

# La corrosion de l'Aluminium et de ses alliages

Max Reboul

[mreboul@ltpcm.inpg.fr](mailto:mreboul@ltpcm.inpg.fr)

# Plan

☐ Les Alliages d 'Aluminium

☐ La Passivité de l 'Aluminium

☐ Formes de Corrosion

- Corrosion Généralisée
- Corrosion par Piqûres
- Corrosion Galvanique
- Corrosion Filiforme

☐ Corrosions Structurales

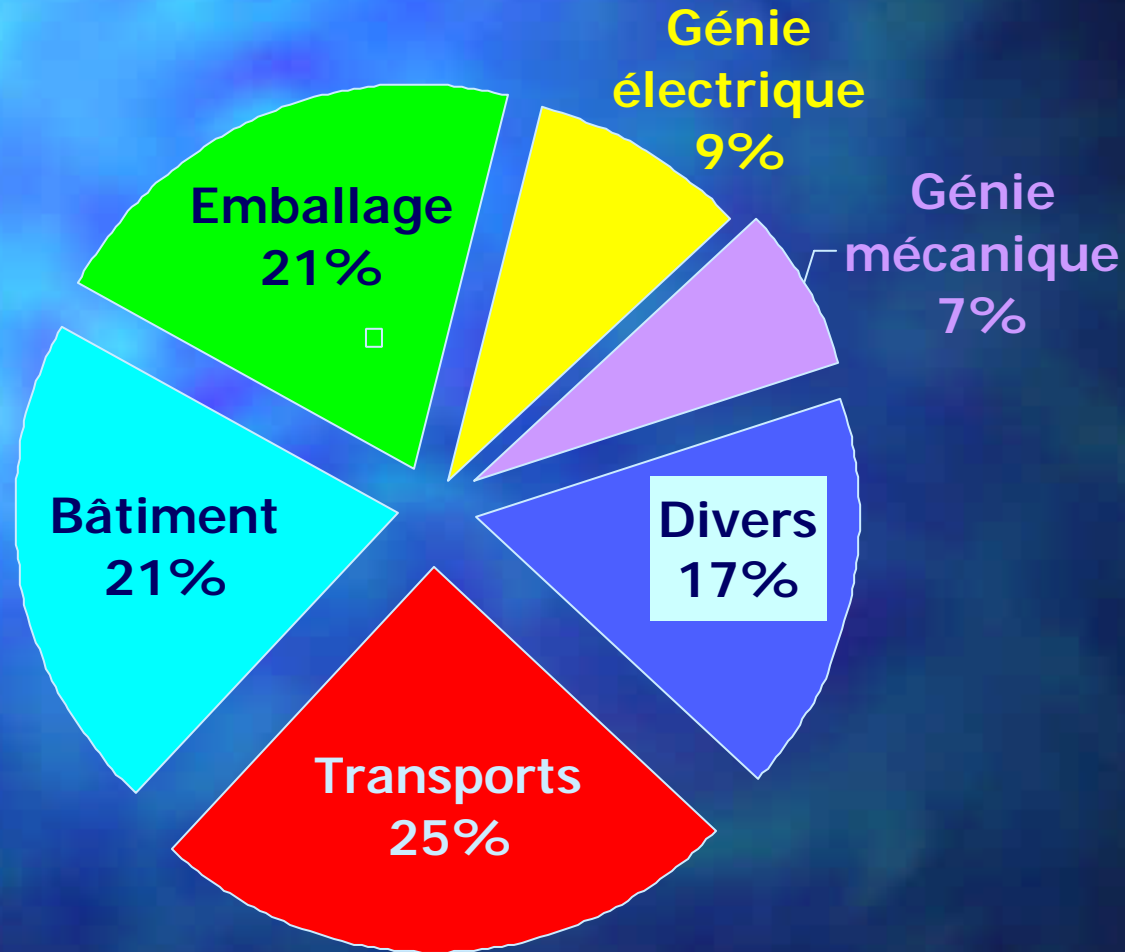
- Corrosion Inter-granulaire
- Corrosion Feuilletante
- Corrosion sous Contrainte

# Propriétés physiques de métaux

Métal	Al	Acier	18-8	Cuivre
propriété				
Masse volumique g/cm <sup>3</sup>	2,7	7,8	7,9	8,9
T° fusion °C	658	1450	1424	1082
Coefficient de dilatation (10 <sup>-8</sup> )	24	12	17	16,5
Chaleur massique J/Kg	960	420	500	376
Conductivité thermique w/m.K	220	46	16	385
Résistivité électrique μO/cm	2,75	11	70	1,7
Charge de rupture MPa	100	420	630	235
Allongement %	40	40	55	45
Dureté HB	20	120		50
Module d'élasticité MPa	70000	210000	200000	120000

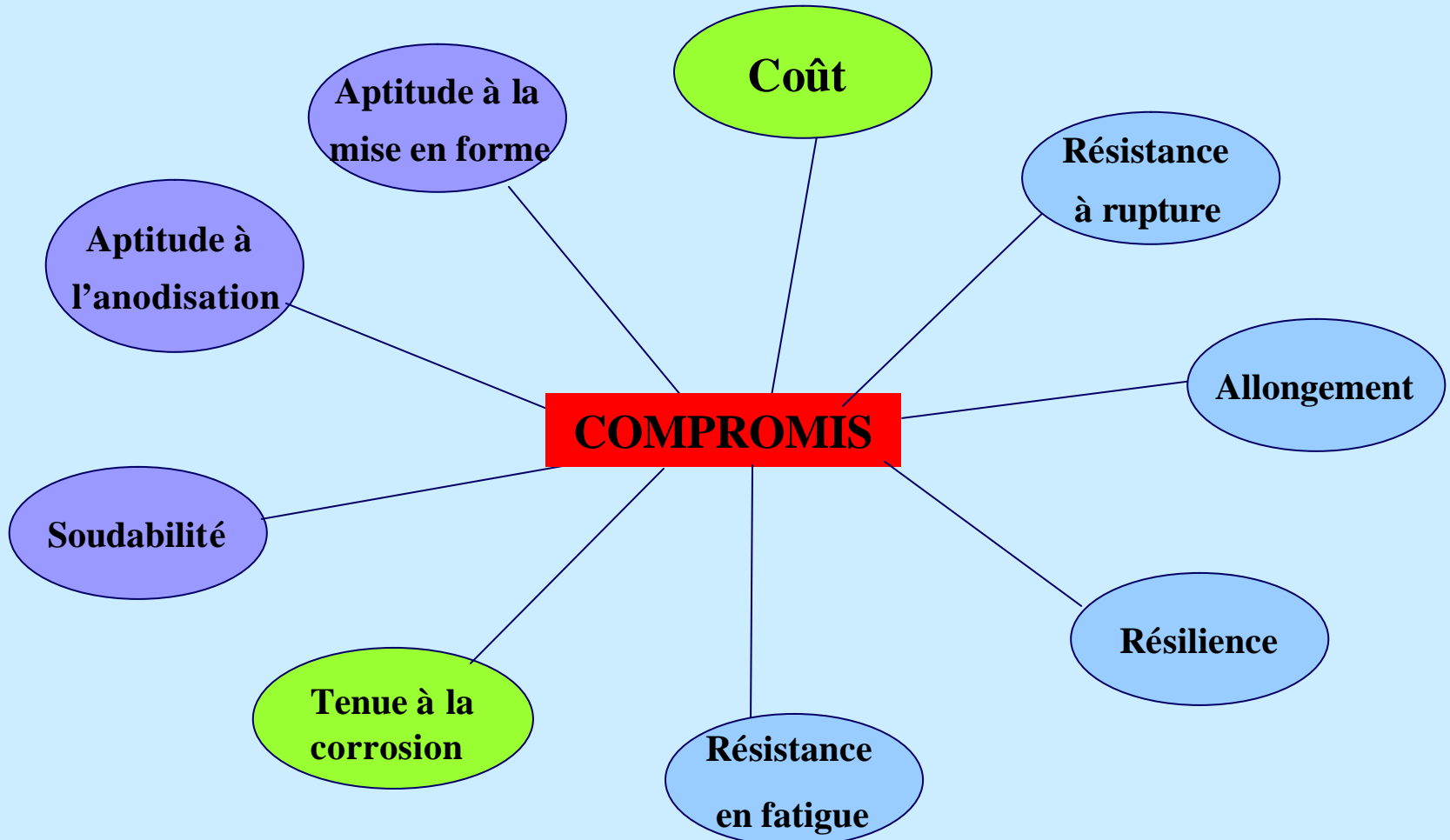
# Principaux secteurs d'utilisation de l'Aluminium

Consommation Mondiale ~ 20 Mt/an (acier ~1000)



(1991)

# Choix des matériaux

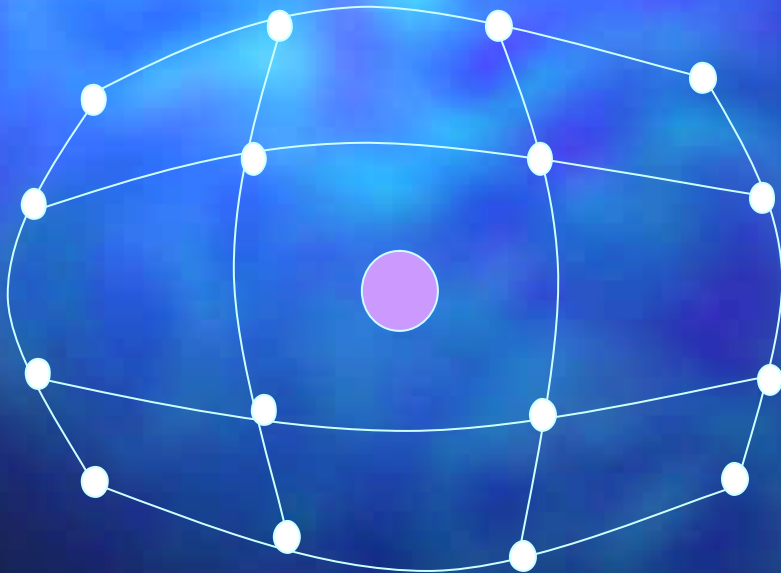


# Préambule Corrosion

- Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une excellente résistance à la corrosion.
- Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié a des caractéristiques mécaniques faibles.
- On utilise des éléments d'addition dans l'Aluminium non pour améliorer la résistance à la corrosion (comme le Cr dans l'acier), mais pour augmenter les caractéristiques mécaniques.
- Le problème du métallurgiste et du corrosionniste est d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium en dégradant le moins possible la tenue en corrosion.

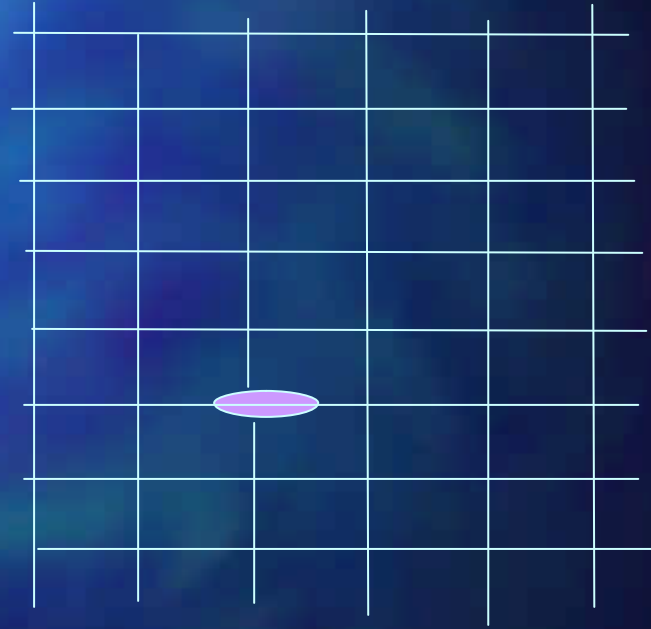
# Pour Durcir l'Aluminium

- Déformer le réseau cristallin



**Ecrouissage**  
**Solution solide**

- Créer des obstacles  
À la déformation

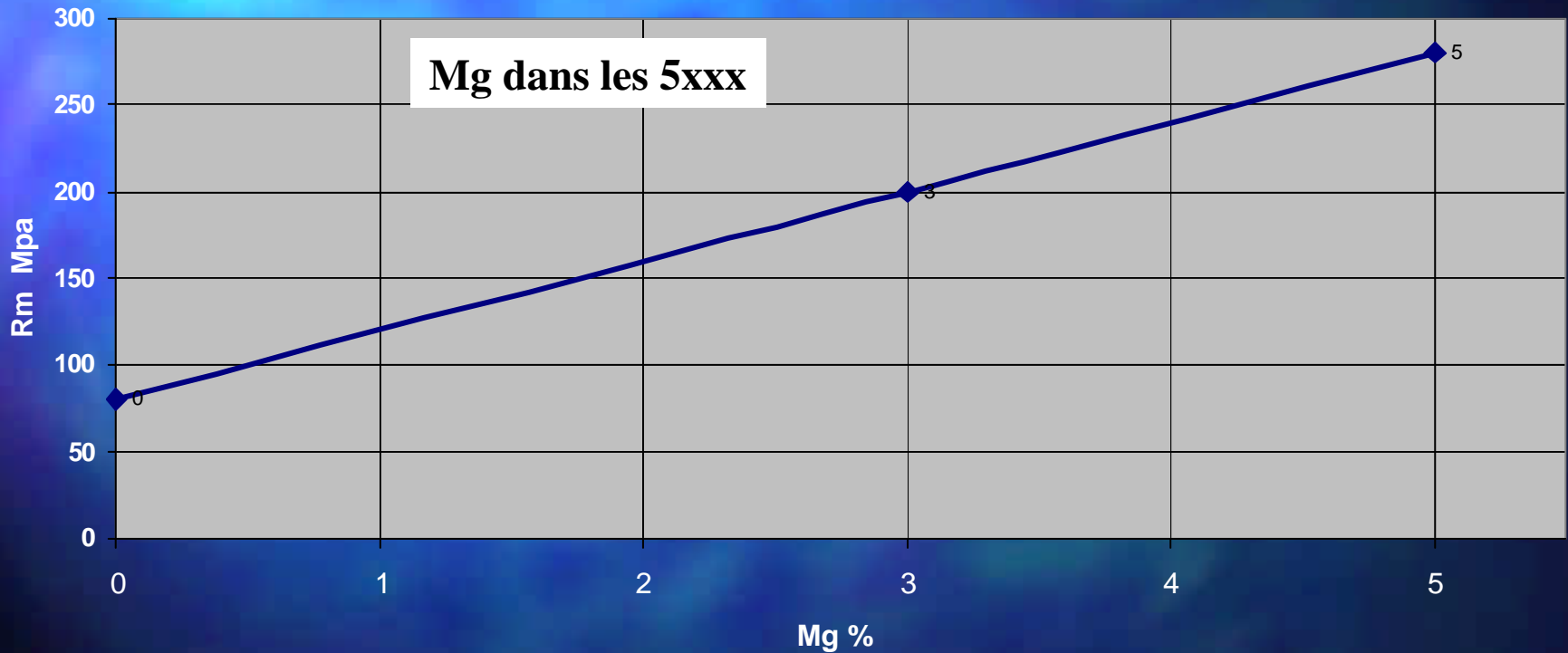


**Précipités**

# Durcissement par solution solide

Mn dans les 3xxx

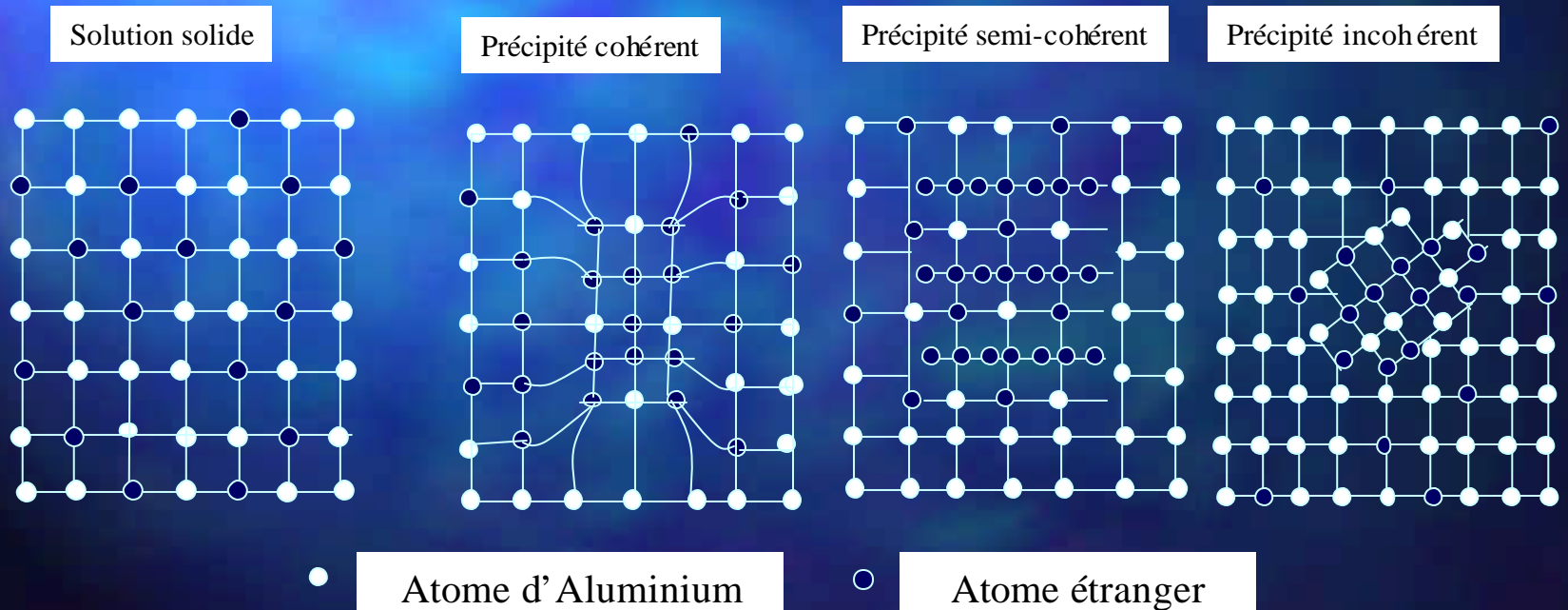
Mg dans les 5xxx





# Durcissement par Précipités

- Tous les précipités ne durcissent pas l'Aluminium, les précipités durcissant ont des structures cohérentes avec celle de la matrice.
- Un nombre très limité d'éléments peut donner des précipités cohérents avec l'Aluminium



