrosion, 54, 2, 129-134.

Morris, R., Smyrl, W. (1989).

“Current and potential Distributions in Plating Corrosion Systems.”
J. Electrochem. Soc., 123, 1423.

Moshier, W.C., Davis, G.D., Ahearn, J.S. et al. (1987).

Journal of Electrochemical Society, 134, 2677.

Moshier, W.C., Davis, Cote, G.O. (1989).
J. Electrochem. Soc., 136, 356.

Munn, R. S., Devereux, O. F. (1991).
“Numerical Modelling and Solution of Galvanic Corrosion Systems: Part I. Governing Differential Equation and Electrode Boundary Conditions.”
Corrosion, 47, 8, 612-618.

Oldfield, J.W. (1988).
“Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion”.
Galvanic Corrosion, ASTM STP 978, Ed. H.P.Hack, 5-22.

Olive, J. M., Cabrol, S. et al. (1997).
“Modeling and simulation of severe pitting kinetics in a 2024-T3 aluminum alloy.”
International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology
12-15 may , Elzenveld, Antwerp, Belgium, 280-284.

Olive, J.M., Cwiek, J., Desjardins, D.(1999).
“Quantification of the hydrogen produced during corrosion fatigue crack propagation.”
Corrosion Science, 41, 1067-1078.

Oltra, R., Keddou, M. (1990).
“Méthodes d'études électrochimiques de la corrosion localisée des aciers inoxydables.”
Les Aciers Inoxydables, Chapitre 7, 217-254.
Ed. P.Lacombe, B.Baroux, G.Béranger, Les Editions de la Physique, Les Ulis, France.

Payer, J. H., Sullivan, P. G. (1976).
“Corrosion Protection Methods for Graphite Fiber Reinforced Aluminum Alloys.”
8th National SAMPE Tech. Conf., Covina, CA, Vol.8, 343-352.

Perryman, E. C. W., Hadden, S. E. (1950).
“Stress-corrosion of aluminium-7% magnesium alloy.”
Journal of the Institute of Metals, 77, 207-235.

Petrocokino, D. (1979)
“Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi. Protection anodique. Protection cathodique.”
Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB2, M156, 1-22.

Pfeifer, W.H. (1977).
“Graphite/aluminium technology development.”
Hybrid and select metal matrix composites : A state-of-the-art review, 159 - 252
Ed. W.J. Renton, NY, American Institute of Aeronautics and Astronautic.

Philibert, J., Vignes A., Bréchet, Y., Combrade, P. (1998).
Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion.
Ed. Masson, Paris.

Pora, J., Le Vacon, P. et al. (1998).

“Elaboration and Evaluation of Carbon Fiber Aluminium Composites for Aerospace Applications.”

6th International Conference on Aluminum Alloys, Vol.3, 1867-1872.

Porter, M.C., Wolff, E.G.(1967).

“Corrosion of Boron-Metal Composites”

Advances in Structural Composites, Vol. 12,

12th National Symposium and Exhibit, Anaheim, CA, AC-14.

Portnoi, K. I., Timofeeva, N. I. et al. (1981).

“Dependence of the properties of a carbon - aluminum composite material on its carbide phase content.”

Poroshkovaya Metallurgiya, 2, 218, 45-49.

Pourbaix, M. (1963).

Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C.

Ed. Gauthier Villars.

Pryor, M.J., Astley, D.J. (1995).

“Principles of corrosion and oxidation.”

Corrosion, Vol.1, 1.212-1.243.

Shreir, L.L., 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford.

Reboul, M. C., Warner, T. J. et al. (1997).

“A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium.”

Corrosion Reviews, 15, 3-4, 471-496.

Schrecengost, T. R., Shaw, B. A. et al. (1993).

“Nonequilibrium Alloying of Graphite-Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites.”

Corrosion, 49, 10, 842-849.

Schweickert, H., Lorentz, W.J. et al. (1980).

“Impedance measurements of the anodic iron dissolution.”

