

Comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 ET 7075 dans un milieu salin

S. BERRADA, M. ELBOUJDAINI, E. GHALI

Département de Mines et Metallurgie, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

Received 27 March 1990; revised 10 December 1991

The electrochemical behaviour of aluminium alloys, 2024 in conditions T3 and T4 and also of 7075-T6, in 3% NaCl solution was studied. The corrosion and the pitting potentials were determined by potentiodynamic techniques. The potentiostatic method was also used to study the steady state at specific potentials. Among the three pH levels (1, 6 and 12), polarization studies showed active-passive behaviour only at pH 6. Thus, pitting potential was imposed at pH 6 for further corrosion behaviour. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), were used to characterize the surfaces of electrodes after they have been subjected to electrochemical testing. In the case of alloy 2024, image analysis permitted to relate the distribution and the size of the precipitates to different types of heat treatment (T3 and T4) and to the corrosion phenomena.

Le comportement des alliages d'aluminium 2024 à l'état T3 et T4 et 7075-T6 a été par voie électrochimique dans la solution à 3% de NaCl et pour différents pH 1, 6 et 12. Les études potentiocinétiques ont permis de déterminer les potentiels de corrosion et de piqûration. L'état stationnaire pour certains potentiels a été examiné par voie potentiostatique. Un comportement actif-passif a été observé lors des études potentiodynamiques seulement à pH 6. Ainsi, les études potentiostatiques ont été effectuées à ce même pH. L'examen de surfaces des électrodes après les essais électrochimiques ont été effectuées par microscopie électronique à balayage et par micro-analyse par dispersion des rayons-X (EDAX). Pour l'alliage 2024, l'analyse d'image a permis de relier la distribution et la taille des précipités (ou inclusions) aux différents traitements thermiques (T3 et T4) et aux phénomènes de corrosion.

1. Introduction

Actuellement les alliages d'aluminium 2024 (type Al-Cu-Mg) et 7075 (Al-Zn-Mg-Cu) sont employés essentiellement pour le transport par voie maritime du gaz naturel liquéfié. Due à la légèreté de ces alliages, de nombreuses applications pourraient être envisagées, comme par exemple, la fabrication de réservoirs de gaz naturel pour les automobiles. Toutefois la réglementation actuelle concernant ces réservoirs exige une résistance totale à la rupture et autorise l'éventualité de fissures traversant la paroi et occasionnant ainsi une fuite. Il est donc nécessaire d'avoir une excellente connaissance des propriétés du matériau et de son comportement vis-à-vis de la fissuration.

En outre, ces alliages d'aluminium ayant une bonne tenue dans un milieu cryogénique, il est nécessaire d'étudier leur comportement en milieu extérieur, à savoir d'atmosphère humide, ou en présence de forte pollution comme les pluies acides. Ainsi ces alliages ont été étudiés en milieu de pH approximativement neutre, de pH acide et à titre de comparaison de pH alcalin. La bonne tenue à la corrosion de ces alliages dépend de la formation et du maintien à leurs surfaces d'un film d'alumine (Al_2O_3) [1]. La nature amphotère de l'aluminium le rend sensible aux milieux de pH élevés (≥ 10) et de faibles pH (≤ 3) [2]. Pryor indique

qu'un pH compris entre 4 et 9 n'a pas d'effet appréciable sur la corrosion de l'aluminium dans une solution à 3% de NaCl [3]. Par contre, d'autres chercheurs [4] constatent la présence de corrosion localisée pour ces mêmes valeurs de pH.

Notre étude porte donc sur un alliage d'aluminium 2024 qui a subi deux traitements différents T3 (traitement de mise en solution suivi d'un travail à froid puis un vieillissement naturel) ou T4 (traitement de mise en solution suivi d'un vieillissement naturel) et sur l'alliage 7075 traité selon T6 (mise en solution suivi d'un vieillissement artificiel). Ces deux alliages sont très utilisés et leur utilisation ne cesse d'augmenter.

Certains auteurs associent les propriétés mécaniques de ces alliages à leur résistance à la corrosion sous contrainte. Toutefois, aucun travail reliant la distribution du facteur de forme et la dimension de inclusions ou précipités à la résistance à la corrosion de ces alliages n'a pu être mis en évidence.

Les phénomènes de corrosion et la cinétique de réactions des différents alliages sont donc étudiés en milieu chlorure, pour différents pH et en fonction de leurs traitements thermiques. Ces études par méthodes électrochimiques sont appuyées d'analyse de surface; microscope électronique à balayage, par rayon-X à énergie dispersive (EDAX) et analyse d'image.