# Principales Familles d 'Alliages d 'Aluminium Corroyés

	Système	Série	Phase principale	Domaine de résistance mécanique (MPa)						
				0	100	200	300	400	500	600
SANS DURCISSEMENT STRUCTURAL	Al	1000	Al-Fe-Si							
	Al-Mn	3000	Al <sub>6</sub> -Mn							
	Al-Mg	5000	Al <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub>							
AVEC DURCISSEMENT STRUCTURAL	Al-Mg-Si	6000	Mg <sub>2</sub> Si							
	Al-Cu	2000	Al <sub>2</sub> Cu (Mg)							
	Al-Zn-Mg	7000	Mg Zn <sub>2</sub>							
	Al-Zn-Mg-Cu	7000 + Cu	Mg Zn <sub>2</sub> (Cu)							

# Désignation numérique à 4 chiffres des principaux alliages d'Aluminium de corroyage

famille	éléments	Principaux alliages
1000	Al	1050, 1070, 1100, 1199, 1200
3000	Al-Mn	3003, 3004, 3005, 3105
5000	Al-Mg	5005, 5052, 5454, 5083, 5086
<b>2000</b>	<b>Al-Cu</b>	<b>2011, 2014, 2024, 2219</b>
<b>6000</b>	<b>Al-Mg-Si</b>	<b>6005, 6016, 6060, 6061, 6082</b>
<b>7000</b>	<b>Al-Zn-Mg-(Cu)</b>	<b>7020, 7010, 7049, 7050, 7075</b>
8000	autres	8011, 8079



Alliages à durcissement structural

# Préambule Corrosion

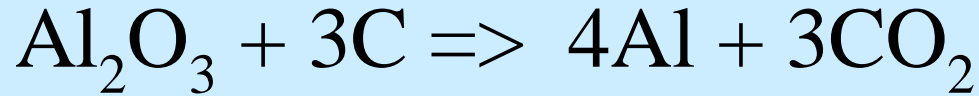
- Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié présente une excellente résistance à la corrosion.
- Contrairement à l'acier non allié, l'aluminium non allié a des caractéristiques mécaniques très faibles.
- On utilise des éléments d'addition dans l'Aluminium non pour améliorer la résistance à la corrosion, mais pour augmenter les caractéristiques mécaniques.
- Le problème du métallurgiste et du corrosionniste est d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium en dégradant le moins possible la tenue en corrosion.

# Potentiers Thermodynamiques

Li	=>	Li <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	- 3,045
Mg	=>	Mg <sup>2+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	- 2,37
Al	=>	Al <sup>3+</sup>	+3 e <sup>-</sup>	- 1,66
Ti	=>	Ti <sup>3+</sup>	+3 e <sup>-</sup>	- 1,63
Mn	=>	Mn <sup>2+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	- 1,18
Zn	=>	Zn <sup>2+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	- 0,763
Fe	=>	Fe <sup>2+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	- 0,44
H <sub>2</sub>	=>	2H <sup>+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	0
Cu	=>	Cu <sup>2+</sup>	+2 e <sup>-</sup>	+0,799

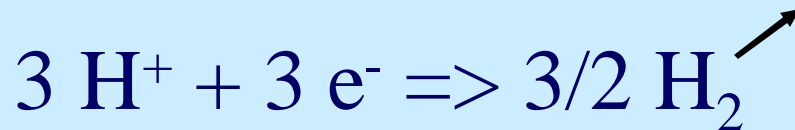


# Electrolyse (Hall Heroult)



13 000 kWh/T

## Corrosion



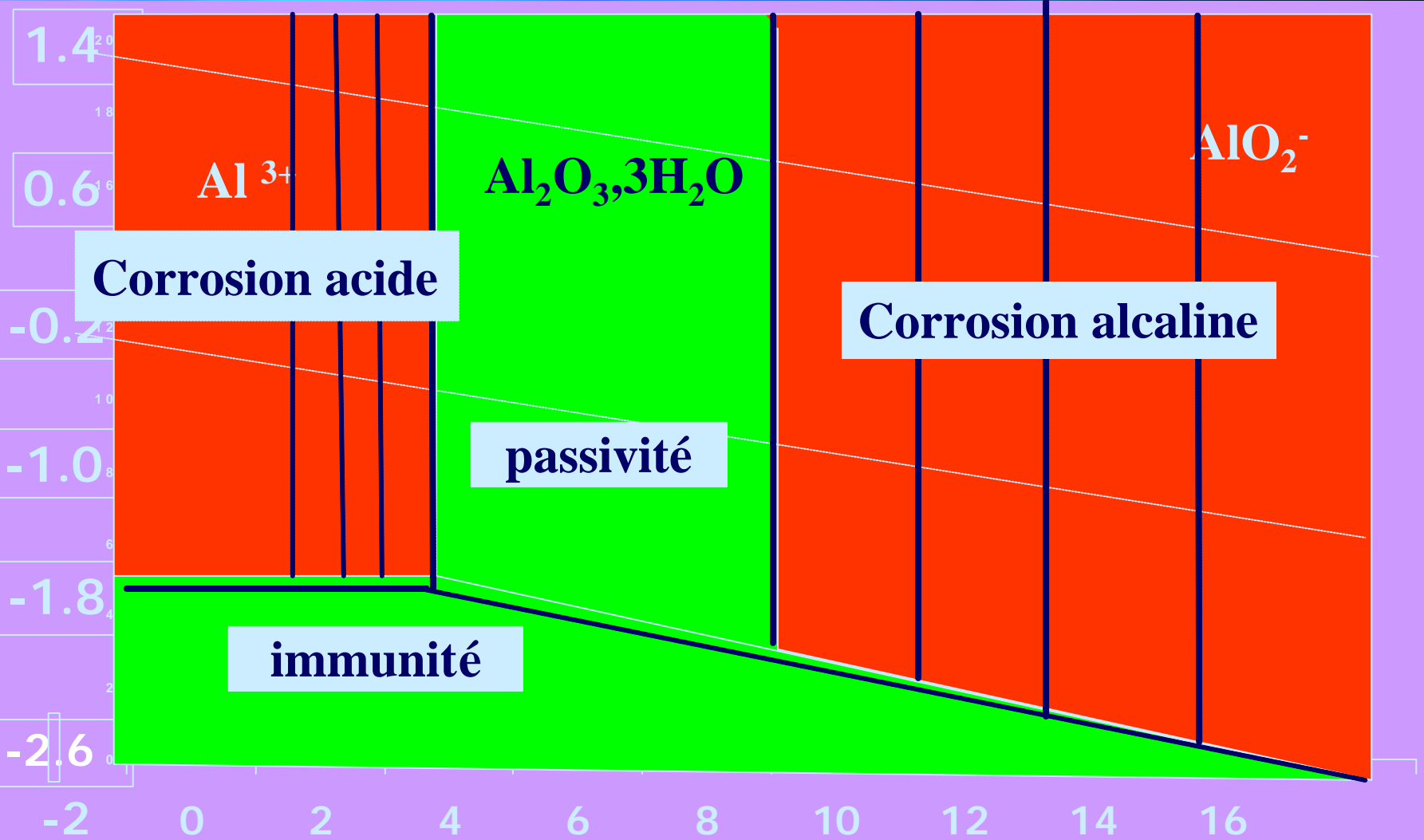
# Corrosion Atmosphérique

## Résultats ISOCORRAG

(12 pays, 48 sites)

$\mu\text{m}/\text{an}$	Moy.	Mini.	Maxi.
Al	0,5	0,07	1,7
Fe	47,7	0,82	373
Zn	2,26	0,44	17,5
Cu	1,66	0,09	6,16

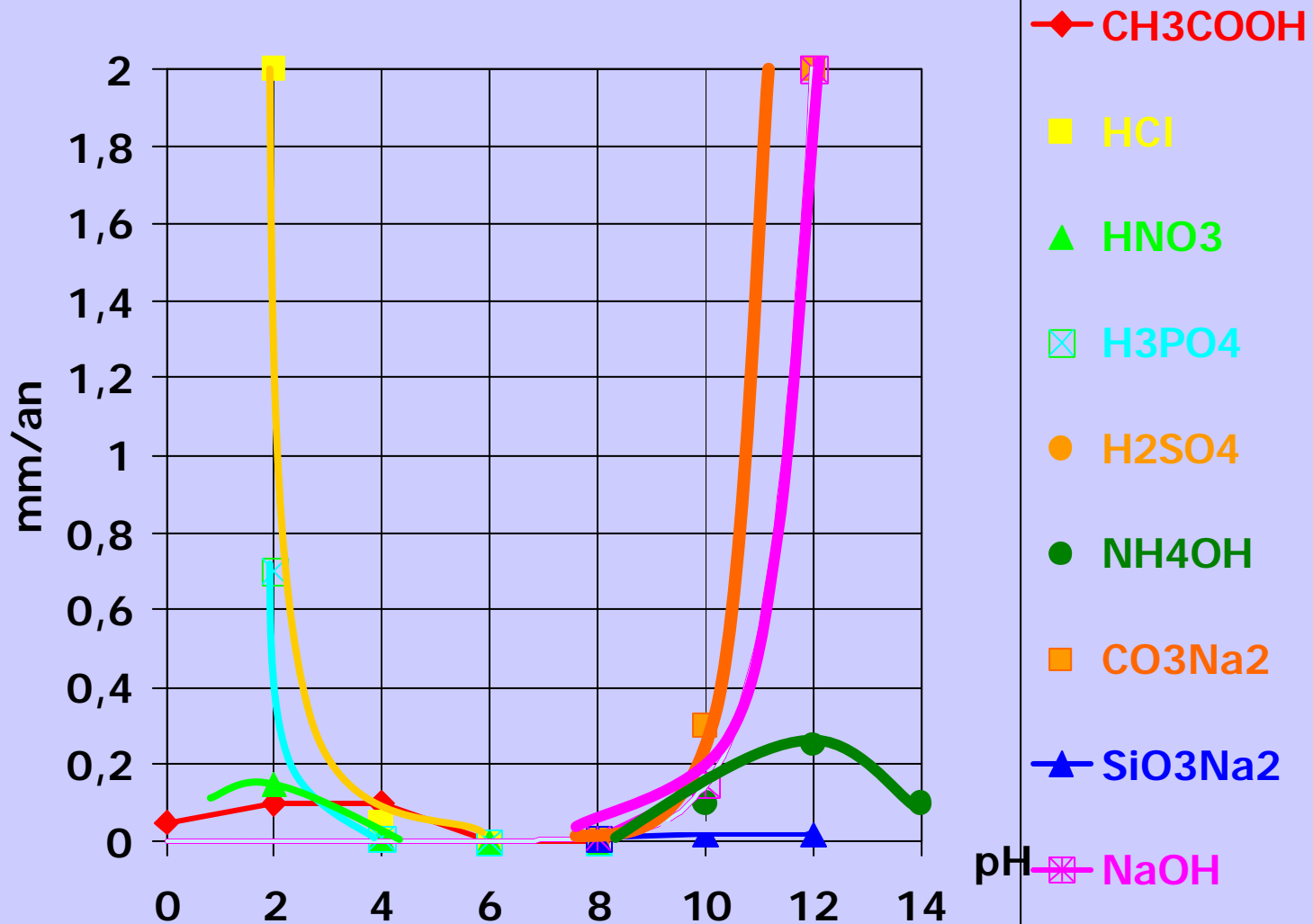
# Diagramme Théorique Aluminium - eau





# Vitesse de corrosion de l'Aluminium

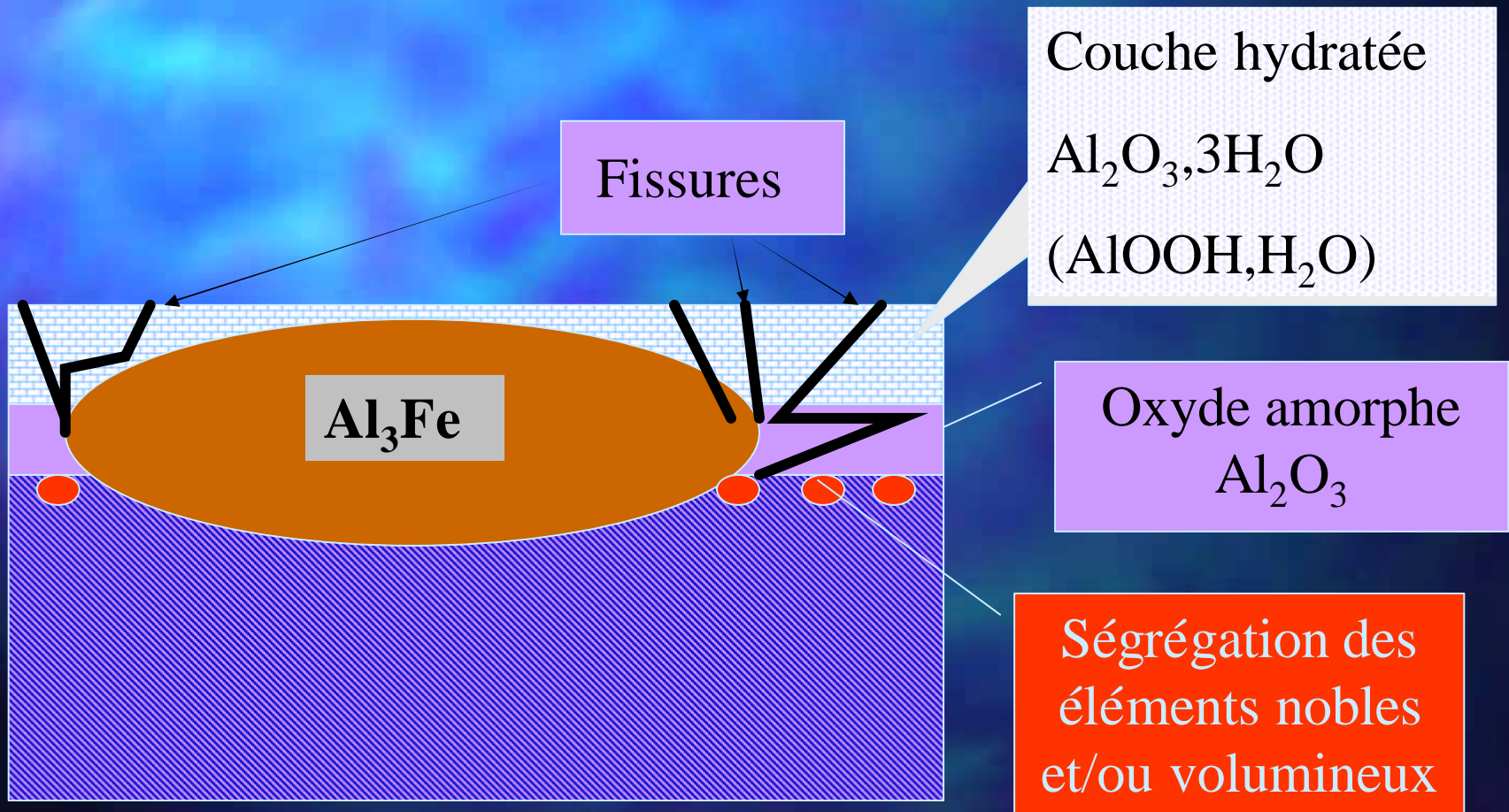
## Influence du pH



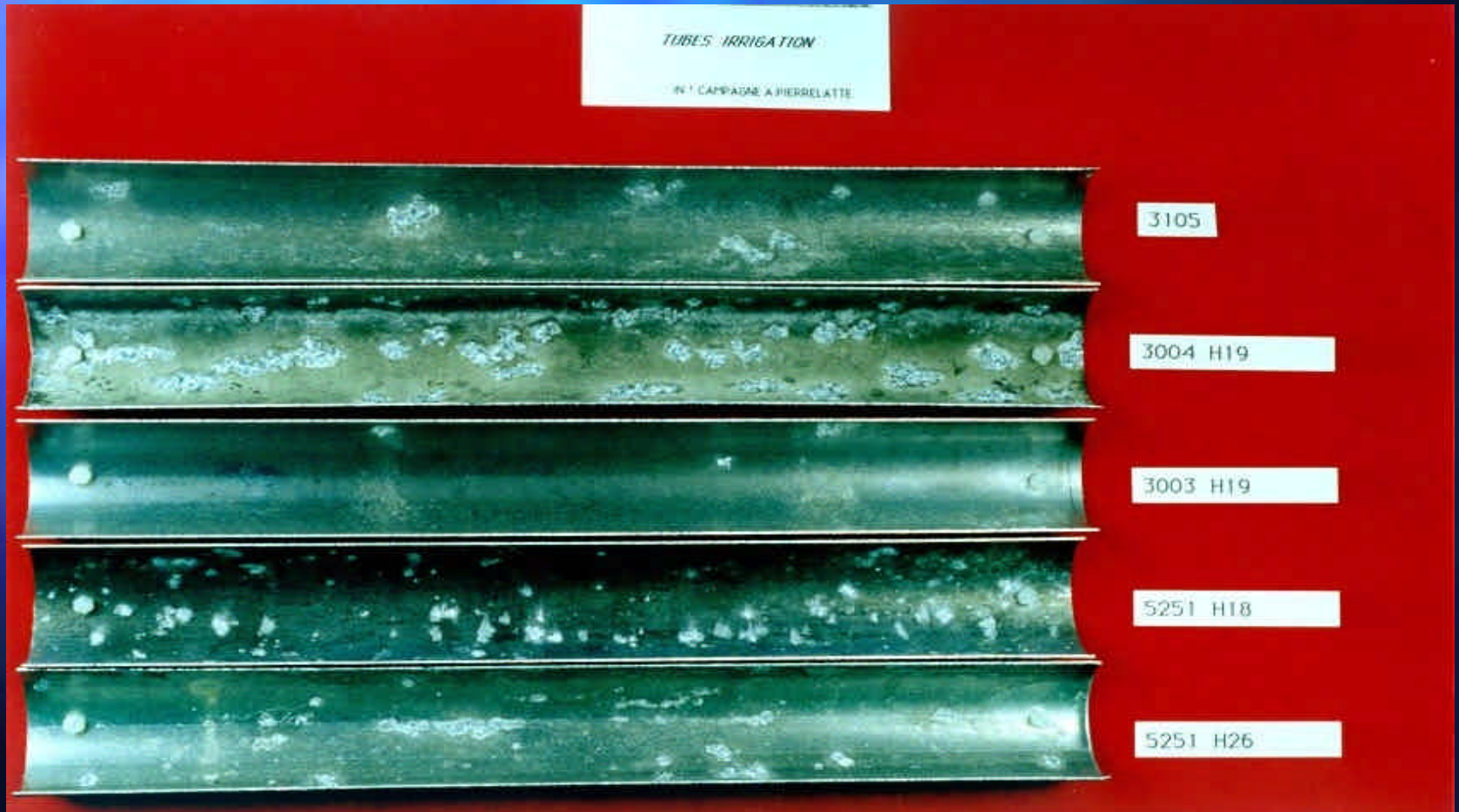
# Passivité de l'aluminium pur

- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe 2 à 4 nm croît avec la T°**
  - Hydratation en présence d'humidité
  - Stable à pH neutre 4 < pH < 9
- **Al métal redresseur comme (Hf, Nb, Ta, Ti, Zr)**
  - Ne laisse passer le courant (entre métal et électrolyte) que dans le sens de la réduction.
  - Les métaux redresseurs sont recouverts d'une couche passive de type barrière (conductivité ionique) excellent isolant.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contient un grand nombre 10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup> de microfissures (10nm).