J. Electrochem. Soc., 127, 8, 1693-1701.

Shaw, B.A., Fritz, T.L. et al. (1990).

“The influence of tungsten on the pitting of aluminum films”

J. Electrochem. Soc., 137, 4, 1317-1918.

Smyrl, W.H., Newman, J. (1976).

J. Electrochem. Soc., 123, 1423.

Thompson, G. E., Doherty, P. E. et al. (1982).

“Observations of Flaws on Preconditioned Aluminum Surfaces.”

Journal of the Electrochemical Society, 129, 7, 1515-1516.

Throwsdale, A. J., Noble, B. et al. (1996).

“The influence of silicon carbide reinforcement on the pitting behaviour of aluminium.”

Corrosion Science, 38, 2, 177-191.

Turnbull, A. (1992).

“Review of corrosion studies on aluminium metal matrix composites.”
British Corrosion Journal, 27, 1, 27-35.

Uhlig, H.H., Revie, R.W. (1985).

“Corrosion and Corrosion Control. ”
3rd ed., Ed. J. Wiley & Sons, Inc., USA, p. 226.

Vargel, C. (1999).

“Corrosion de l'aluminium. ”
Ed. Dunod, Paris.

Vassilaros, M.G., Davis, D.A. et al. (1980).

“Marine Corrosion and Fatigue of Graphite Aluminum Composites. ”
Proc. Tri-service Corrosion Conf., Vol.2, p.21.
Washington, D.C., U.S. Government Printing Office.

Vincent, H., Vincent, C. et al. (1989).

“Elaboration en continu d'un dépôt mince de carbure réfractaire en surface des fibres de carbone : caractérisation de la fibre C/SiC.”
3rd European Conference on Composite Materials, 20-23 March, Bordeaux, France.
Ed. A.R. Bunsell, P. Lamicq, A. Massiah, 257-264.

Vincent, H., Vincent, C. et al. (1992).

“Thermodynamical and experimental conditions of boron carbide layer on the high-modulus carbon fibre by RCVD reactive.”
Carbon, 30, 3, 495-505.

Waber, J.T, Rosenbluth, M. (1955).

J. Electrochem. Soc., 102, 344.

Wang, Y. Q., Wang, Z. M. et al. (1995).

“SiC coating on carbon fibres by a solution coating process. ”
Composites Manufacturing, 6, 2, 103-106.

Watson, S.A. (1995).

“Protection by Metallic Coatings. Nickel Coatings. ”
Corrosion, Vol.1, 13.78-13.98.
Shreir, L.L., 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford.

Wendt, R. G., Moshier, W. C. et al. (1994).

“Corrosion-Resistant Aluminum Matrix for Graphite-Aluminum Composites.”
Corrosion, 50, 11, 819-826.

Wielage, B., Dorner, A. (1998a).

“Investigation of the Corrosion Behaviour of Aluminium Reinforced with Coated Carbon Fibres.”
8th European Conference on Composite Materials, 3-6 June, Naples, Italy.
Woodhead Publishing Ltd. Vol.4, 255-262.

Wielage, B., Dorner, A. (1998b). *en allemand*

“Influence of pyro-carbon fibre coating on the electrochemical corrosion behaviour of carbon fibre/aluminium composites.”

Materials and Corrosion, 49, 428-434.

Wielage, B., Dorner, A. (1999a). *en allemand*

“Changes of the electrochemical corrosion behavior and the mechanical properties of C/Al-composites due to SiC and pyrolytic carbon fiber coatings.”

Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 30, 283-290.

Wielage, B., Dorner, A. (1999b).

“Corrosion studies on aluminium reinforced with uncoated and coated carbon fibres.”

Composites Science and Technology, 59, 1239-1245.

Zeng, Q. (1998).

“Fabrication of Al₂O₃-Coated Carbon Fiber-Reinforced Al-Matrix Composites.”

Journal of Applied Polymer Science, 70, 177-183.

Zhenhai, X. (1991).