Tableau 1. Composition chimique des alliages d'aluminium en poids (wt %)

Alliages	%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres
2024	Min.	—	—	3.90	0.30	1.20	—	—	—	—
	Max.	0.50	0.50	4.90	0.90	1.80	0.10	0.25	0.15	0.20
7075	Min.	—	—	1.20	—	2.10	0.18	5.10	—	—
	Max.	0.40	0.50	2.00	0.30	2.90	0.28	6.10	0.20	0.20

2. Conditions expérimentales

Les études réalisées comportent des essais de potentiel d'abandon, des mesures potentiocinétiques et potentiostatiques. Les électrodes de travail, d'une surface de 1 cm^2 ($\varnothing = 11.28 \text{ mm}$), sont polies mécaniquement sur papier émeri de 240 à $1200 \mu\text{m}$, puis à l'alumine $0.3 \mu\text{m}$, rincées à l'eau distillée et enfin nettoyées à l'alcool. La cellule (Princeton Applied Research Laboratories, PAR) utilisée a une capacité de 1 litre. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé introduit dans un capillaire de types Luggin. Deux électrodes auxiliaires en graphite sont employées. La solution, à 3% de NaCl, est désoxygénée une demi-heure avant toute expérience et pendant toute la durée des mesures par barbotage continu d'argon. Celle-ci est maintenue à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et est constamment agitée à l'aide d'un barreau magnétique. Le pH est ajusté avec ajout de HCl ou NaOH. Un potentiostat PAR 173, équipé d'une interface 276 relié à un ordinateur apple II est utilisé. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 10 mV min^{-1} , vitesse appropriée pour déterminer les paramètres cinétiques de façon reproductible. Les mesures potentiocinétiques et potentiostatiques reproduites deux à trois fois pour chaque alliage indiquent une reproductibilité de l'ordre de 3 à 9%.

L'analyse d'image est effectuée par microscope électronique (JEOL) à l'aide du logiciel de la compagnie Tricon Northern (TN 8500). Les études microscopiques sont réalisées en différents endroits sur les échantillons, les plages les plus représentatives de la surface examinée étant retenues.

La composition chimique empirique des alliages est donnée dans le Tableau 1.

3. Résultats et discussion

La Fig. 1 illustre la microstructure des alliages d'aluminium 2024 à l'état T3 ou T4 et 7075 à l'état T6. On peut noter pour l'alliage 2024-T3 l'affinement de la microstructure et l'orientation bien définie due au travail à froid. Par analyse d'image, on constate que la distribution des précipités suit une loi lognormal (Figs 2 et 3) pour l'alliages 2024-T3 et 2024-T4. L'alliage 2024 dans les conditions T3 (Fig. 4a) présente plus de précipités de forme sphérique que dans la condition T4 (Fig. 4b). De plus, à l'état T3, les précipités paraissent légèrement plus gros et de formes géométriques plus variées (Fig. 4). En analysant les éléments chimiques des différentes formes de précipités par EDAX et en s'appuyant de la littérature [5], les formes sphériques dans l'alliage 2024 sont attri-

buées aux précipités Al_2CuMg (Fig. 5a) et les formes allongées aux précipités $(\text{FeMnMgCu})\text{Al}_2$ (Fig. 5b). L'alliage 7075 représente des précipités beaucoup plus arrondis et de taille beaucoup plus grande comparativement à l'alliage 2024 tant à l'état T3 que T4.