# Passivité des alliages d'Aluminium



# Corrosion par piqûres de tubes d'irrigation en aluminium





# Corrosion de fenêtres en Aluminium anodisé du casino d 'Ostende (1970)



- Le bâtiment situé en bord de mer présente après quelques années de profondes piquûres.
- Les expertises ont mis en cause la mauvaise qualité de l 'anodisation
  - épaisseurs insuffisantes
  - défauts de colmatage

# Amorçage des Piquûres dans l'Aluminium

Milieu requis :  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{O}_2$

- 1 Adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  dans les défauts de la couche d'oxyde.
- 2 Réduction lente de l'oxygène (charge la capacité de double couche)
- 3 Rupture diélectrique de la couche d'oxyde aux points faibles.
- 4 Oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de claquage.

Ces 4 premières étapes forment un grand nombre ( $\sim 10^6/\text{cm}^2$ ) de micro-piquûres (0,1 - 1  $\mu\text{m}$ ).

# Propagation auto-catalytique des Piqûres

Eau + Cl<sup>-</sup>

6OH<sup>-</sup>

3/2 O<sub>2</sub>  
+  
3H<sub>2</sub>O



Cl<sup>-</sup>

H<sub>2</sub>

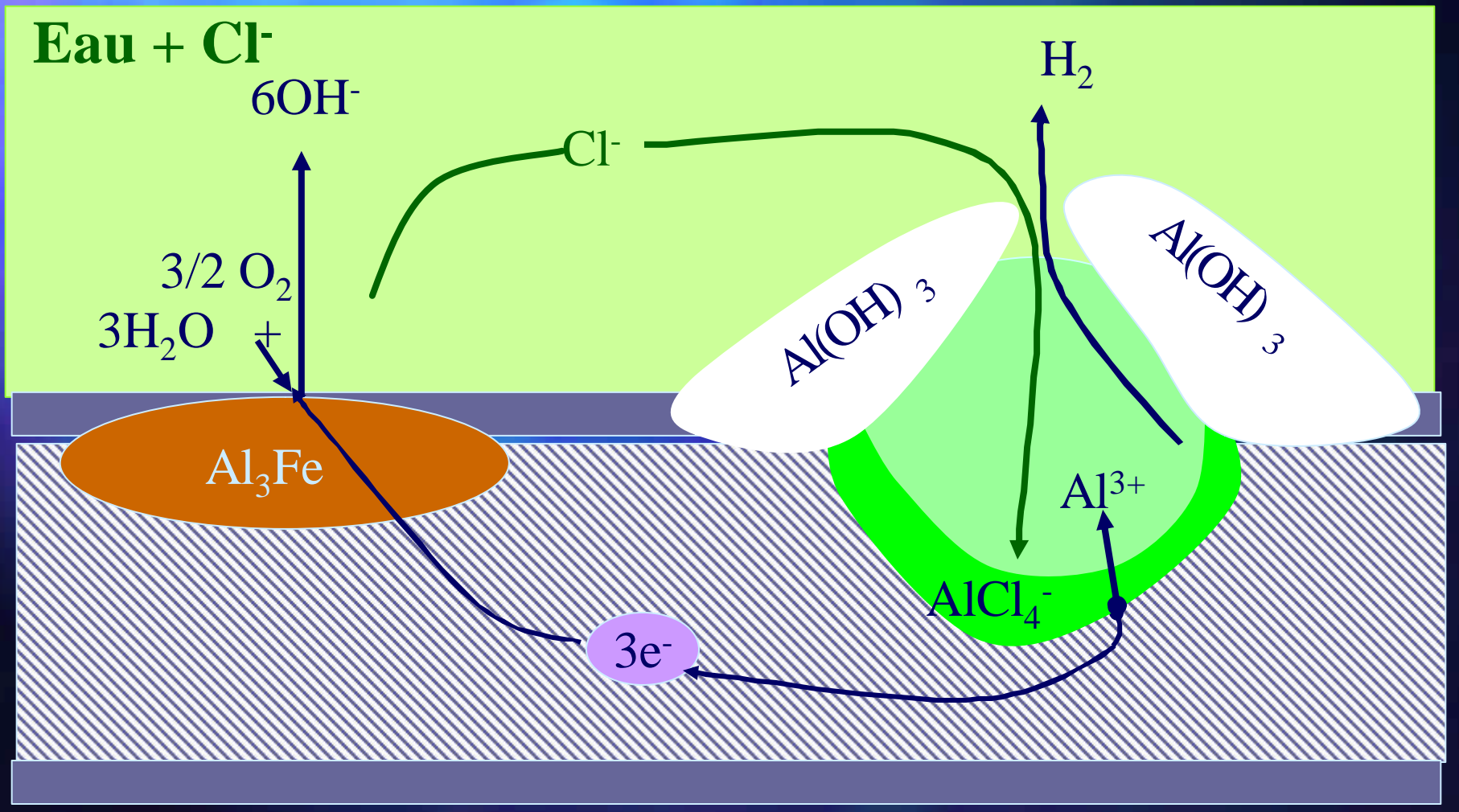
Al(OH)<sub>3</sub>

Al(OH)<sub>3</sub>

Al<sup>3+</sup>

AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>

3e<sup>-</sup>



# Mécanisme de piqûration de l'Aluminium en 9 étapes propagation

5 Propagation de quelques piqûres.

6 La dissolution de  $\text{AlCl}_4^-$  et la précipitation extérieure de l'hydroxyde acidifient la solution dans la piqûre.

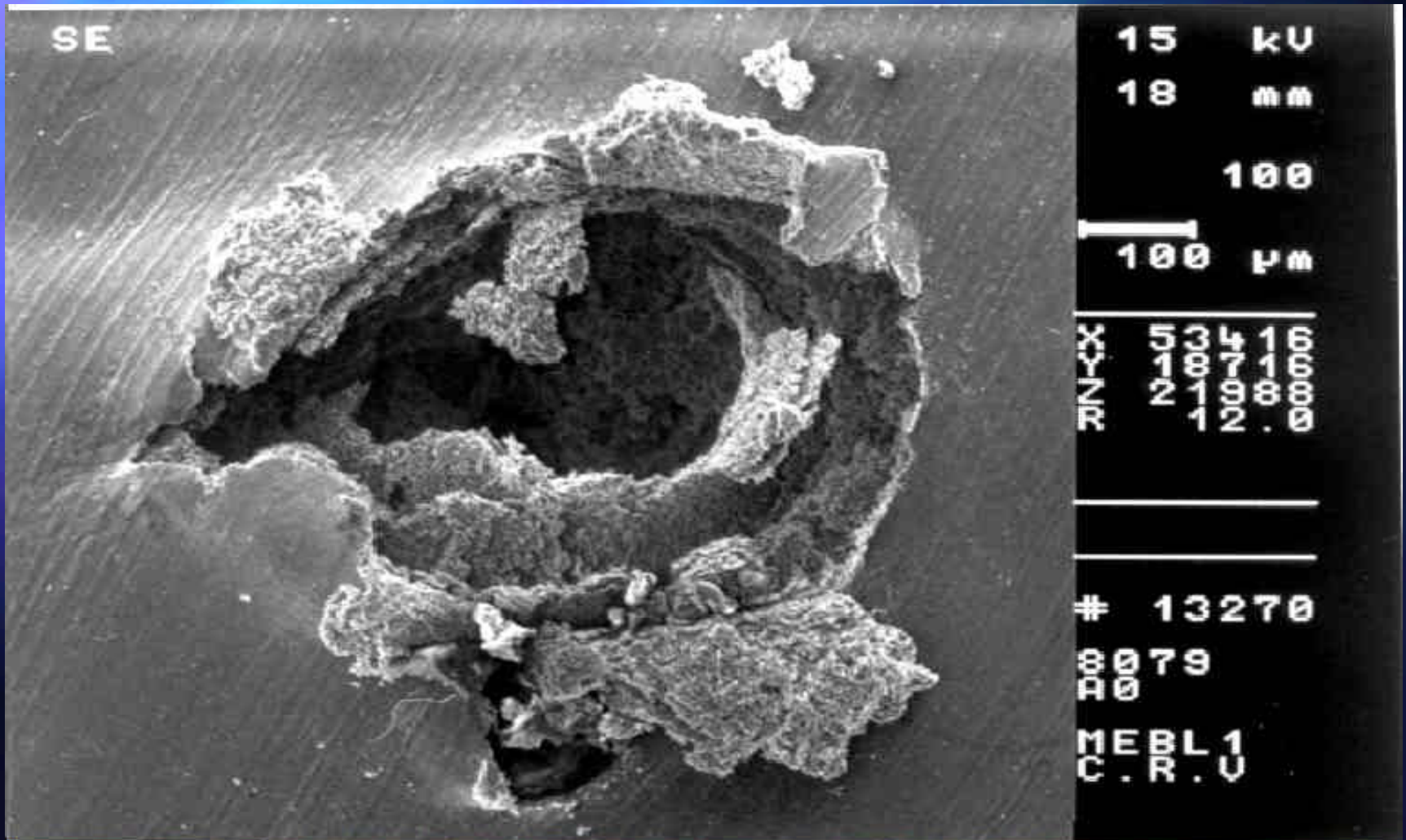
7 Formation d'un cône d'alumine sur la piqûre.

8 Auto-corrosion de l'aluminium au contact de la solution agressive dans la piqûre (dégagement d'hydrogène).

9 Lorsque le courant de corrosion ne permet plus de renouveler la couche d' $\text{AlCl}_4^-$  en fond de piqûre. Arrêt et mort de la piqûre.



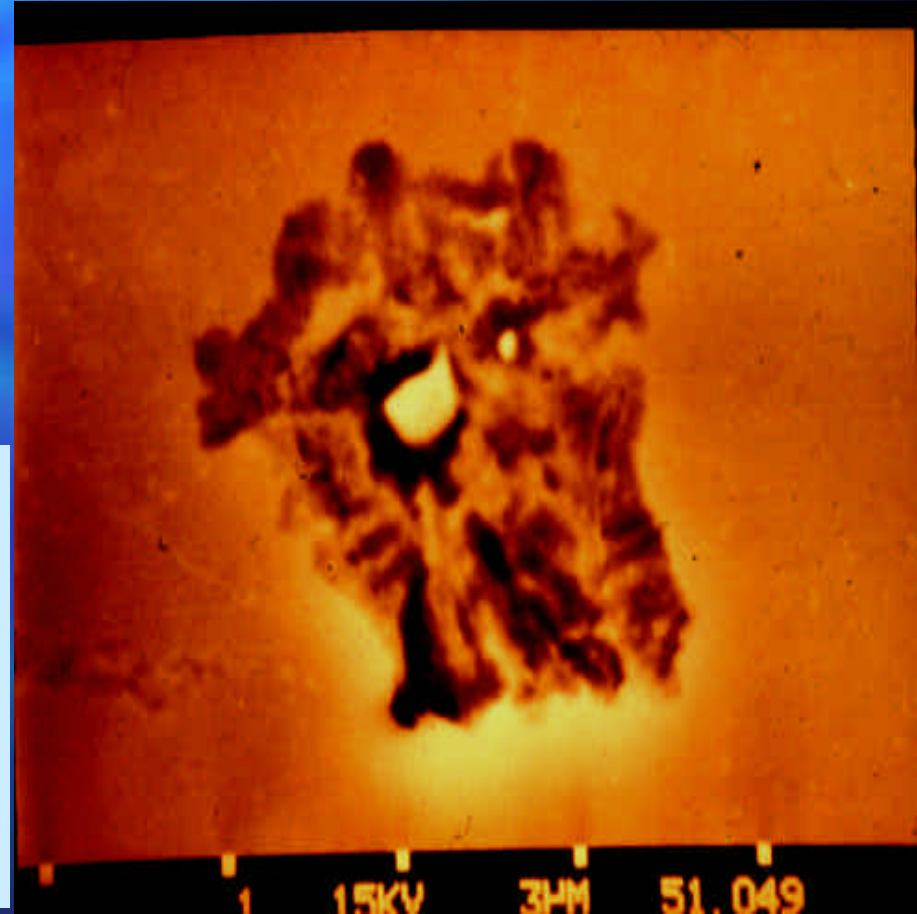
# Propagation des Piqûres



# Corrosion par Piqûres de l'Aluminium rôle de la structure

Les examens MEB d'échantillons corrodés par piqûres montrent que la plus part des piqûres sont « habitées » par des composés intermétalliques.

Les piqûres se forment préférentiellement dans les défauts de la couche d'oxyde qui ont le plus souvent pour origine les précipités qui affleurent la surface.

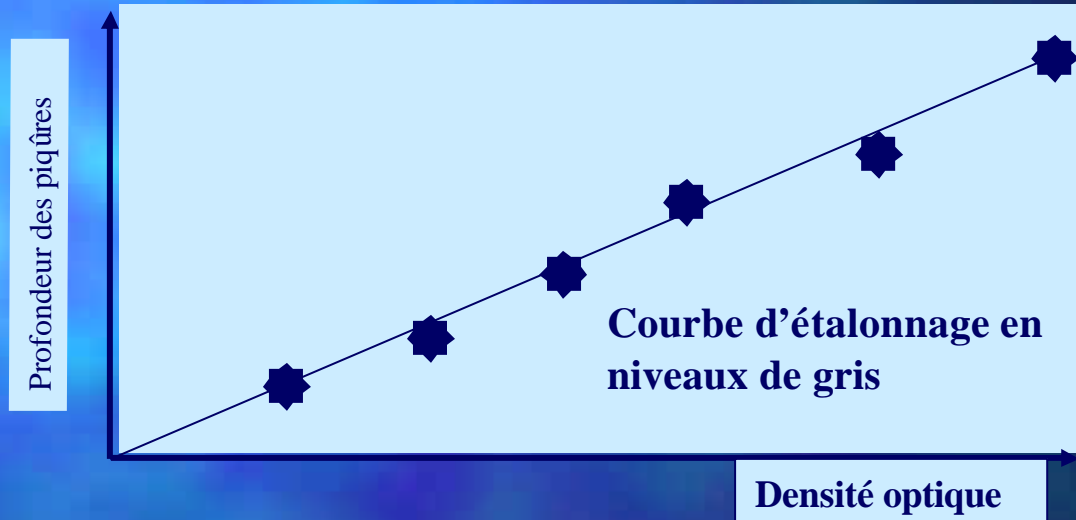


# Pourquoi mesurer les profondeurs de piqûres de l'Aluminium ?

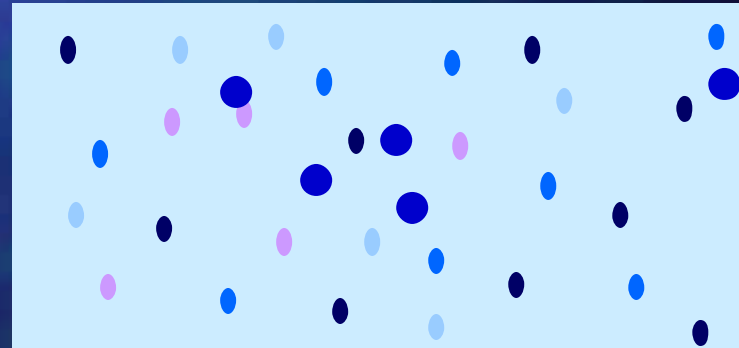
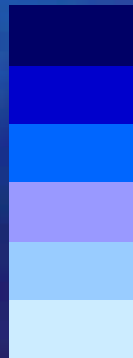
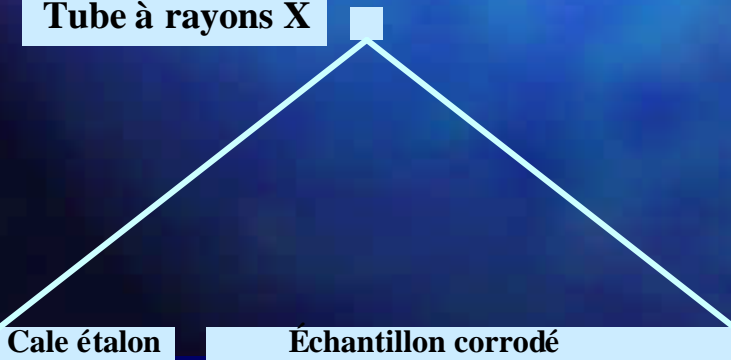
- **La propagation et non l'amorçage contrôle la corrosion par piqûres des alliages d'Aluminium .**
- **De ce fait, le potentiel de piqûres (qui caractérise la facilité d'amorçage) utilisé pour comparer la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables n'est pas valable pour les alliages d'Aluminium.**
- **On caractérise habituellement la résistance à la corrosion par piqûres des alliages d'Aluminium en mesurant les profondeurs de piqûres sur échantillons corrodés.**