“Interface Reaction and Mechanical Properties of C/Al Composites with SiC Coating.”

2nd Interfacial Phenomena in Composite Materials, Leuven, Belgium.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Corrosion des matériaux composites : Mécanismes, évaluation et protection.

Figure I.1 : Base d'un dôme d'hydroxyde d'aluminium sur un matériau composite K139/357, après une immersion de 60 heures en milieu chloruré. Images acquises par microscopie électronique à balayage.

Figure I.2 : Bulle de dihydrogène se développant en surface d'un matériau composite K139/357, immergé dans une solution chlorurée. Image acquise par vidéomicroscopie in situ.

Figure I.3 : Gonflement d'un matériau composite K139/7475, après une exposition d'un mois en brouillard salin. Image acquise par microscopie électronique à balayage. (Réf. L'Aérospatiale-Matra)

Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium à 25°C

Figure I.5 : Diagramme expérimental E – pH de l'alliage d'aluminium 5083 (aluminium-magnésium) en milieu chloruré. Les lignes pointillées rappellent le diagramme de Pourbaix de l'aluminium.

Figure I.6 : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium.

Figure I.7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction du pourcentage d'éléments d'alliage ajouté.

Figure I.8 : Evolution de la perte de masse d'un matériau composite en fonction

Figure I.9 : Schémas illustrant l'évolution des surfaces anodique et cathodique : a) dans un système réel et b) dans les modèles cinétiques proposés.

Figure I.10 : Image M.E.B. illustrant la corrosion d'un matériau composite C/2124, en solution chlorurée durant trois semaines.

Figure I.11 : Evolution du logarithme de i_{GALV} en fonction de V_F pour un matériau P100/6061, avec $i_C(P100) = 320\mu A.cm^{-2}$. Les droites en pointillés correspondent aux densités de courant galvanique de l'aluminium pur et de l'alliage 6061 non renforcés.

Figure I.12 : Modèles de fibre de carbone : a) haut module b) haute résistance.

Figure I.13 : Les différents arrangements des fibres sur une section de matériaux composites carbone/aluminium.

Figure I.14 : Piqûres en surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des aiguilles d' Al_4C_3 .

Figure I.15 : Evolution de la perte de masse en fonction de la durée d'un essai d'immersion en solution chlorurée à 3% NaCl d'alliages d'aluminium et de leurs composites.

Figure I.16 : Modèle de cavité de corrosion autour d'une particule intermétallique d'un alliage 2024.

Figure I.17 : Mesure directe du courant galvanique par la technique ZRA

Figure I.18 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système rédox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transfert de matière.

Figure I.19 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.

Figure I.20 : Superposition de la branche anodique de l'aluminium et de la branche cathodique du carbone, afin de déterminer le courant galvanique.

Figure I.21 : Exemple de diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode/solution.

Figure I.22 : Diagramme de Bode de matériaux composites carbone/aluminium, traités et non traités au $CeCl_3$, à différents temps d'immersion à 0,5 N NaCl.

Figure I.23 : a) Schéma d'un revêtement à l'interface fibre / matrice. b) Schéma électrique équivalent.

CHAPITRE II

Matériaux et procédures expérimentales.

Figure II.1 : Représentation schématique et micrographie d'une nappe de tissu de carbone, éléments de base de la préforme fibreuse.

Figure II.2 : Machine de fonderie moyenne pression. Principales étapes de la mise en œuvre.

Figure II.3: Appareillage de squeeze casting

Figure II.4 : Caractéristiques microstructurales d'un matériau composite K139/357

Figure II.5 : Micrographie de la matrice d'alliage d'aluminium 357. Zone à forte concentration de Si (6,5 % mass.).

Figure II.6 : Fissuration de la matrice d'aluminium sur deux torons adjacents.

Figure II.7: Image MET d'une aiguille de carbure d'aluminium. Echantillon K139/A9

Figure II.8 : Représentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques.

Figure II.9 : Sections de matériau composite étudiées.