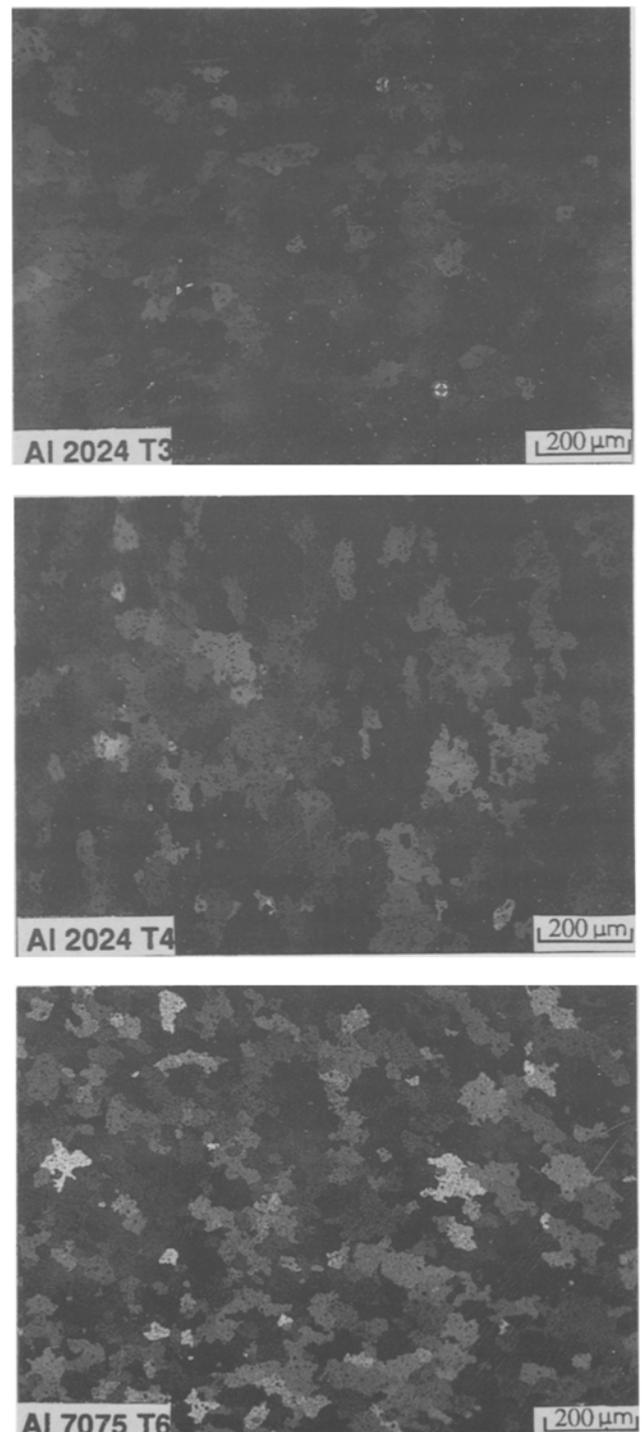


Fig. 1. Microstructure des alliages d'aluminium étudiés.

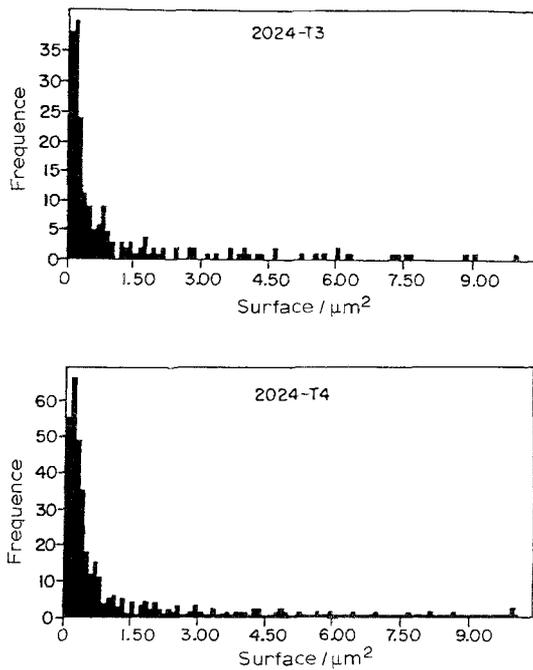


Fig. 2. Histogrammes des surfaces des précipités de l'alliage 2024 à l'état T3 et T4 respectivement.

3.1. Tracé des courbes de polarisation

Le balayage du potentiel est effectué de -1700 à -500 mV/ECS. Le Tableau 2 donne les valeurs de potentiel de piqûration (E_{piq}), potentiel critique (E_{crit}), potentiel de corrosion (E_{corr}), de densité de courant de passivation ($I_{pass.}$), de densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les domaines de potentiel d'activation et de passivation pour les trois alliages et pour les trois pH étudiés. Les densités de courant de corrosion sont déterminées à l'aide de l'équation de Tafel. Ces valeurs sont nettement plus faibles dans le cas des solutions de pH 6 comparativement aux pH 1 et 12 pour les trois alliages. De pH 1 à pH 6, elles sont 28 fois plus faibles

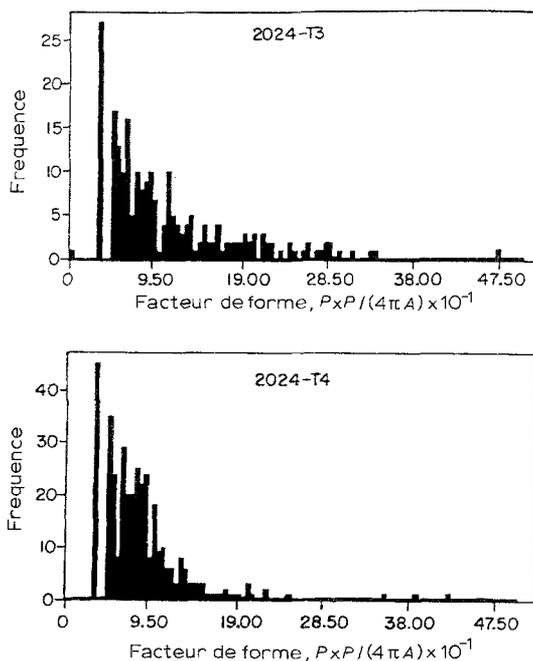


Fig. 3. Histogrammes du facteur de formes des différents précipités de l'alliage 2024 à l'état T3 et T4 respectivement.