# Mesure de la corrosion par radiographie-X et analyse d'images

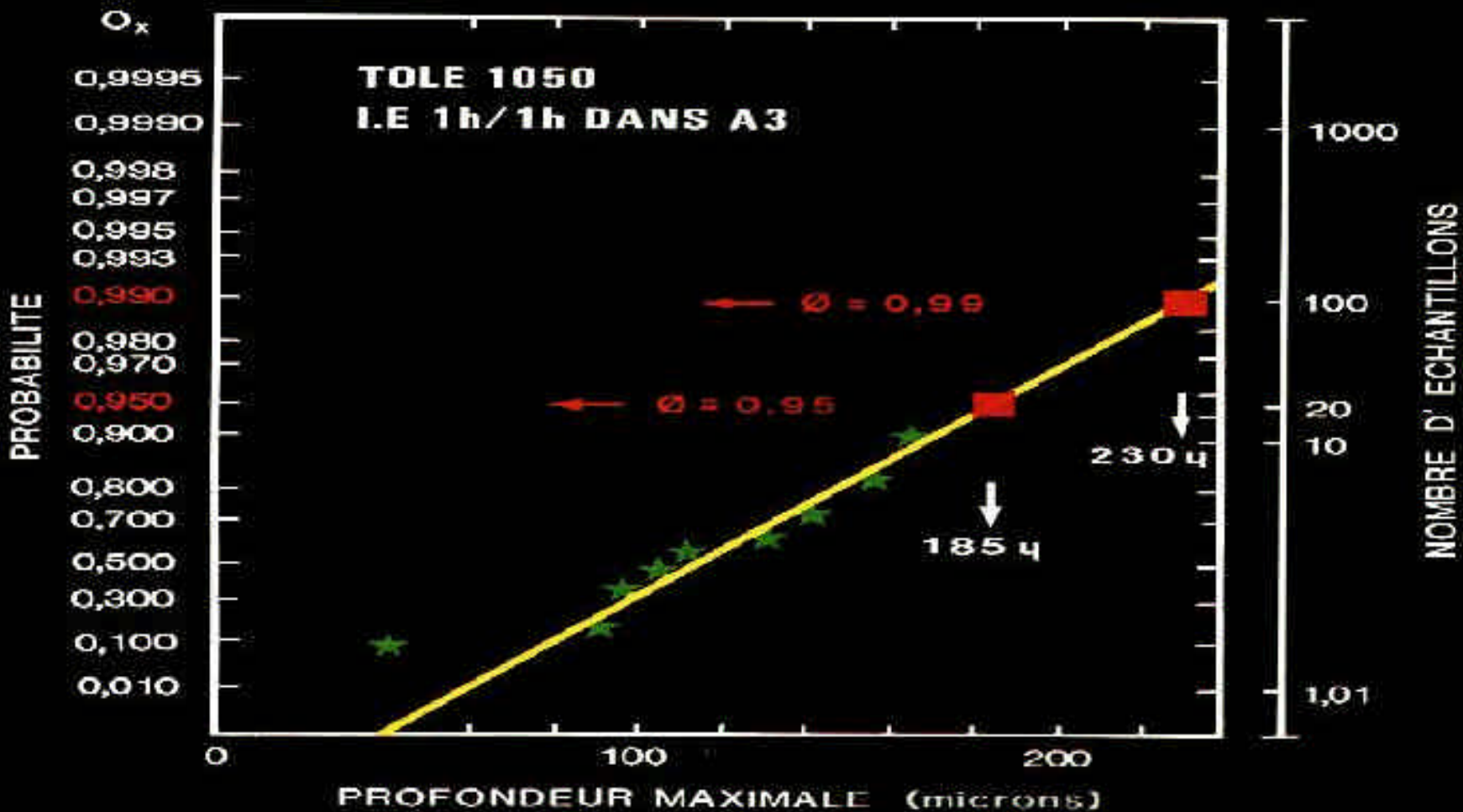
Cale à gradins étalon



Tube à rayons X

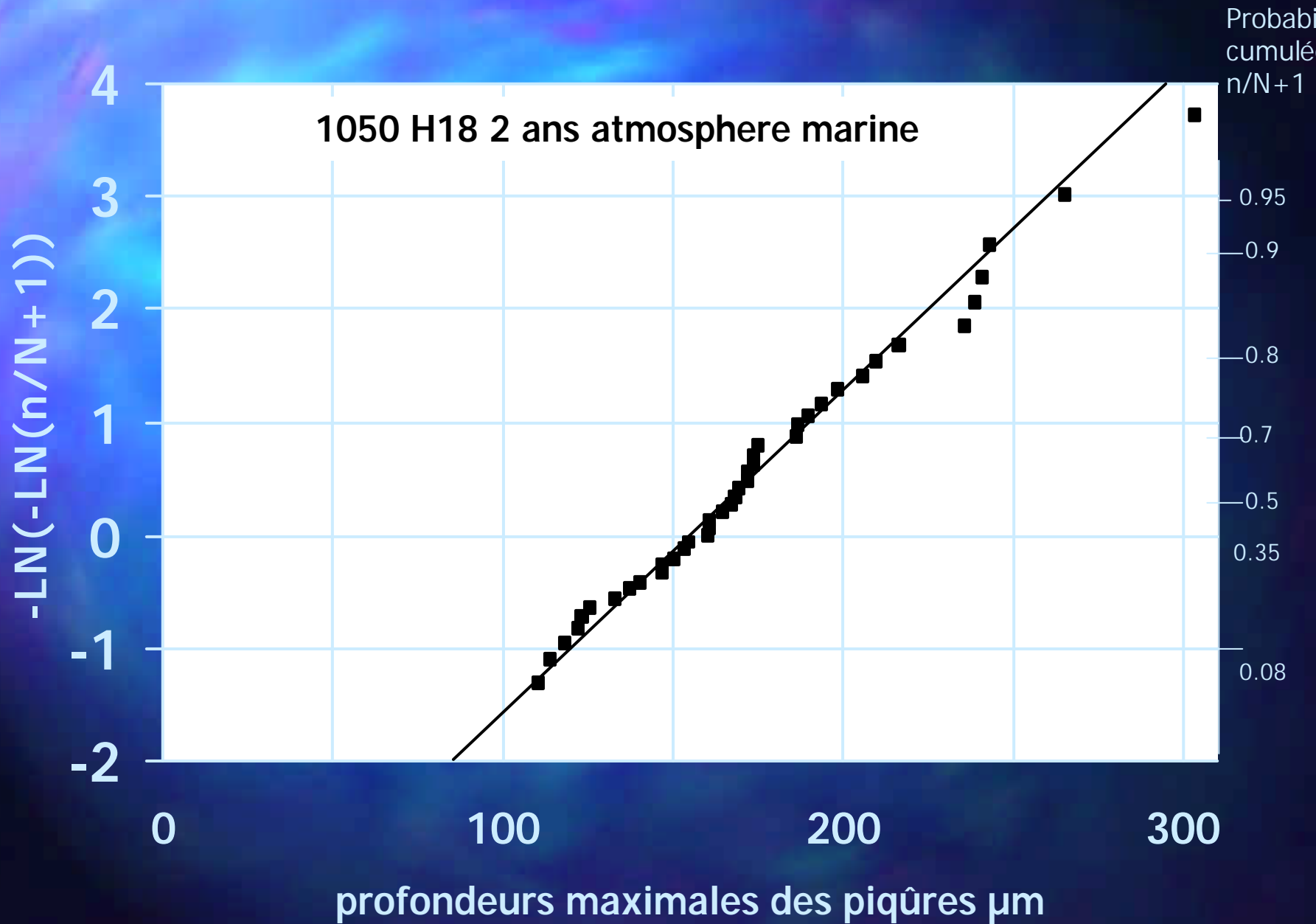


# Corrosion par piqûres diagramme de Gumbel

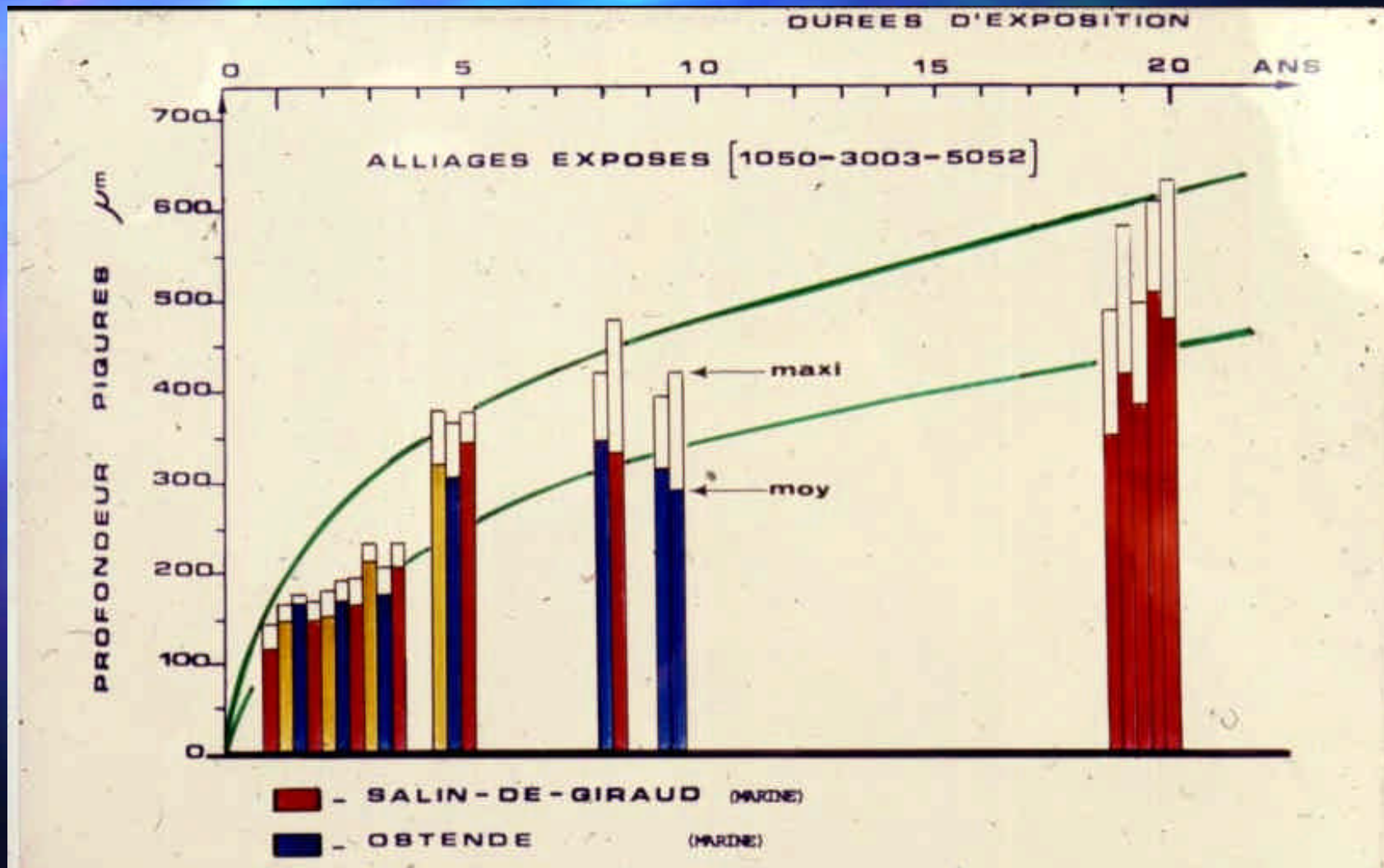




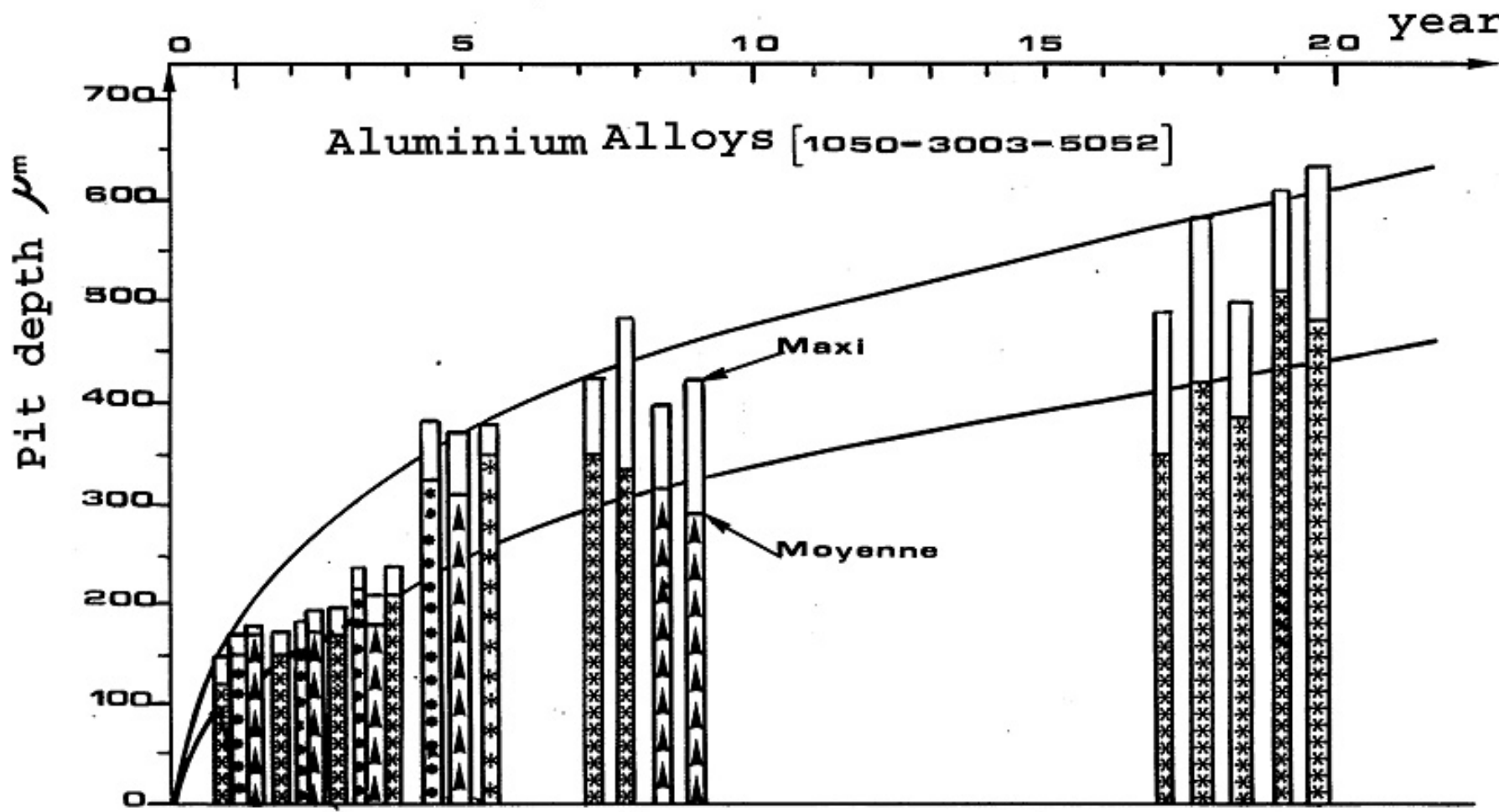
# Corrosion par piqûres diagramme de Gumbel