Figure II.10 : Schéma de la chaîne d'acquisition avec le vidéomicroscope longue focale in situ.

Figure II.11 : Photographie du montage avec le vidéomicroscope longue focale in situ.

Figure II.12: Schéma du microscope à force atomique en utilisation in situ.

Figure II.13 : Photographie du microscope à force atomique.

CHAPITRE III

Analyse locale de la corrosion galvanique

Figure III.1: Photographies de la fibre et de son environnement, choisis pour être suivis en corrosion avec le vidéomicroscope longue focale in situ.

Figure III.2: Image en vidéomicroscopie ex-situ de la surface exposée à l'électrolyte.

Figure III.3: Diagramme montrant l'utilisation potentielle des différentes techniques pour obtenir une évaluation quantitative de la morphologie et de la cinétique de croissance de cavités de corrosion.

Figure III.4 : Images AFM avant immersion et après 2 et 6 heures de test en solution chlorurée.

Figure III.5 : Reconstruction en trois dimensions de l'image AFM après corrosion, par le logiciel Nanoscope III.

Figure III.6 : Profils de surface à l'interface fibre/matrice du matériau composite, à l'immersion et après 6 heures de test de corrosion.

Figure III.7 : Croissance d'une cavité autour de la fibre. Images issues du vidéomicroscope in situ à différents temps du test de corrosion.

Figure III.8 : Localisation des dômes d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Image issue du vidéomicroscope, après 61 heures d'immersion.

Figure III.9 : Image MEB de la fibre et de sa cavité étudiées, après 61 heures d'immersion.

Figure III.10: Matrices des 10.000 points de référence sélectionnés et des points homologues calculés sur les deux images acquises au MEB de la fibre et de sa cavité de corrosion.

Figure III.11: Résultats du calcul en niveaux de gris texturé.

Figure III.12: Profil en ligne de la cavité, reconstruite à partir de 100 points.

Figure III.13: Les différentes étapes de l'analyse métrologique.

Figure III.14: Proposition de mécanisme de la corrosion galvanique à l'interface C/Al.

Figure III.15: Profil de la cavité à l'interface fibre/matrice, issu de la figure III.13.

Figure III.16: Propagation de la cavité de corrosion à l'interface fibre/matrice. Modélisation conique, pour laquelle le rayon et la profondeur de la cavité sont égaux. Prise en compte de la corrosion généralisée (dissolution uniforme de hauteur g).

Figure III.17: Projection dans le plan xOz de la cavité de corrosion à l'interface fibre/matrice.

Figure III.18: Evolutions expérimentale et théorique du rayon de la cavité en fonction du temps

Figure III.19: Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation $\log i - E$ dans le cas d'un contrôle mixte activation-diffusion [Bard, 1983].

Figure III.20: Courbe de polarisation du graphite tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

Figure III.21: Courbe de polarisation de l'aluminium pur tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

Figure III.22: Géométrie de la cellule de corrosion pour la modélisation B.E.M.

Figure III.23: Schéma du maillage de la cellule avec resserrement des nœuds à la jonction anode/cathode

Figure III.24: Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte au-dessus de l'électrode composite carbone/aluminium.

Figure III.25: Simulation B.E.M. de la distribution de potentiel dans l'électrolyte au-dessus de l'électrode composite carbone/aluminium.

Figure III.26: Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'aluminium en fonction du temps.

Figure III.27: Comparaison des profils de corrosion expérimental et théorique à l'interface carbone/aluminium.

CHAPITRE IV

Corrosion des matériaux composites d'E.A.D.S. : Analyse et recommandations

Figure IV.1: Gonflement et délaminage d'un matériau composite K139/7475, après une exposition d'un mois en brouillard salin. Image acquise par microscopie électronique à balayage.

Figure IV.2 : Image M.E.B. d'un matériau composite SiC/Al, après polissage.

Figure IV.3 : Images AFM avant immersion et, durant le test de corrosion, à 2, 4 et 6 heures d'immersion.