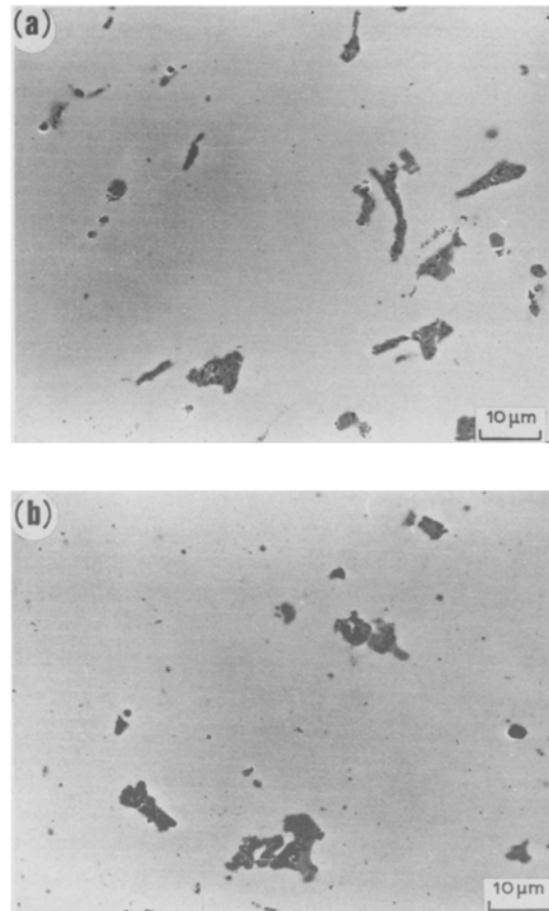


Fig. 4. Distribution des précipités dans l'alliage 2024 à l'état (a) T3 et (b) T4.

dans le cas de l'alliage 2024-T4, 32 fois plus faibles pour l'alliage 2024-T3 et seulement 15 fois dans le cas de l'alliage 7075. Ces rapports deviennent plus substantiels de pH 12 à pH 6.

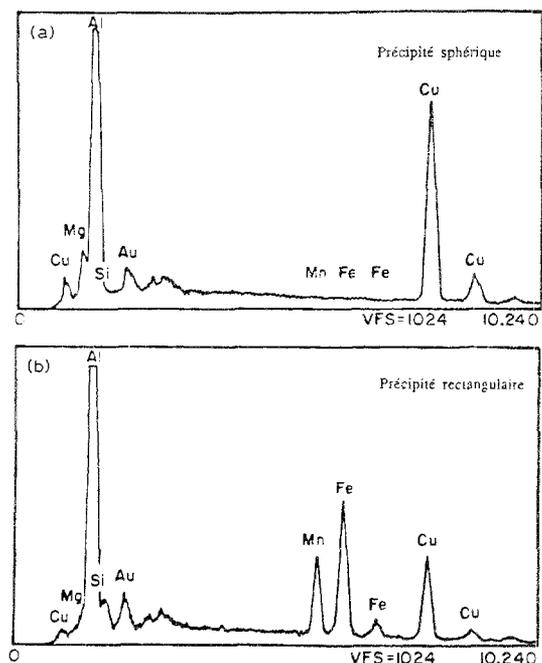


Fig. 5. Analyse des éléments chimique par EDAX des précipités de forme (a) sphérique et (b) rectangulaire pour l'alliage 2024 à l'état T3 et T4.

Tableau 2. Liste des résultats des essais potentiocinétiques ($dE/dt = 10 \text{ mV min}^{-1}$) en milieu à 3% de NaCl

pH	E_{piq}/mV	$E_{\text{crit}}/\text{mV}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{pass}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A cm}^{-2}$	$\Delta E_{\text{actif}}/\text{mV}$	$\Delta E_{\text{pass}}/\text{mV}$
<i>Al 2024-T3</i>							
1	—	—	-614	—	323	—	—
6	-625	-863	-950	6	10	87	238
12	—	—	-1334	—	2987	218	—
<i>Al 2024-T4</i>							
1	—	—	-654	—	225	—	—
6	-585	-850	-934	5	8	95	265
12	—	—	-1368	—	1396.27	305	—
<i>Al 7075-T6</i>							
1	—	—	-890	—	262	—	—
6	-657	-980	-1121	20	18	141	323
12	—	—	-1398	—	1157	162	—

Ces résultats indiquent la stabilité de la couche d'oxyde à la surface de l'alliage 2024 ainsi que sa bonne résistance à la corrosion comparativement à l'alliage 7075, avec un taux de corrosion plus faible dans le cas du traitement T4 aux trois pH étudiés.