# Propagation des piqures dans l'Aluminium en milieux atmosphériques



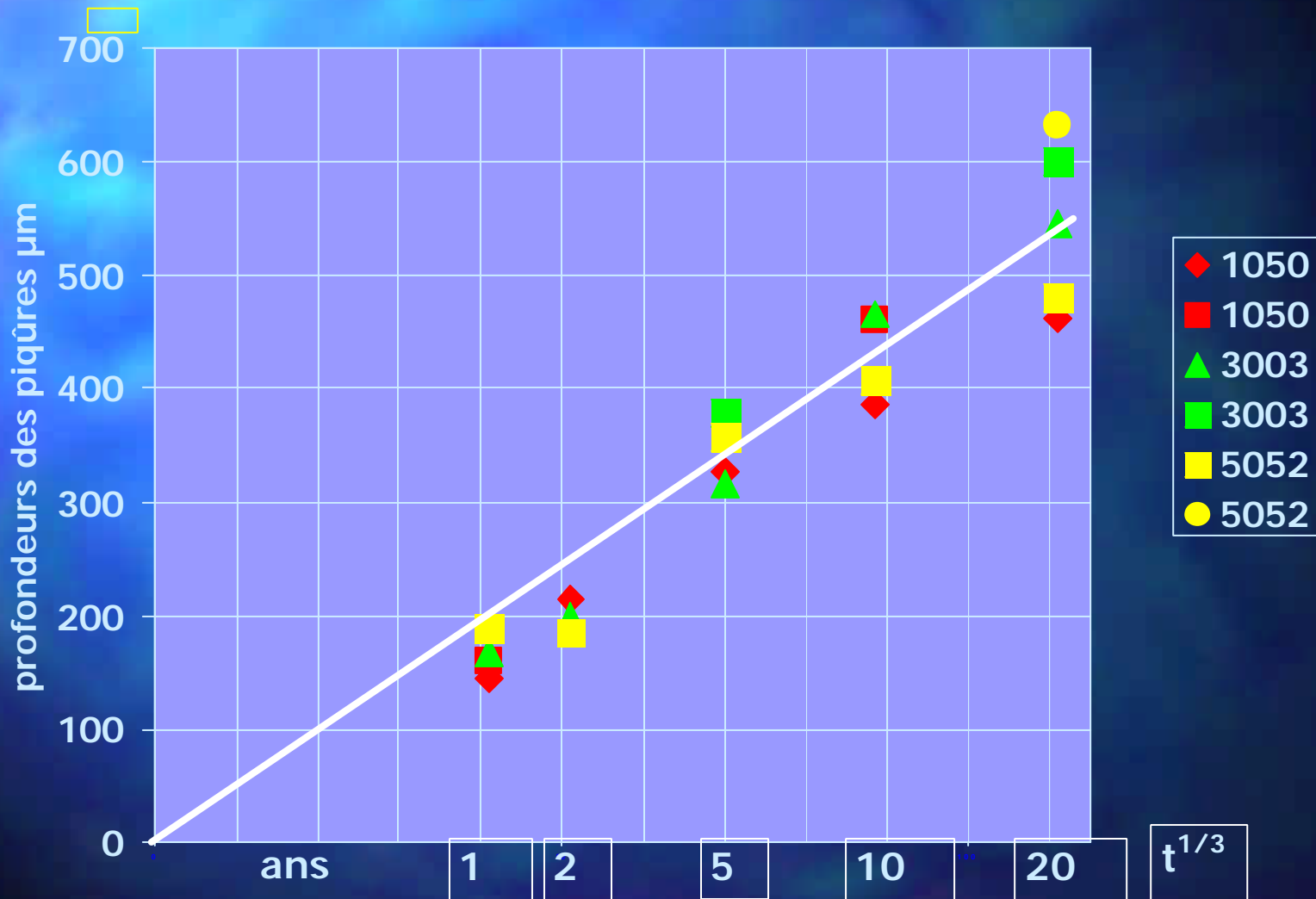
# Propagation des piqures dans l'Aluminium en milieux atmosphériques





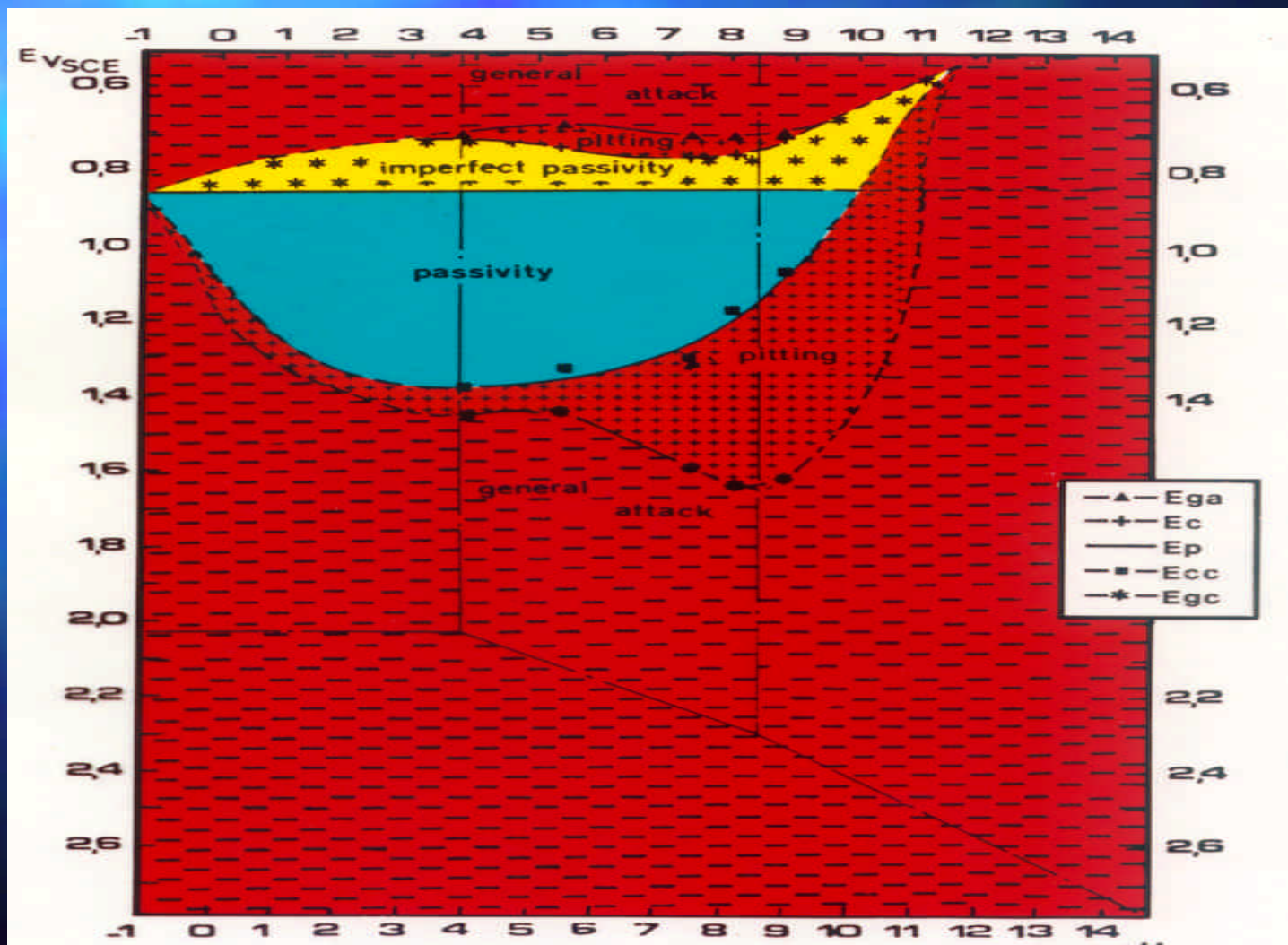
# Propagation des piqûres

dans l'Aluminium en milieu atmosphérique



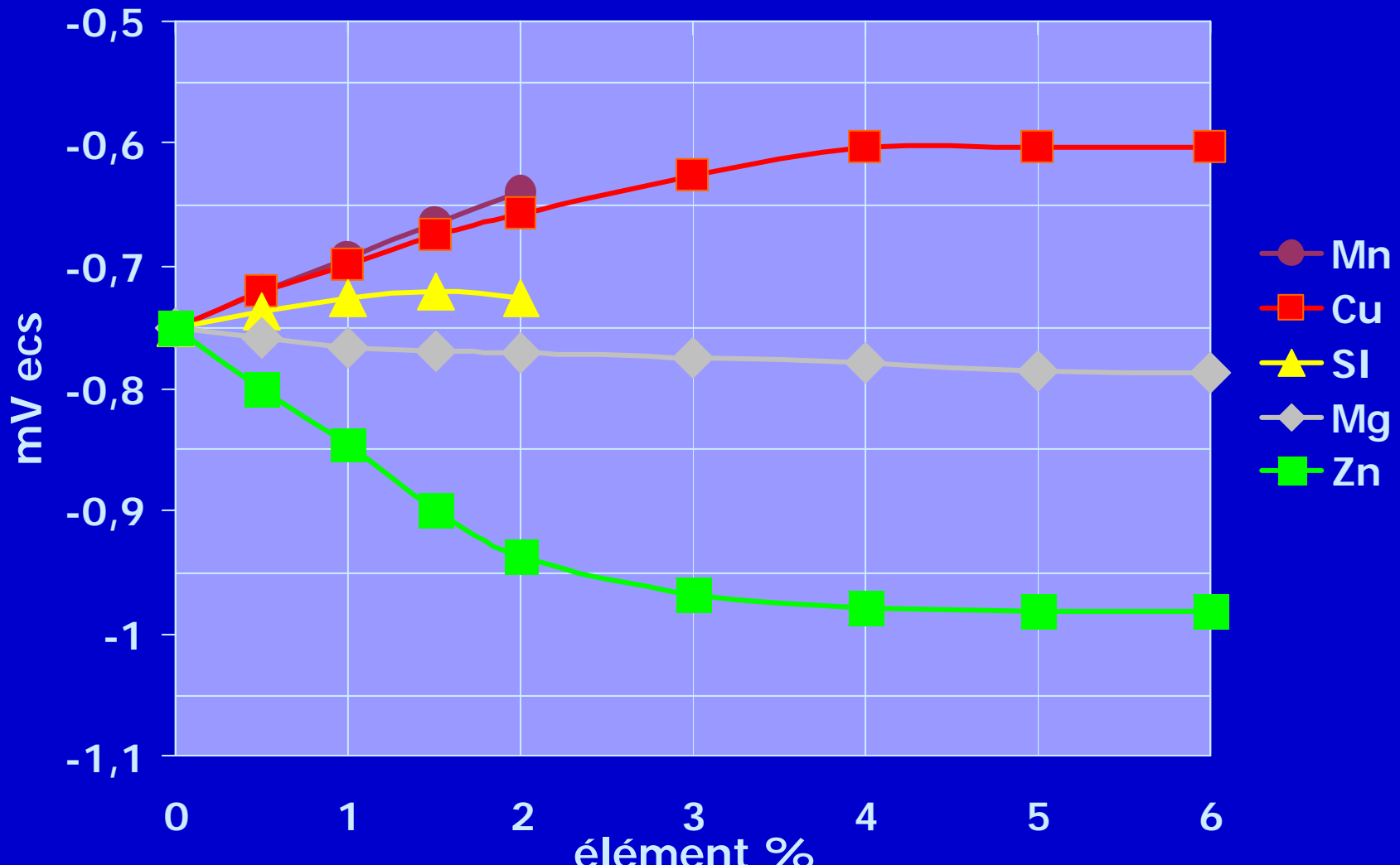


# Diagramme expérimental potentiel - pH Al/eau de mer



# Potentiel de l'Aluminium

## influence des éléments d'addition

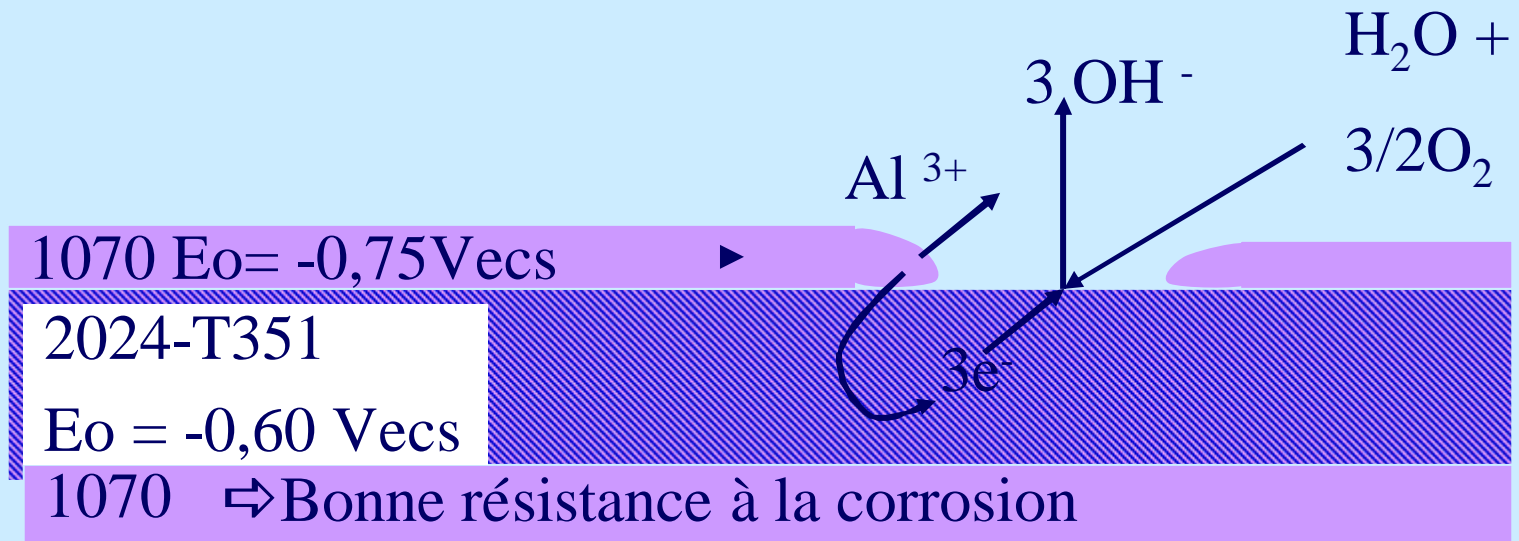


# Potentiel de l'Aluminium mV ecs

Solution Solide	mV - e.c.s.	Précipités
	-0,26	Si
	-0,56	Fe Al <sub>3</sub>
Al – 4 Cu	-0,60	
	-0,64	Cu Al <sub>2</sub>
Al – 1,2 Mn	-0,74	
	-0,74	Mg <sub>2</sub> Si
	-0,75	Mn Al <sub>6</sub>
Al 99,85	-0,75	
Al – 3 Mg	-0,78	
Al – 5 Mg	-0,79	
Al – 1 Zn	-0,87	
	-0,96	Mg Zn <sub>2</sub>
Al 5 Zn	-0,87	
	-1,15	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>