Figure IV.4 : Profil de corrosion issu de l'image IV.3 à $t = 6$ heures.

Figure IV.5: Etat de surface d'une fibre de carbone peu graphitée.

Figure IV.6 : Cavités résiduelles à la surface d'une fibre de carbone, après hydrolyse des carbures d'aluminium.

Figure IV.7 : Surface du matériau composite C/1099a, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

Figure IV.8 : Surface du matériau composite C/1099b, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

Figure IV.9 : Surface du matériau composite C/357a, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl.

Figure IV.10: Surface du matériau composite C/357b, avant et après 60 heures d'immersion en milieu aqueux chloruré à 0,5M NaCl. Images acquises par vidéomicroscopie.

Figure IV.11: Classement qualitatif de la résistance à la corrosion des matériaux, en milieu chloruré à 0,5M NaCl.

Figure IV.12: Cavités de corrosion aux interfaces fibre/matrice d'un matériau composite à matrice d'aluminium pur renforcée par des fibres de carbone K139.

Figure IV.13: Image MEB de la propagation de la corrosion dans un matériau composite C/357, immergé 60 heures dans une solution chlorurée à 0,5M NaCl.

Figure IV.14: Cavités de corrosion autour de fibres en sections transverse et axiale, localisées sur la section transverse d'un matériau composite C/1099 (C/1099a), immergé 60 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

Figure IV.15: Cavités de corrosion autour d'une fibre en section axiale, localisée sur la section longitudinale d'un matériau composite C/1099 (C/1099b), immergé 60 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

Figure IV.16: Modèle de fibre haut module, comme la K139 [Guigon, 1984].

Figure IV.17: Cavités de corrosion autour de fibres de carbone et de cristaux de silicium, du matériau composite C/357a.

Figure IV.18: Matériau composite C/357, après 1 mois d'exposition en brouillard salin. Léger gonflement du matériau.

Figure IV.19: Cavités de corrosion autour de fibres de carbone dans a) une matrice d'aluminium pur et b) une matrice 520. c) dissolution d'une particule d' Al_3Mg_2 .

Figure IV.20: Matériau composite K139/520, exposé 1 mois à un brouillard salin. Délaminage du matériau, dû à la dissolution de l'aluminium des zones non renforcées.

Figure IV.21: Micrographie d'un matériau composite C/520, après recuit (500°C, 30 h).

Figure IV.22: Cavités de corrosion autour de fibres de carbone dans a) une matrice d'aluminium pur et b) une matrice 7475. c) corrosion par crevasse dans une zone non renforcée de l'alliage 7475.

Figure IV.23: Matériau composite K139/7475, exposé 1 mois à un brouillard salin. Délaminage du matériau, dû à la dissolution de l'aluminium des zones non renforcées.

Figure IV.24: Evolution de la corrosion autour d'une fissure sur le matériau composite C/357a, à différents temps d'immersion en solution chlorurée à 0,5M NaCl.

CHAPITRE V

Amélioration de la tenue à la corrosion des matériaux composites.

Figure V.1 : Description schématique des renforts des matériaux composites

Figure V.2 : Image MEB d'un dépôt de SiO_2 sur fibre de carbone.

Figure V.3 : Image MEB de dépôts CVD sur fibre de carbone. a) SiC et b) TiC.

Figure V.4 : Image MEB de dépôts sur fibres de carbone. a) Ni et b) Ag.

Figure V.5 : Matériau composite Al_2O_3/Al , après un mois d'exposition en brouillard salin.

Figure V.6 : Courbes de polarisation du graphite et du carbure de silicium, tracées en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

Figure V.7 : Courbe de polarisation de l'aluminium pur tracée en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée, à 26°C, avec la technique de l'électrode tournante.

Figure V.8 : Simulation B.E.M. des distributions de courant dans l'électrolyte au-dessus des électrodes composites C/1099 et SiC/1099.