3.2. Essais potentiostatiques

Les valeurs des potentiels de piqûration choisies pour les mesures potentiostatiques sont déterminées à partir des courbes de polarisation potentiocinétique de la Fig. 6: -625 mV/ECS et -585 mV/ECS pour l'alliage 2024 à l'état T3 et T4 respectivement et -657 mV/ECS pour l'alliage 7075-T6.

Les courbes $I = f(t)$ obtenues à ces différents potentiels imposés pour chaque alliage dans une solution à 3% de NaCl, à pH 6 sont données à la Fig. 7a pour l'alliage 2024-T4, Fig. 7b pour l'alliage 2024-T3 et Fig. 7c pour l'alliage 7075-T6. L'alliage 2024 à l'état T3 ou T4 possède un pic de courant anodique très élevé au début de l'imposition du potentiel de piqûres atteignant une valeur de $600\text{--}650 \mu\text{A cm}^{-2}$, pour ensuite se stabiliser autour de $100 \mu\text{A cm}^{-2}$. Dans le cas de l'alliage 7075-T6, le même phénomène est observé, au début de l'immersion avec un pic de courant atteignant des valeurs de densités de $2000 \mu\text{A cm}^{-2}$,

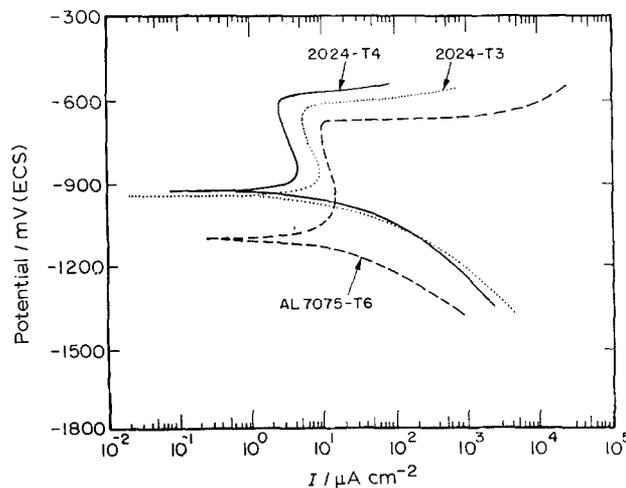


Fig. 6. Courbes de polarisation potentiocinétique pour les alliages d'aluminium dans une solution à 3% de NaCl à pH 6. vitesse: 0.17 mV s^{-1} .

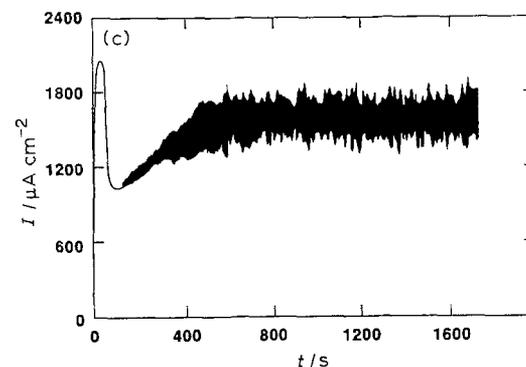
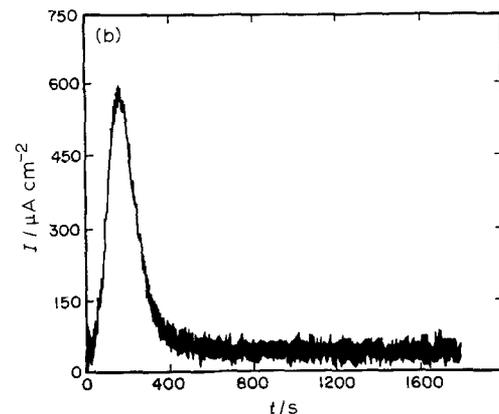
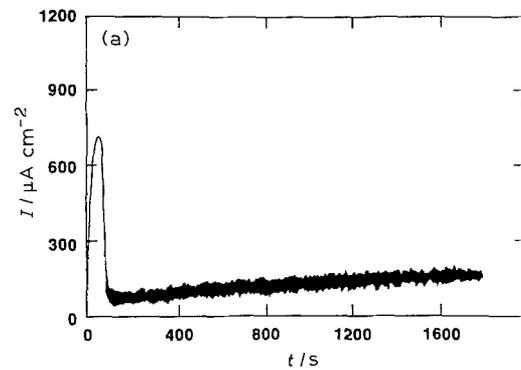


Fig. 7. Essais potentiostatiques des alliages étudiés dans une solution à 3% de NaCl à pH 6. (a) 2024-T4, $E_{\text{piq}} = -585 \text{ mV/ECS}$, (b) 2024-T3, $E_{\text{piq}} = -625 \text{ mV/ECS}$, et (c) 7075-T6, $E_{\text{piq}} = -657 \text{ mV/ECS}$.