# Protection par placage

## ■ 2024 T351/1070

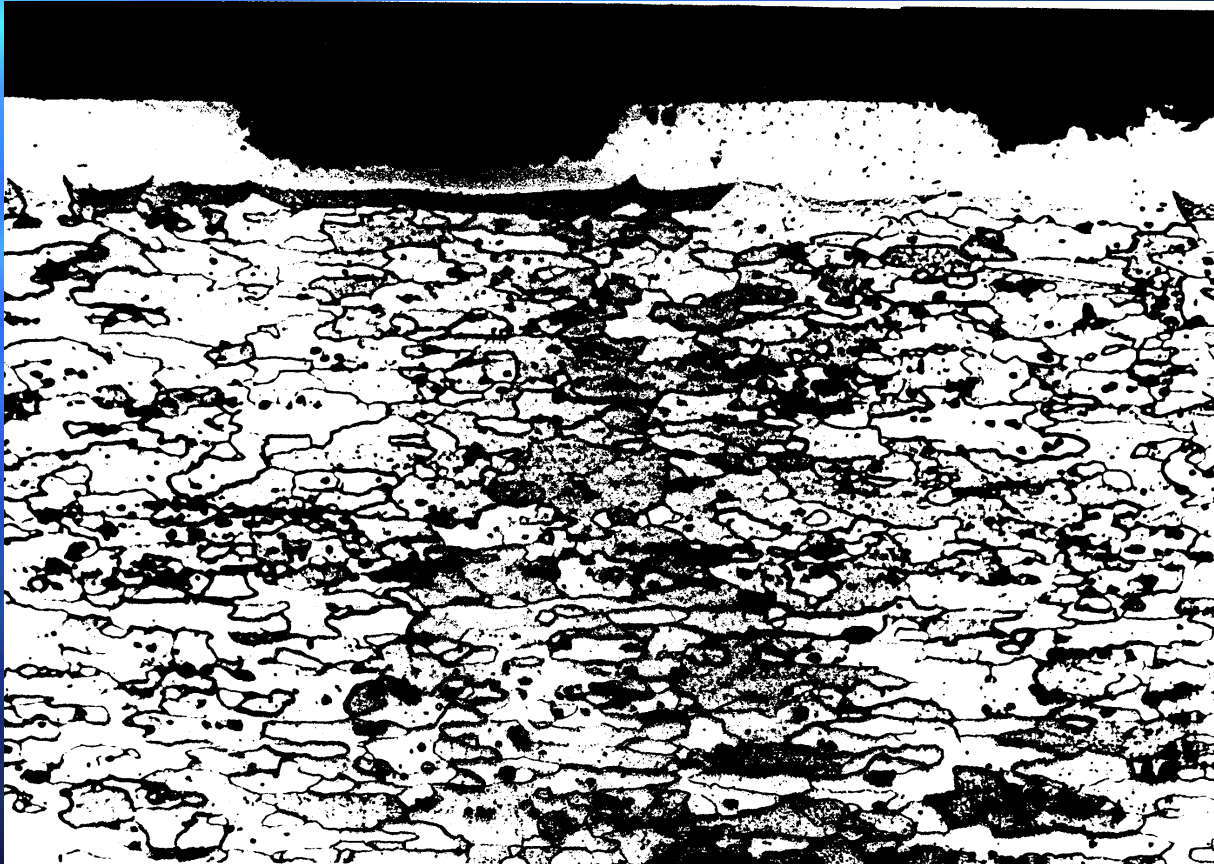


Protection cathodique du 2024 T351

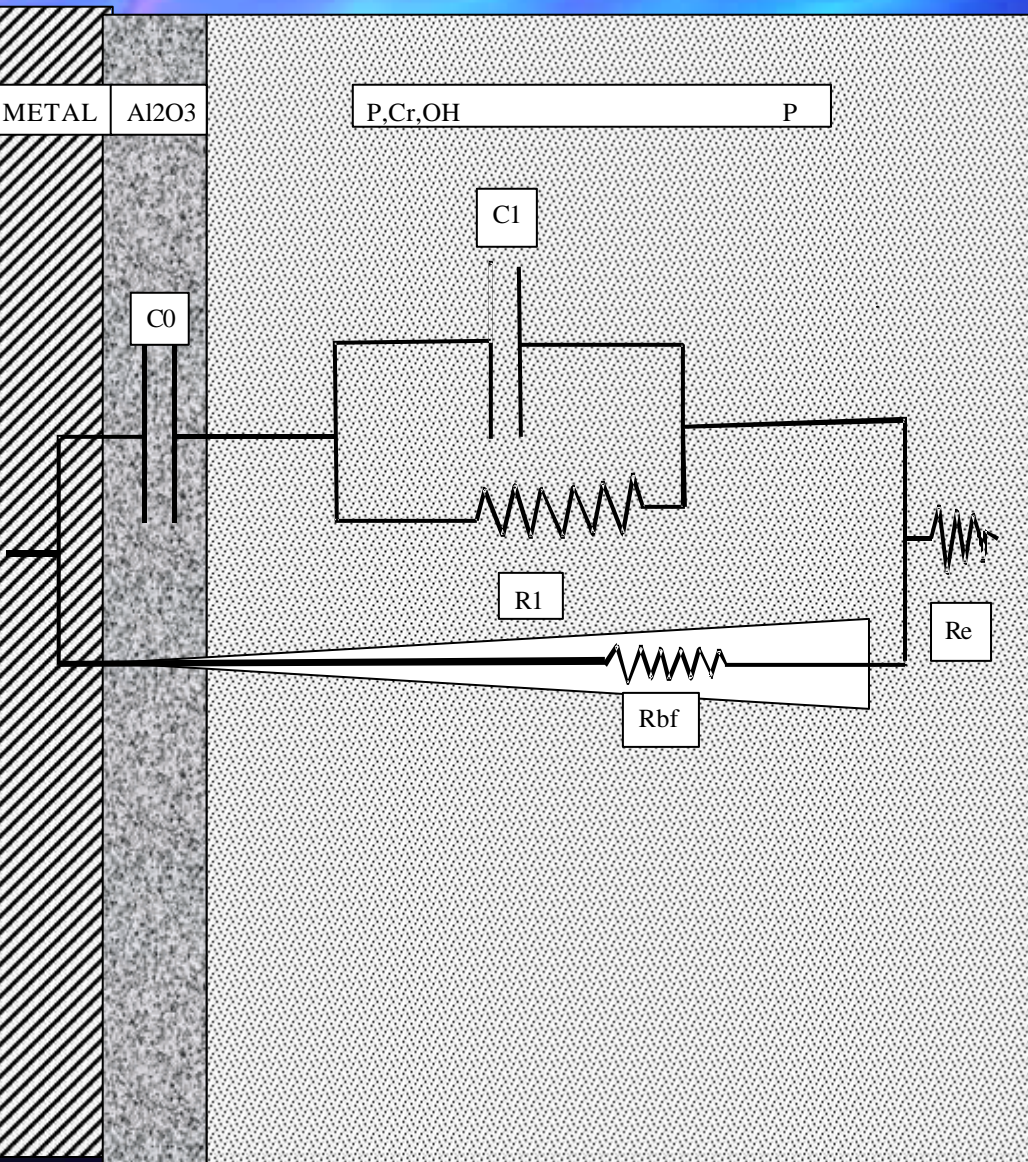


# Protection par placage

## 2024/1070



# Couches de Conversion



## Couche Phospho-chromique

(type boîtage alimentaire)

$$150 < e_1 < 500 \text{ \AA}$$

## Couche chromique

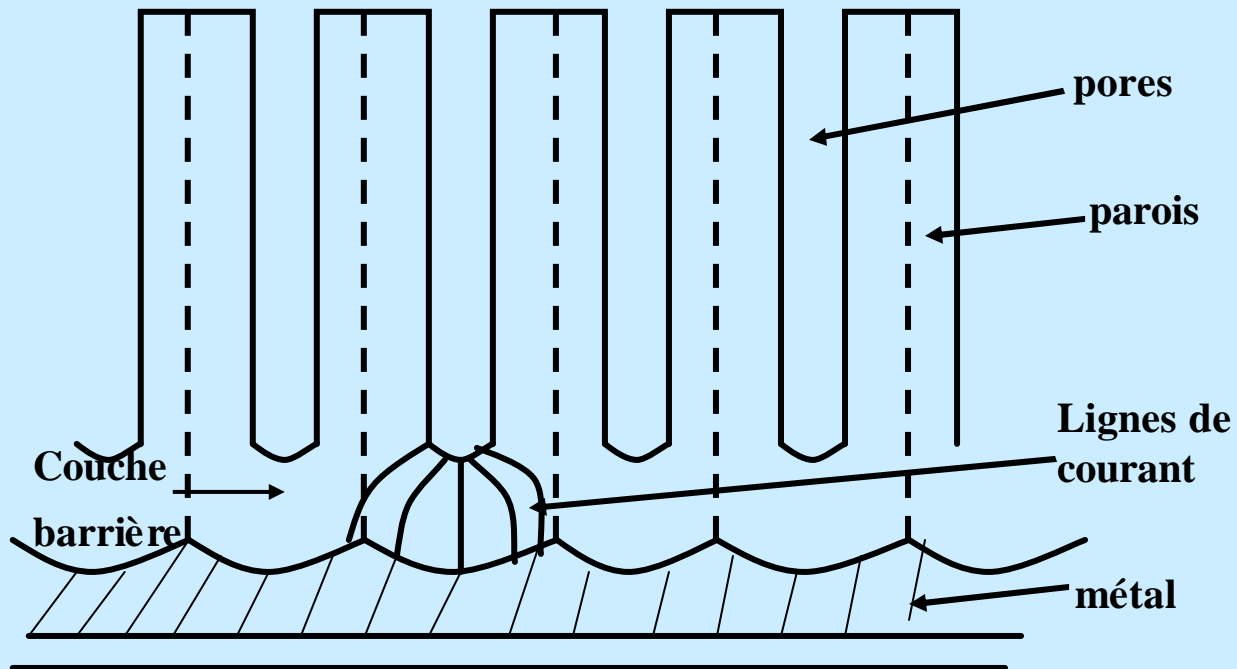
( type Profilés bâtiment)

$$150 < e_1 < 2000 \text{ \AA}$$



# Anodisation sulfurique

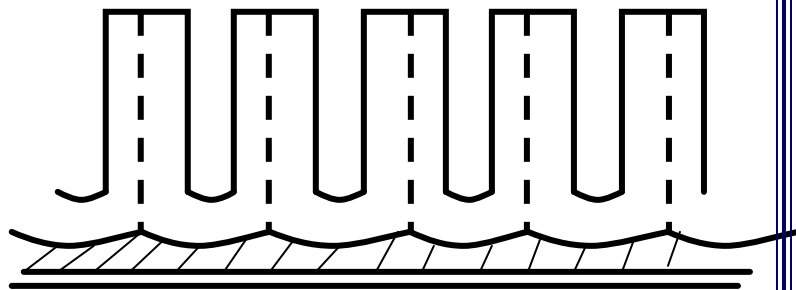
- Coupe de la structure poreuse de la couche d'oxyde



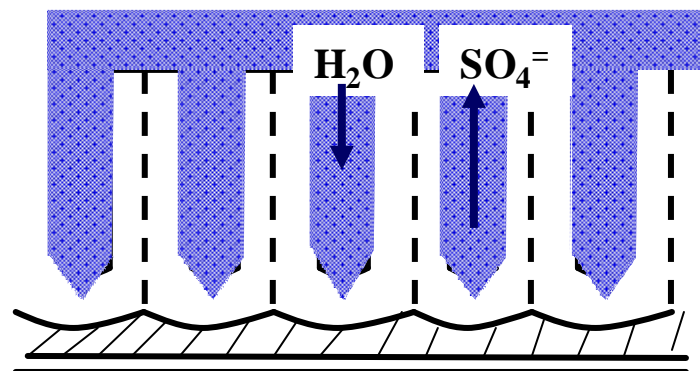
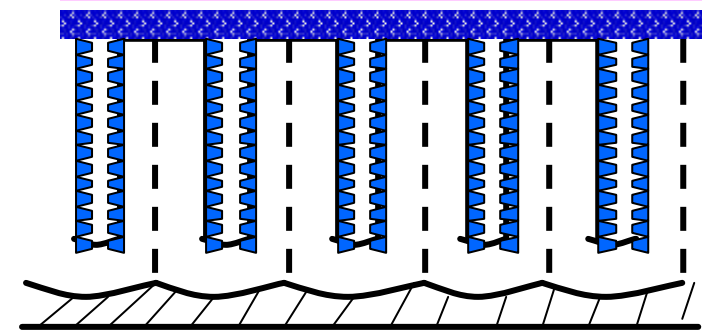
# Aluminium anodise

## colmatage de la couche d'oxyde dans l'eau bouillante

1 - Structure poreuse après anodisation

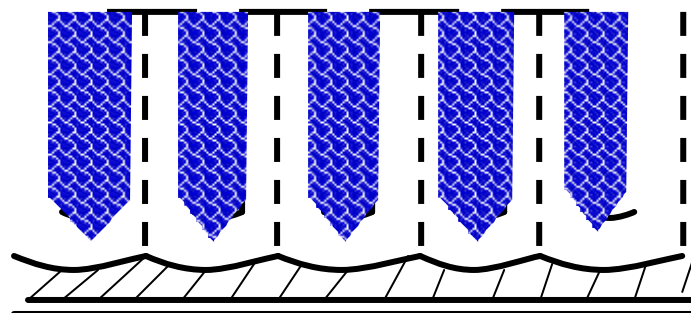


3 - précipitation de gel d'alumine



2 - Migration des anions

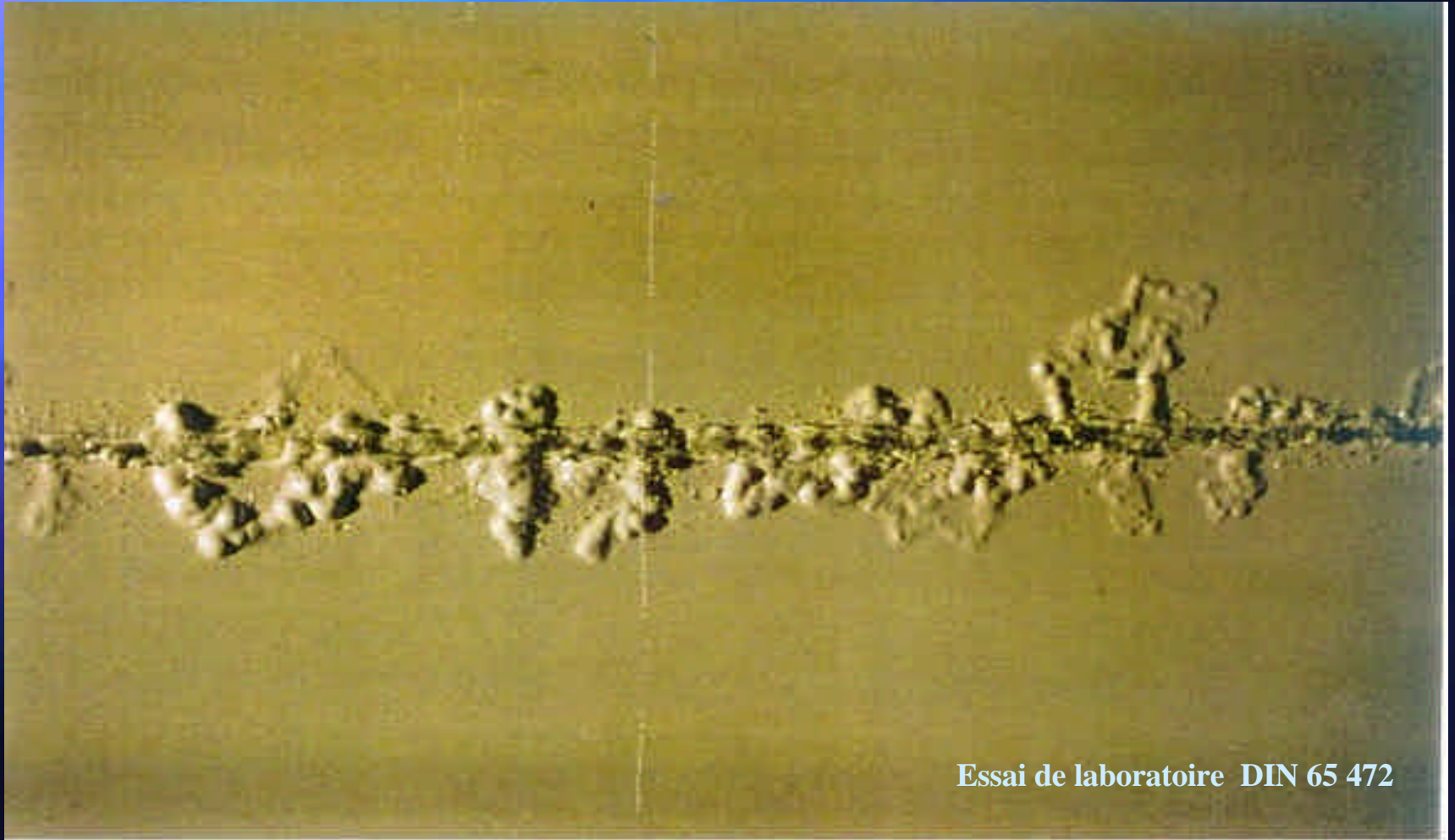
4



évolution de la structure cristalline en boehmite

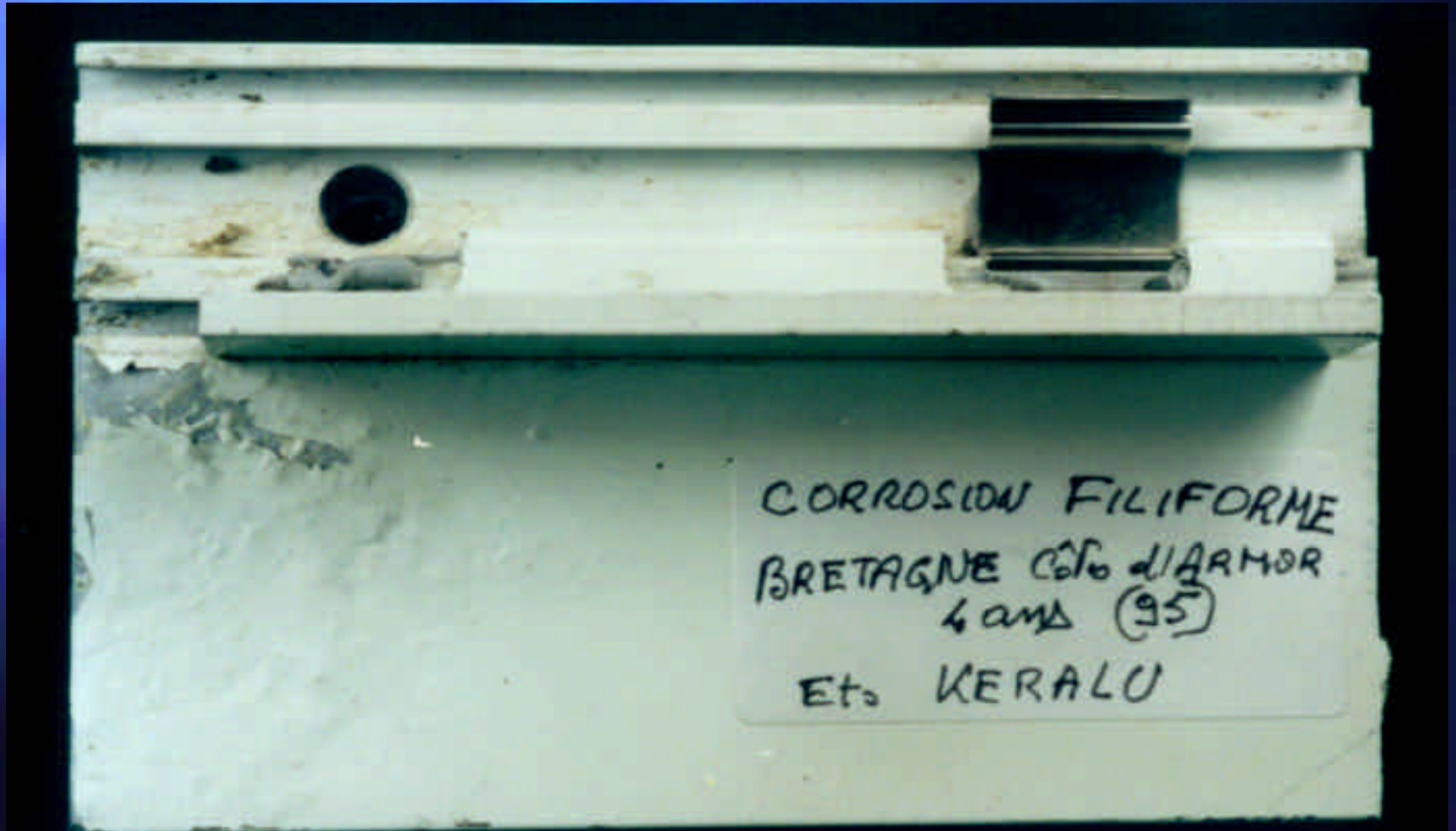


# Corrosion filiforme d 'Aluminium peint



Essai de laboratoire DIN 65 472

# Corrosion filiforme d'une fenêtre en Bretagne



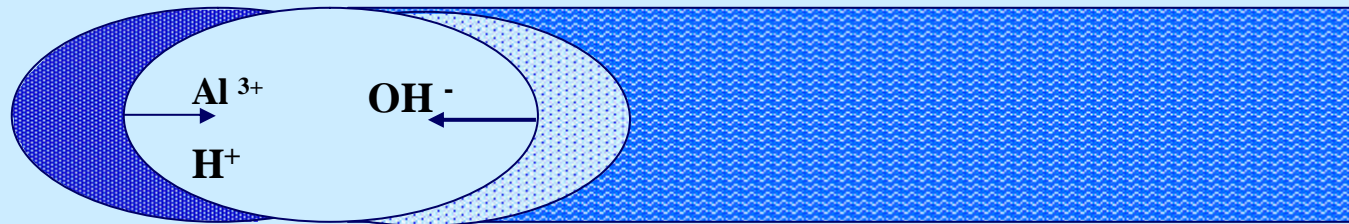


# Corrosion Filiforme

## mécanismes

vue de dessus

### ■ Dissolution anodique sous cutanée



← Tête active humide → ← Queue sèche Inerte →



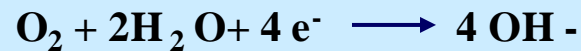
**Anode**



**Acide**



**Cathode**



**alcaline**

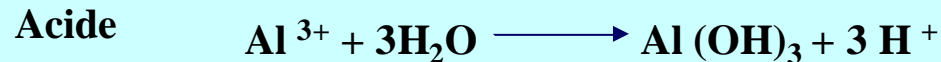
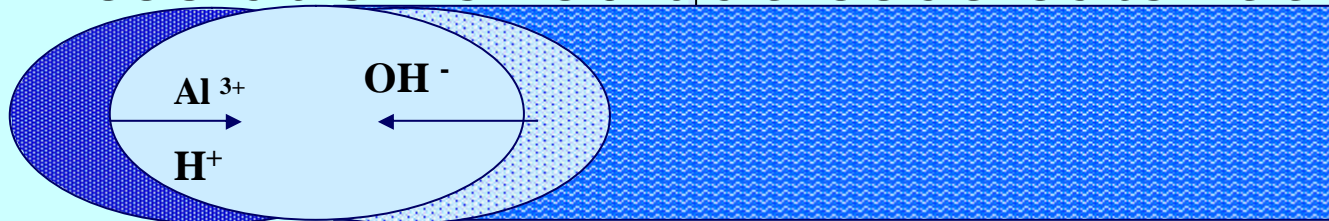