Figure V.9 : Simulation de l'évolution des profils de dissolution de l'aluminium pur, aux interfaces C/1099 et SiC/1099, en fonction du temps.

Figure V.10: Densités de courant de corrosion et profondeurs de cavité de différents assemblages entre le carbone et des alliages d'aluminium, relativement au matériau carbone/aluminium pur

Figure V.11 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/339.

Figure V.12 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 339, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

Figure V.13 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/6061.

Figure V.14 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 6061, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

Figure V.15 : Simulation B.E.M. de la distribution de courant dans l'électrolyte, au-dessus de l'électrode composite C/2017.

Figure V.16 : Simulation de l'évolution du profil de dissolution de l'alliage 2017, à l'interface C/Al, en fonction du temps.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Corrosion des matériaux composites : Mécanismes, évaluation et protection.

Tableau I.1 : Données électrochimiques concernant un matériau composite P130/606 dans un milieu chloruré à 3,5% NaCl désaéré.

Tableau I.2 : Observations qualitatives sur la corrosion de matériaux composites C/Al en milieux chlorurés ou non chlorurés, à différentes températures.

Tableau I.3 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées dans ces alliages.

Tableau I.4 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques.

Tableau I.5 : Amorçage de la corrosion dans les alliages d'aluminium autour des particules intermétalliques qu'ils contiennent. Immersion des matériaux dans une solution à 0,5M NaCl durant 3 semaines.

Tableau I.6 : Profondeur maximale de piqûres, potentiel de corrosion et courant de corrosion galvanique dans les alliages d'aluminium renforcés et non renforcés.

Tableau I.7 : Potentiels et courants de corrosion de l'alliage 6063 (Al-Mg-Si). Potentiels et courant de corrosion galvanique d'un couple 6063/P130. Mesures électrochimiques effectuées en solution aqueuse à 0,5M NaCl, aérée.

Tableau I.8 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C.

Tableau I.9 : Densités de courant de corrosion galvanique, en milieux aéré et désaéré, obtenues par différentes techniques de mesures.

Tableau I.10 : Densités de courant galvanique de matériaux composites.

Tableau I.11 : Potentiel de corrosion de matériaux métalliques dans l'eau de mer.

Tableau I.12 : Résistivité et modes de dépôts des revêtements sur fibre envisagés.

Tableau I.13 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de nickel ou de cuivre de faible épaisseur, et immergés en solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Tableau I.14 : Perte de masse de matériaux composites, immergés 24 heures en solution aqueuse à 0,5M NaCl

Tableau I.15 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues d'un dépôt de SiC ou de pyC, et immergés en solution aqueuse à 3,5 % NaCl.

Tableau I.16 : Densité de courant de corrosion de matériaux composites, renforcés par des fibres revêtues ou non de SiO₂, et immergés en solution aqueuse à 0,5M NaCl.

CHAPITRE II

Matériaux et procédures expérimentales.

Tableau II.1 : Teneur (en %) en éléments d'alliage dans l'aluminium des alliages industriels.

Tableau II.2 : Données fournisseurs sur les fibres K139 de Mitsubishi Dialead.

Tableau II.3 : Récapitulatif des conditions expérimentales des essais d'immersion de matériaux composites en solution chlorurée.

CHAPITRE III

Analyse locale de la corrosion galvanique

Tableau III.1 : Rayon mesuré de la cavité en fonction du temps.

CHAPITRE IV

Corrosion des matériaux composites d'E.A.D.S. : analyse et recommandations

Tableau IV.1 : Liste des matériaux composites testés en corrosion.

Tableau IV.2 : Résumé des observations in situ et après immersion sur les matériaux composites de la première série d'essai de corrosion.

Tableau IV.3 : Particules intermétalliques et seconde phase des alliages métalliques étudiés.

Tableau IV.4 : Principales propriétés mécaniques des alliages d'aluminium proposés comme matrice de matériau composite à renforts fibreux de carbone.

CHAPITRE IV

Amélioration de la tenue à la corrosion des matériaux composites.