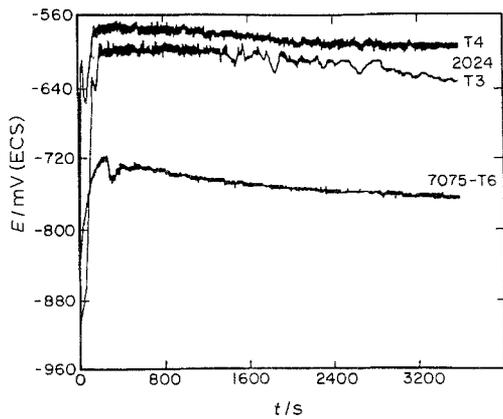


Fig. 8. Evolution du potentiel d'abandon des alliages étudiés dans une solution à 3% de NaCl à pH 6.

diminuant jusqu'à environ $1000 \mu A cm^{-2}$ puis réaugmentant légèrement et se stabilisant à $1500 \mu A cm^{-2}$. Après les pics, la présence d'oscillations importantes est visible dues à la compétition entre le phénomène de dissolution et la passivation des piqûres [7-9].

Les études potentiostatiques montrent clairement une passivation efficace de l'alliage 2024 à l'état T3 ou T4 comparativement à l'alliage 7075 où la densité de courant de corrosion reste très élevée sans passivation appropriée. Ces études potentiostatiques à pH 6 confirment les précédents résultats obtenues par études potentiodynamiques. De plus tant les mesures potentiostatiques que potentiodynamiques indiquent une accélération de la corrosion localisée par les ions Cl^{-} .

3.3. Potentiel d'abandon

Les mesures du potentiel d'abandon sont effectuées dans une solution à 3% de NaCl à pH 6 pour les trois alliages étudiés. La Fig. 8 donne l'évolution du potentiel en fonction du temps pour un essai typique de chaque alliage. On peut remarquer que le potentiel de l'alliage 2024 à l'état T4 est plus noble comparé à l'état T3. Ces derniers sont beaucoup plus nobles que l'alliage 7075-T6. Il est à souligner que la différence entre les deux alliages est très importante du fait que l'alliage 2024 montre une tendance à la passivation rapide comparé à l'alliage 7075 (Fig. 7a et b).

Les mêmes tendances observées précédemment à pH 6 dans l'étude potentiocinétique sont confirmées dans l'étude de potentiel d'abandon.

3.4. Effet du chlore

Lors d'analyses de surface au microscope électronique à balayage des alliages 2024 et 7075 ayant subi une polarisation potentiostatique, l'effet crucial de l'attaque du Cl^{-} à la surface des échantillons est remarqué. La Fig. 9 révèle, à titre d'exemple, une attaque localisée avec la destruction de la couche protectrice et mise à nu de la surface pour l'alliage 7075-T6. La micro-analyse de ces îlots par EDAX révèle une importante concentration du chlore ceci aux endroits de piqûres (Fig. 10). Ainsi, on peut avancer que la piqûration et la dissolution de l'aluminium sont probablement dues

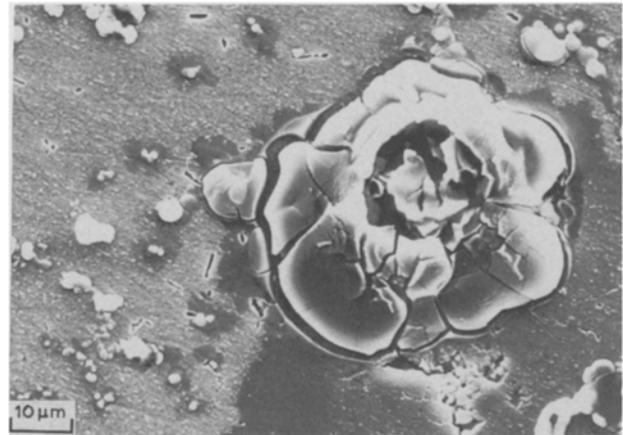


Fig. 9. Fractographie de l'alliage 7075-T6 dans 3% NaCl à pH 6, (essai potentiostatique "Epiqûre = -657 mV/ECS").