# Corrosion Filiforme

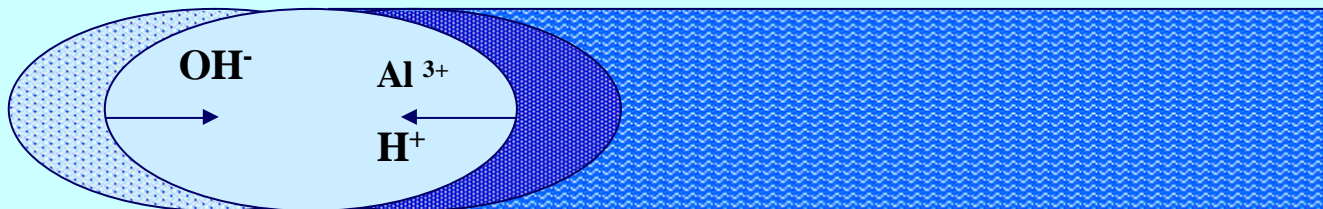
## mécanismes

vue de dessus

### ■ Dissolution anodique sous cutanée



### □ Délaminage cathodique



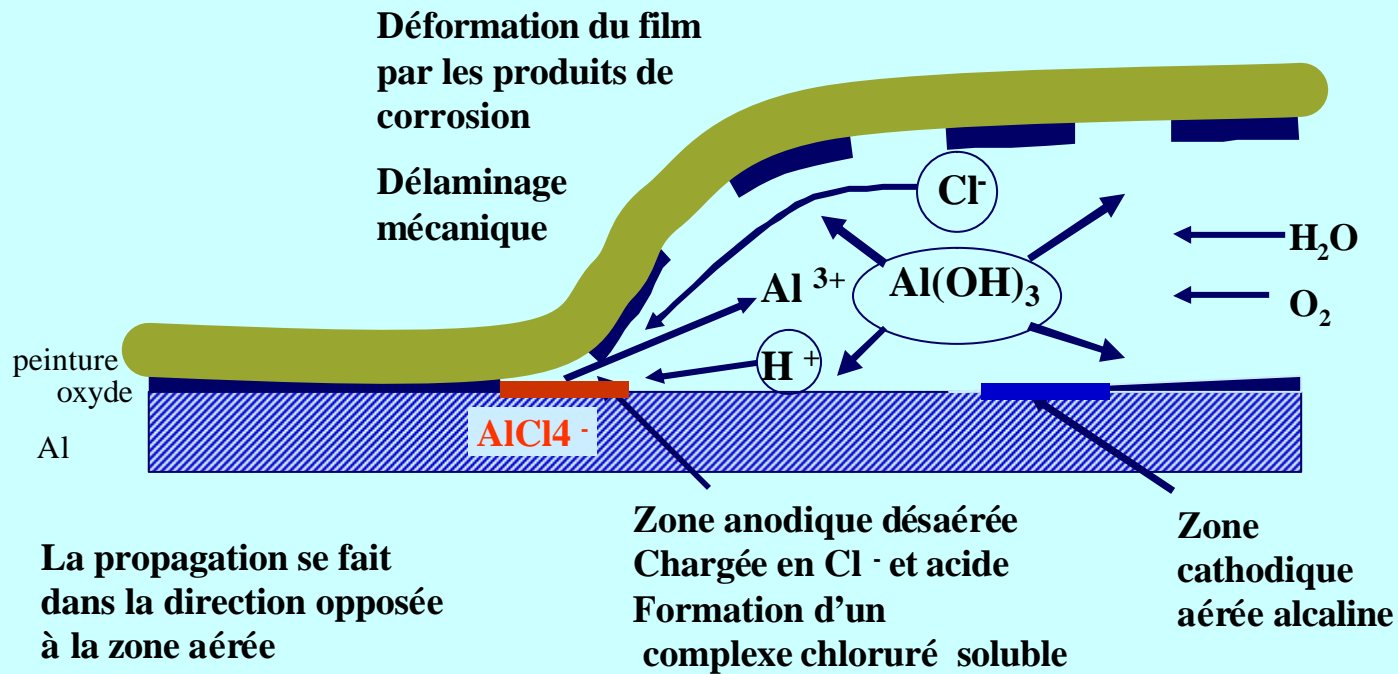
**Cathode**  
alcaline



# Corrosion Filiforme

## mécanismes examen en coupe

### ■ Propagation anodique sous cutanée

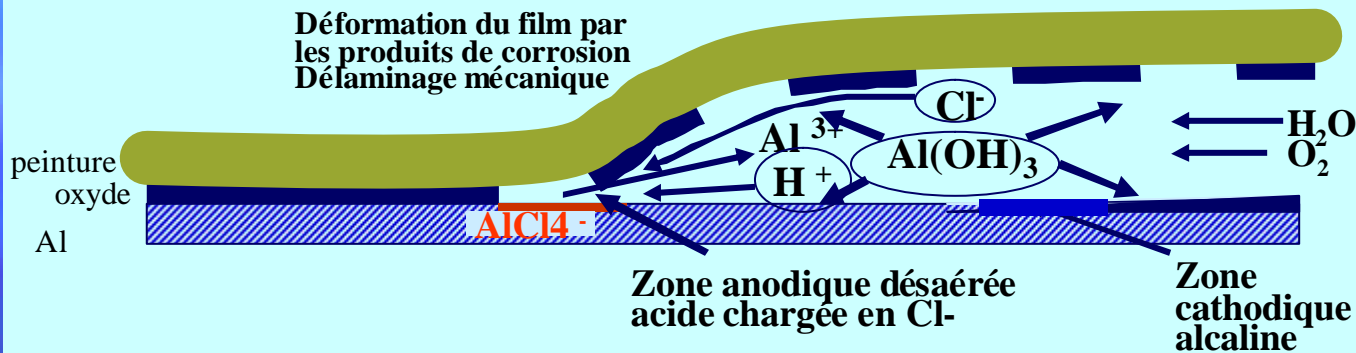


# Corrosion Filiforme

## mécanismes examen en coupe

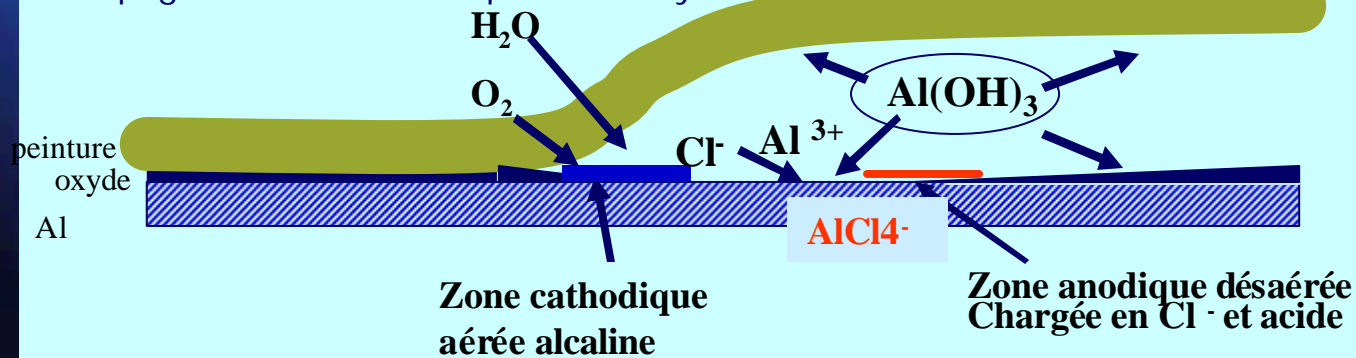
- **Propagation Anodique sous cutanée**

? Propagation à l'interface oxyde/métal



- **Propagation par délaminage Cathodique**

■ Propagation à l'interface peinture/oxyde





# Corrosion galvanique de l'Aluminium Assemblage Aluminium Acier en bord de mer





# Corrosion galvanique de l'Aluminium Al Ponton Flottant – Joint Caoutchouc(C)



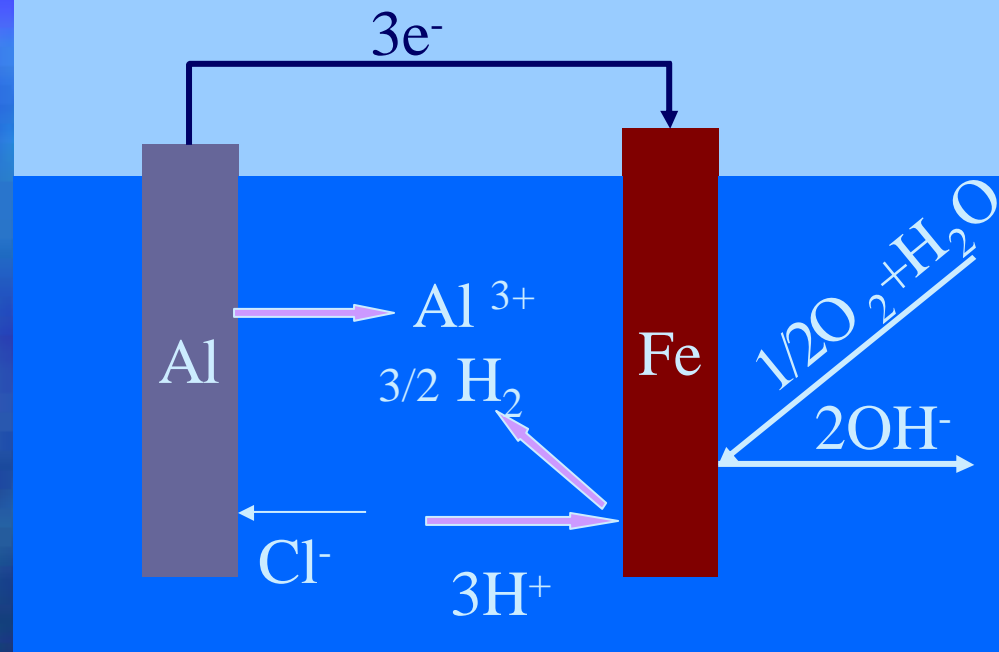


# Corrosion galvanique de l'Aluminium

## ■ Potentiels de métaux usuels mesurés dans l'eau de mer mVecs

■ carbone	+100
■ Inox 316	+10
■ titane	-100
■ Cuivre	-150
■ laiton	-200
■ Acier	-600
■ 2024-T4	-610
■ 1050	-750
■ 7072	-880
■ cadmium	-800
■ zinc	-1100

## ■ Contact métallique courant électronique

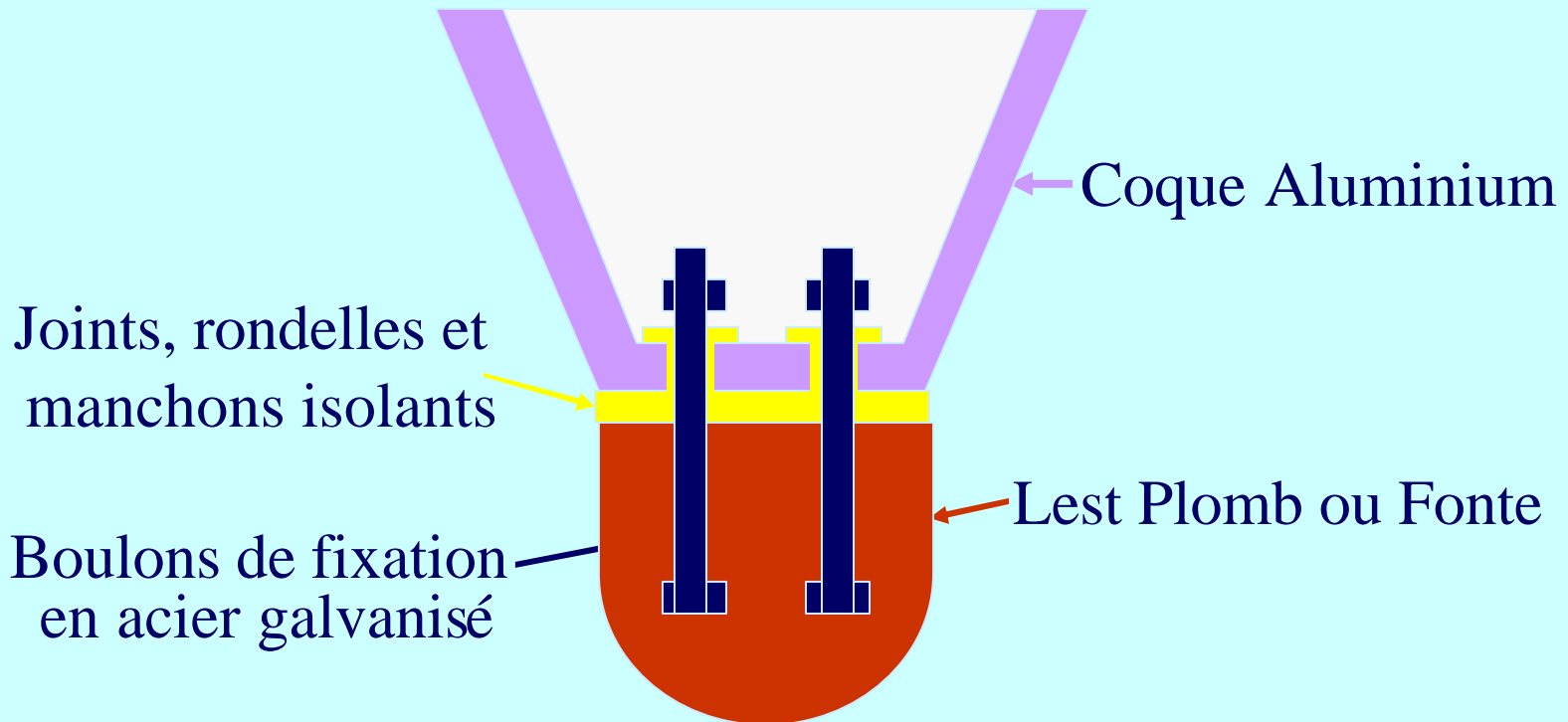


## ■ Contact électrolytique courant ionique

# Corrosion galvanique de l'Aluminium

## Isolation des éléments du couple

### ■ Quille de bateau en Aluminium





# Corrosions Structurales

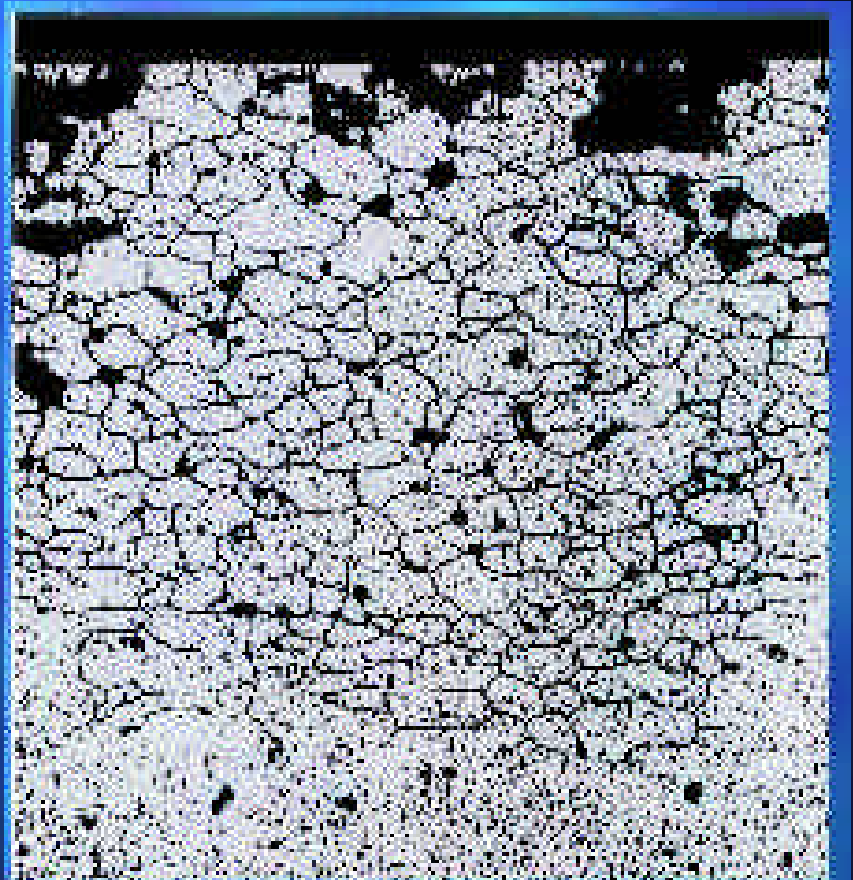
- Les corrosions structurales concernent des modes particuliers de pénétration de la corrosion dans certains métaux, comme la corrosion inter-granulaire.
- Ces formes de corrosion résultent d'une structure métallurgique hétérogène.
- Les remèdes sont nécessairement métallurgiques.
- Les traitements de surface ne sont pas plus efficace qu'un emplâtre sur une jambe de bois.