Tableau V.1 : Critères de choix des renforts et des interphases pour l'aluminium.

Tableau V.2 : Propriétés des renforts ou interphases potentiels

Tableau V.3 : Techniques de dépôt sur fibres et état de surface des revêtements.

Tableau V.4 : Rayons de cavité aux interfaces renfort/matrice de matériaux composites SM1040/Al et SM1140+/Al, après 42 et 110 heures d'immersion en solution chlorurée à 0,5M NaCl.

Tableau V.5 : Paramètres extraits des courbes de polarisation et insérés dans le modèle.

Tableau V.6 : Résistance mécanique des alliages d'aluminium

Tableau V.7 : Paramètres extraits des courbes de polarisation et insérés dans le modèle.

LISTE DES RELATIONS**CHAPITRE I****Corrosion des matériaux composites : Mécanismes, évaluation et protection.**

$$i_A = \frac{S_C}{S_A} i_C \quad (\text{I.1})$$

$$i_{\text{GALV}} = i_C \frac{V_F}{1 - V_F} \quad (\text{I.2})$$

$$I_{\text{CORR}} = \frac{n\rho F}{M} \frac{dV}{dt} \quad (\text{I.3})$$

$$i_{\text{CORR}} = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta} \right] \quad (\text{I.4})$$

$$R = \frac{\rho t}{\pi D L} \quad (\text{I.5})$$

CHAPITRE III**Analyse locale de la corrosion galvanique**

$$i_{\text{GALV}} = \frac{1}{S_A} \frac{n\rho F}{M} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (\text{III.1})$$

$$f(z) = x = z + (R+r) \quad (\text{III.2})$$

$$V = \int_R^g dV = \int_R^g \pi x^2 dz - \pi r^2 (R-g) \quad \text{soit } V = \frac{\pi}{3} (R-g)^2 (R+3r-g) \quad (\text{III.3})$$

$$S_A = 2\pi \int_R^g f(z) \sqrt{1 + [f'(z)]^2} dz = \pi \sqrt{2} (R-g)(R+2r-g) \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{dV}{dt} = \pi \left(\frac{dR}{dt} + \frac{g}{\Delta t} \right) (R-g)(R+2r-g) \quad (\text{III.5})$$

$$i_{\text{GALV}} = \frac{nF\rho}{M} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{g}{\Delta t} + \frac{nF\rho}{M} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{dR}{dt} \quad (\text{III.6})$$

$$R = kt^\alpha \quad (\text{III.7})$$

$$R = 2,9 \cdot 10^{-9} \cdot t^{0,57} \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{dR}{dt} = 1,7 \cdot 10^{-9} t^{-0,43} \quad (\text{III.9})$$

$$i_{\text{GALV}} = \frac{n\rho F}{M\sqrt{2}} \frac{g}{\Delta t} + 1,7 \cdot 10^{-9} \frac{n\rho F}{M\sqrt{2}} t^{-0,43} \quad (\text{III.10})$$

$$i_{\text{GALV}} = 0,075 \cdot 10^{-6} + 34 \cdot 10^{-9} t^{-0,43} \quad (\text{III.11})$$

$$\nabla^2 E = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$L = \sigma \frac{\partial E}{\partial i} \quad (\text{III.13})$$