à une forte adsorption du chlore facilitant l'oxydation de l'aluminium en ions Al^{3+} .

Les phénomènes qui sont à l'origine de cette rupture chimique du film passif ont été intégrés dans plusieurs modèles théoriques. L'un des mécanismes expliquant ces phénomènes peut être le déplacement compétitif des ions. Le film passif est assimilé à un film adsorbé (monocouche) d'oxygène. La rupture se produit lorsqu'un ion chlorure s'adsorbe et déplace l'oxygène [10]. Ce mécanisme s'appuie sur le fait que l'échange d'ions adsorbés se produit sur des sites discrets (défauts, inclusions). Dans ce cas, le potentiel critique de piqûration est le potentiel au-dessus duquel les ions Cl^{-} s'adsorbent sur la surface. Un autre mécanisme de rupture du film passif implique la migration ou la pénétration des ions chlorures. Celui-ci considère la pénétration d'ions nocifs Cl^{-} à travers le film passif, la rupture se produisant lorsqu'ils atteignent l'interface métal-film [12, 13].

On pense que la rupture de la passivité est due à l'acidification locale résultant de l'hydrolyse des ions métalliques, la piqûration nécessite une valeur critique du pH. Cette acidification empêche la repassivation et la corrosion se propage de façon autocatalytique.

D'autres mécanismes semblent également probable, en particulier la migration des ions chlorures à travers le réseau du film selon des chemins préférentiels [13]. Cependant le potentiel critique de piqûre reste encore

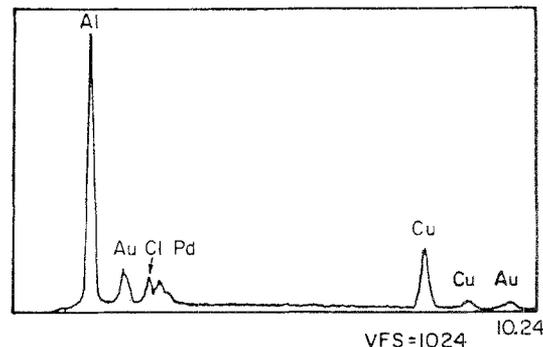


Fig. 10. Micro-analyse des piqûres par (EDAX) (montrant une importante concentration du chlore dans ces îlots). Al 2024-T4. Solution à 3% de NaCl à pH 6.

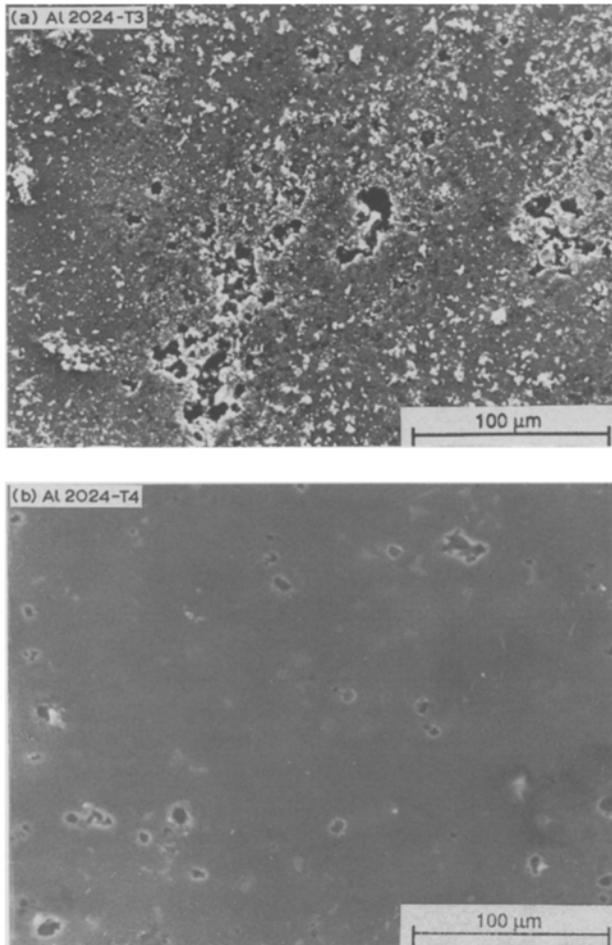


Fig. 11. Fractographie de l'alliage 2024 à l'état (a) T3 et (b) T4 dans une solution à 3% NaCl à pH 6 (essai potentiostatique "Epiqûres"), après une heure d'essai.

le potentiel nécessaire à l'adsorption des ions Cl^- mais cette fois à l'interface film-solution.