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta \quad (\text{III.14})$$

LISTE DES ABBREVIATIONS

α	Coefficient de dilatation thermique, en K^{-1}
α_A, α_C	Coefficients de transfert de charges anodique et cathodique
β_A, β_C	Coefficients de Tafel anodique et cathodique, en V^{-1}
E	Potentiel électrode/solution d'une réaction électrochimique, en V
E	Module d'Young, en GPa
ε	Allongement, en %
E_{CORR}	Potentiel de corrosion, en volts
E_{EQ}	Potentiel d'équilibre entre une électrode et la solution, en V
E_{GALV}	Potentiel de corrosion galvanique, en volts
F	Nombre de Faraday = 96500 C
g	Hauteur de corrosion généralisée, en m
η	Surtension = $E - E_{CORR}$, en V
i_0	Densité de courant d'échange, en $A.m^{-2}$
i_A	Densité de courant anodique, en $A.m^{-2}$
i_C	Densité de courant cathodique, en $A.m^{-2}$
i_{CORR}	Densité de courant de corrosion, en $A.m^{-2}$
i_{GALV}	Densité de courant de corrosion galvanique, en $A.m^{-2}$
I_{GALV}	Courant de corrosion galvanique, en A
L	Paramètre de Wagner, en m
M	Masse molaire, en $g.mol^{-1}$
n	Nombre d'oxydation
ρ	Masse volumique, en $g.cm^{-3}$
R	Constante des gaz parfait = $8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$
R	Rayon de la cavité, en m
r	Rayon de la fibre, en m
ρ	Résistivité, en $\Omega.cm$
σ	Conductivité de l'électrolyte, en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$
S_A	Surface anodique, en m^2
S_C	Surface cathodique, en m^2
σ^R	Contrainte à la rupture, en MPa
t	Temps, en s
T	Température, en K
V	Volume de métal dissous, en m^3
V_F	Fraction volumique de renfort dans un matériau composite, en %

Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module.

L'analyse de la corrosion en milieu salin de matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres de carbone fait partie de l'évaluation du comportement en service de ces matériaux. La dégradation par la corrosion dans les matériaux composites est accentuée par la présence d'un couple galvanique entre le renfort de carbone et l'alliage d'aluminium.

L'amorçage et la propagation de la corrosion ont fait l'objet d'études expérimentales locales in situ à l'interface fibre/matrice ainsi que d'une modélisation semi-analytique. Il est mis en évidence que la corrosion s'amorce perpendiculairement à l'axe de la fibre puis se propage parallèlement à son axe le long de l'interface et par dissolution des carbures d'aluminium. Ces mécanismes locaux ont été comparés aux mécanismes globaux qui prennent en compte l'architecture fibreuse du composite.

Une simulation par éléments frontières de la dissolution anodique a permis de proposer des solutions pour améliorer le comportement en service de ces matériaux composites.

Mots clés : Corrosion galvanique, matériau composite, carbone, aluminium, interface, microstructure, analyse locale, simulation numérique.

Galvanic corrosion behaviour of aluminium alloy matrix composite materials reinforced with high-modulus carbon fibres.

The service behaviour analysis of aluminium matrix composite material reinforced with carbon fibre involves evaluating the corrosion evaluation in a saline environment. The galvanic coupling between the carbon fibres and the aluminium alloy matrix plays a main part in the degradation of these composite materials. A local analysis by an in-situ experimental approach and a semi-analytical modelling are proposed to study the corrosion initiation and propagation at the fibre/matrix interfaces.

The galvanic coupling and the aluminium carbide dissolution are involved and in competition in the localized degradation process. Thus the corrosion initiates perpendicularly to the fibre axis and then propagates along the fibre/matrix interface. These local mechanisms are compared to the global degradation of the material in which the fibre structure of the composite material has to be taken into account.

A boundary element method simulation is used so that solutions can be proposed to reduce the galvanic corrosion kinetics between fibres and matrix and then improve the service behaviour of the composite materials.

Keywords: Galvanic corrosion, composite material, carbon, aluminium, interface, microstructure, local analysis, numerical simulation.

Adresses

Laboratoire de Mécanique Physique – Université Bordeaux I [UMR 5469]
351, avenue de la Libération – 33405 Talence Cedex – France

Tel : +33 5 56 84 62 22
Fax : +33 5 56 84 69 64
www.lmp.u-bordeaux.fr

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – C.N.R.S. [UPR 9048]
87, avenue du Dr A. Schweitzer – 33608 Pessac Cedex – France

Tel : +33 5 56 84 26 50
Fax : +33 5 56 84 27 61
www.icmcb.u-bordeaux.fr