4. Comportement des alliages étudiés

Généralement, la résistance à la corrosion par piqûres croît avec l'homogénéité superficielle et structurale du matériau. Les alliages concernés sont l'alliage 2024 à l'état T3 ou T4 à durcissement structurale (Al-Cu-Mg) ainsi que l'alliage 7075-T6 (Al-Zn-Mg-Cu) dont le durcissement est obtenu essentiellement par la présence de Zn (Tableau 1).

La corrosion uniforme est peu importante pour les alliages Al-Cu-Mg, où la formation des composés Al_2CuMg est possible, bien que ces alliages soient plus susceptibles à l'attaque localisée (Fig. 11a). L'alliage 2024 à l'état T4 possède une distribution homogène des précipités dont la tendance est plutôt de forme sphériques qu'allongés. Par contre, l'alliage 2024 à l'état T3, présente davantage de précipités ayant une forme allongée, dû au travail à froid. Dans cet état, la corrosion par piqûres est plus dangereuse qu'à l'état T4 (Fig. 11b).

Les études faites par analyse d'image montrent que l'alliage 2024 à l'état T4, ayant une distribution statistique de précipités en fonction du facteur de forme [4], qui suit une loi lognormale [13] et ayant une variance de facteur de forme relativement faible, se

comporte mieux vis-à-vis de la corrosion par piqûres que l'alliage 2024 à l'état T3 qui présente une distribution de précipités hétérogène avec une multitude de formes.

En potentiostatique, on constate un effet remarquable des ions Cl^- sur les alliages 2024 et 7075. Le chlore est probablement déplacé vers des sites anodiques et adsorbé à la surface permettant ainsi l'initiation de la corrosion localisée. La présence des ions Cl^- a un effet néfaste sur la formation et la composition de la couche passive. Il en résulte une instabilité de la passivation provoquant ainsi la corrosion localisée et l'augmentation du courant de corrosion en polarisation potentiostatique.

5. Conclusions

Suite aux résultats de cette étude, nous pouvons donner les conclusions suivantes.

- (i) Les études potentiocinétiques dans une solution à 3% de NaCl à pH 6 montrent que l'alliage 2024 se comporte mieux à l'état T4 qu'à l'état T3 et que celui-ci présente une meilleure résistance à la corrosion que l'alliage 7075 à l'état T6.
- (ii) Les courbes de polarisation à pH 6 indiquent un courant de passivation pour l'alliage 7075 à l'état T6 élevée comparativement à celui de l'alliage 2024 à l'état T3 ou T4, dû à l'absence d'une passivation efficace pour l'alliage 7075-T6.
- (iii) Les études potentiostatiques confirment clairement une passivation efficace de l'alliage 2024 à l'état T3 et T4 comparativement à celle de l'alliage 7075 à l'état T6 pour lequel un courant de corrosion élevé est constaté.
- (iv) L'analyse d'image de l'alliage 2024-T4 montre une distribution statistique faible des précipités en fonction du facteur de forme et une variance de forme relativement faible. Celui-ci révèle une meilleure résistance à la corrosion par piqûres que l'alliage 2024 à l'état T3, due à la distribution de précipités hétérogène et dont le facteur de forme est d'une grande étendue.
- (v) Les études morphologiques mettent en évidence qu'une résistance relativement meilleure à la corrosion localisée de l'alliage 2024 à l'état T4 comparativement à ce même alliage à l'état T3.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les autorités du conseil national de recherches en sciences naturelles et génie du Canada pour le soutien financier.

References

- [1] M. Pourbaix, 'Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C', Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [2] H. L. Craig, in 'Localized Corrosion' (edited by R. W. Stachle), NACE, Houston, TX (1974) pp. 600-7.

-
- [3] M. J. Pryor, in 'Localized Corrosion', *op. cit.* [2], pp. 600-7.
[4] Aluminium, 'Properties and physical metallurgy', (edited by John E. Hatch), ASM (1984).
[5] Reboul, (M. C), *Revue de l'aluminium*, **419** 399 (1973).
[6] W. Schwenk, *Corrosion* **20**(4) (1964) 1297.
[7] I. L. Rozenfeld et I. S. Danilov, *Corros. Sci.* **32** (1981), 129.
[8] J. Garz, H. Worch et W. Schatt, *ibid.* **9** (1971), 71.
[9] Y. A. M. Kolotorkin, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 209.
[10] H. H. Uhlig et H. P. Leckie, *ibid.* **113** (1966) 1262.
[11] T. P. Hoar, D. C. Mears et G. P. Rothwell, *Corros. Sci.* **5** (1965) 279.
[12] J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 464.
[13] J. Aitchison et J. A. C. Brown, *The Lognormal Distribution* **176** (1957) 365.