# Corrosions Structurales

- Pour les alliages d'Aluminium seuls les alliages à hautes caractéristiques mécaniques sont concernés.
- 3 formes de corrosions structurales peuvent être rencontrées avec l'Aluminium, :
  - Corrosion Inter-granulaire
  - Corrosion Feuilletante
  - Corrosion sous Contrainte

# Corrosion Inter-granulaire

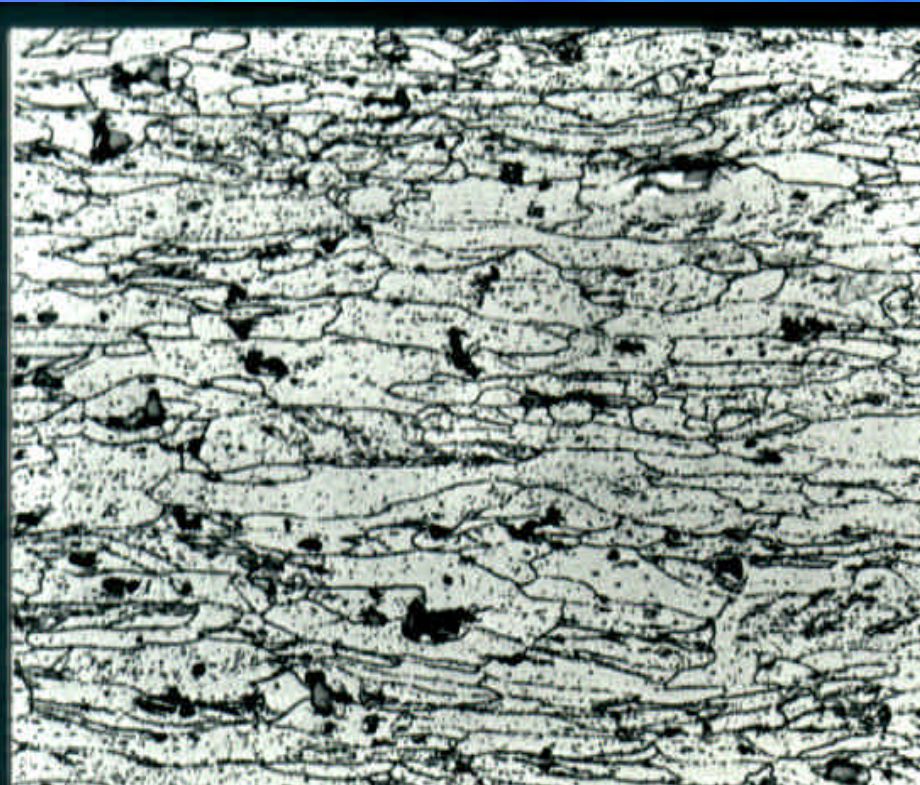
- La corrosion inter-granulaire est une forme de corrosion qui se propage en consommant uniquement le joint des grains.
- Cette forme de corrosion résulte de la présence aux joints des grains d'une zone anodique par rapport à la matrice et continue.
- Deux types de zones anodiques peuvent être rencontrées dans le cas des alliages d'Aluminium.



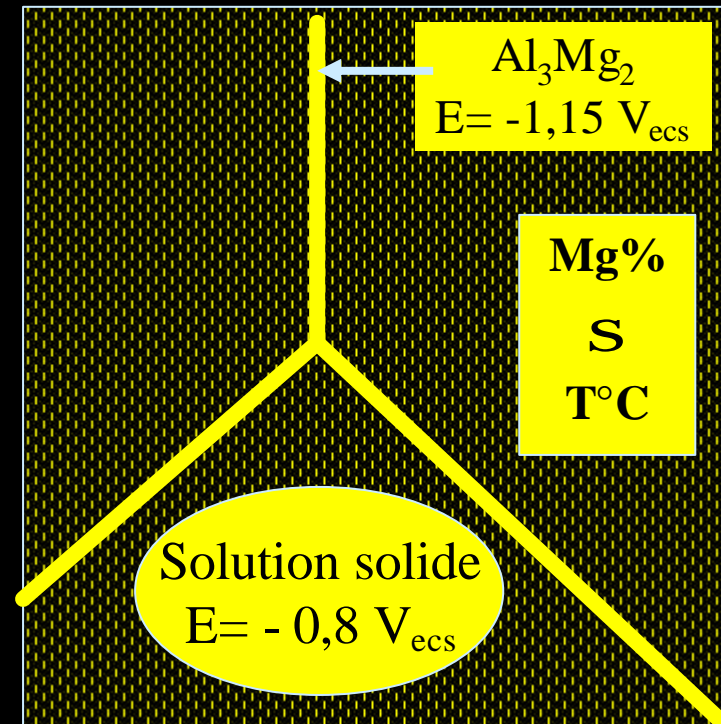


# Corrosion Inter-granulaire cas des 5xxx (état sensible)

- 5XXX sensibilisé

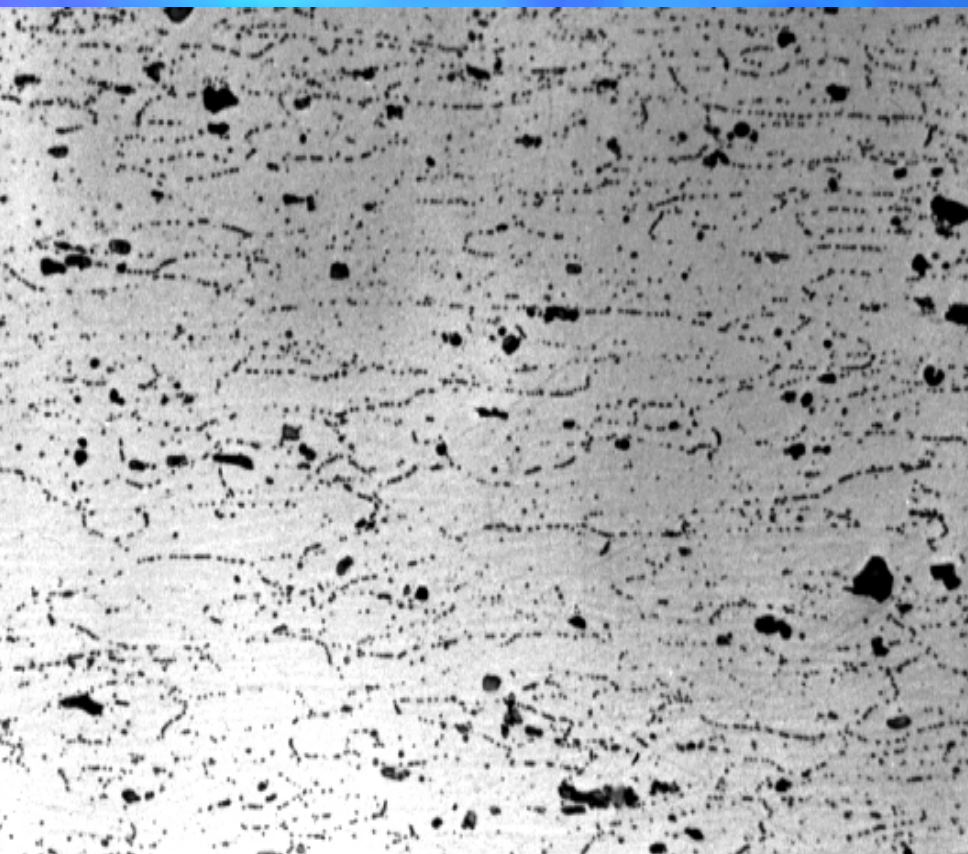


- Précipité continue aux joints.

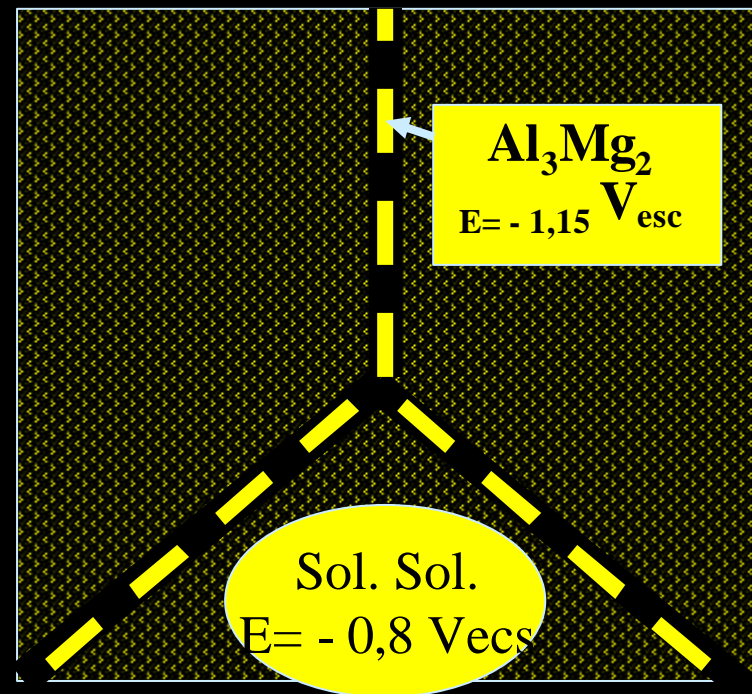


# Corrosion Inter-granulaire cas des 5xxx (désensibilisé)

- 5XXX désensibilisé



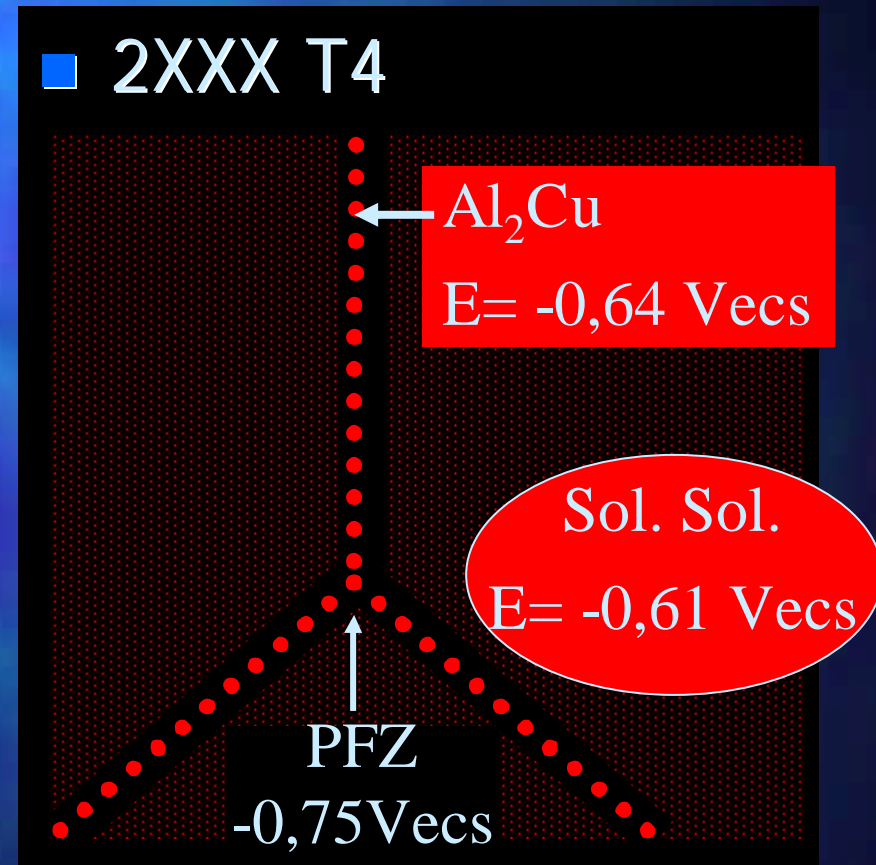
- Précipité discontinue aux joints





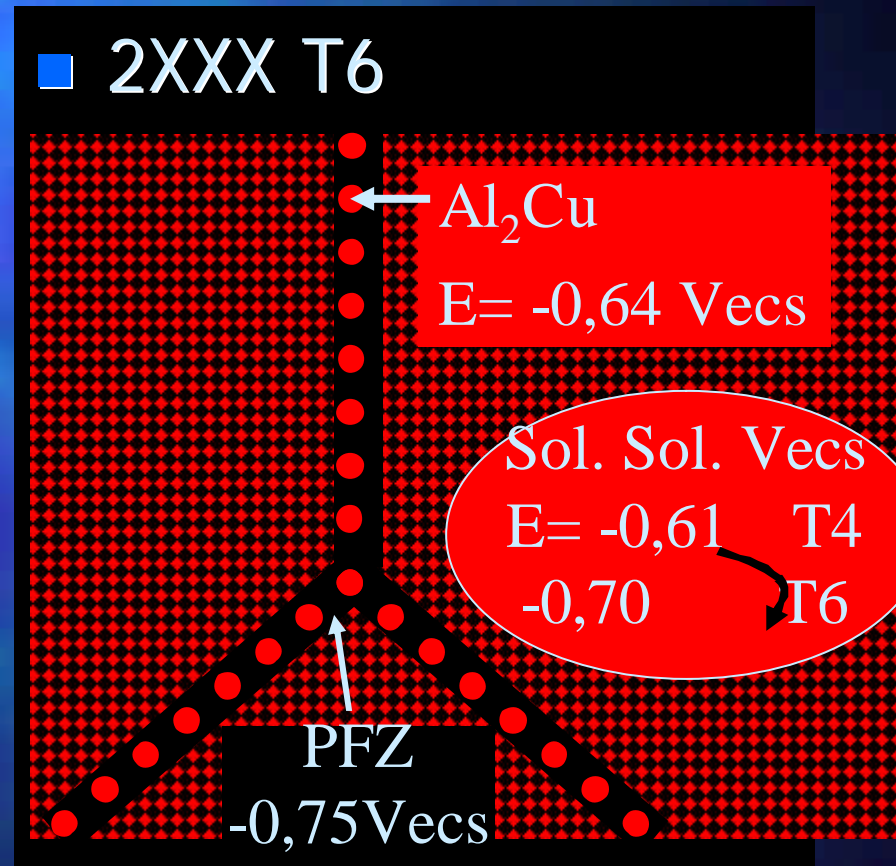
# Corrosion Inter-granulaire cas des 2xxx-T4 (état sensible)

- Dans le cas des alliages de la série 2xxx, la sensibilité à la corrosion inter-granulaire résulte de la formation d'une zone anodique appauvrie en cuivre de part et d'autre du joint.



# Corrosion Inter-granulaire cas des 2xxx-T6

- Le revenu T6 précipite le cuivre à l'intérieur des grains, ce qui appauvrit la solution solide en Cu, fait grossir les précipités aux joints et à l'intérieur des grains et supprime ainsi l'hétérogénéité qui est à l'origine de la corrosion.







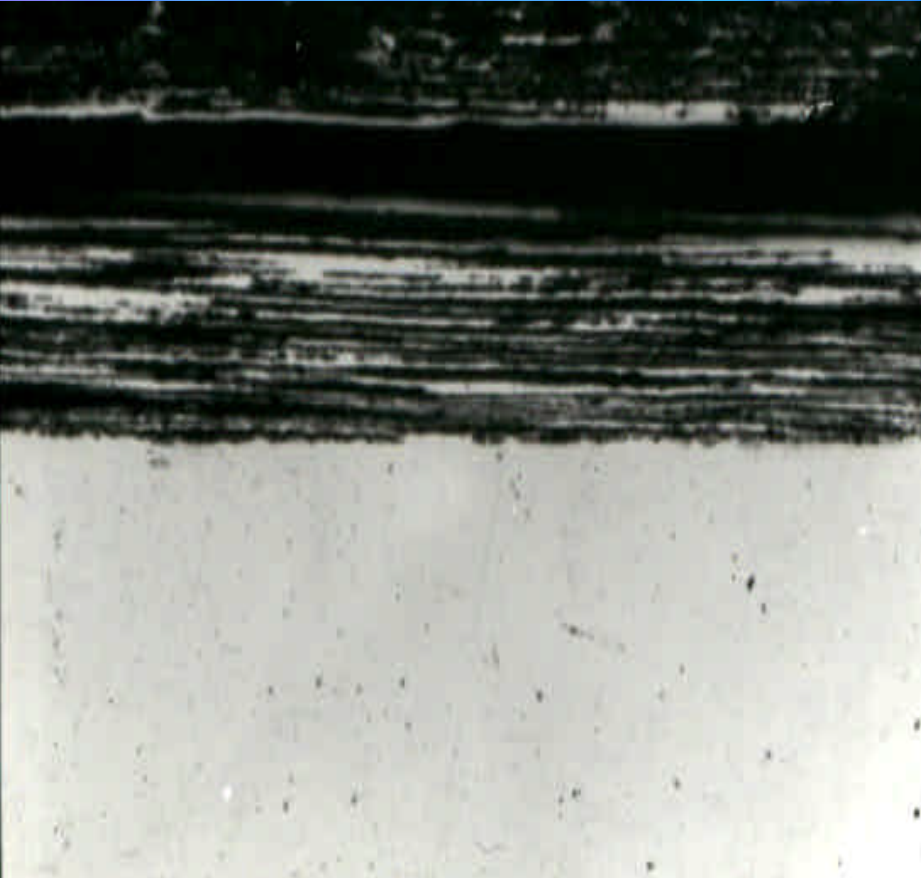
# Corrosion feuilletante



- Profilé corrodé en atmosphère marine.

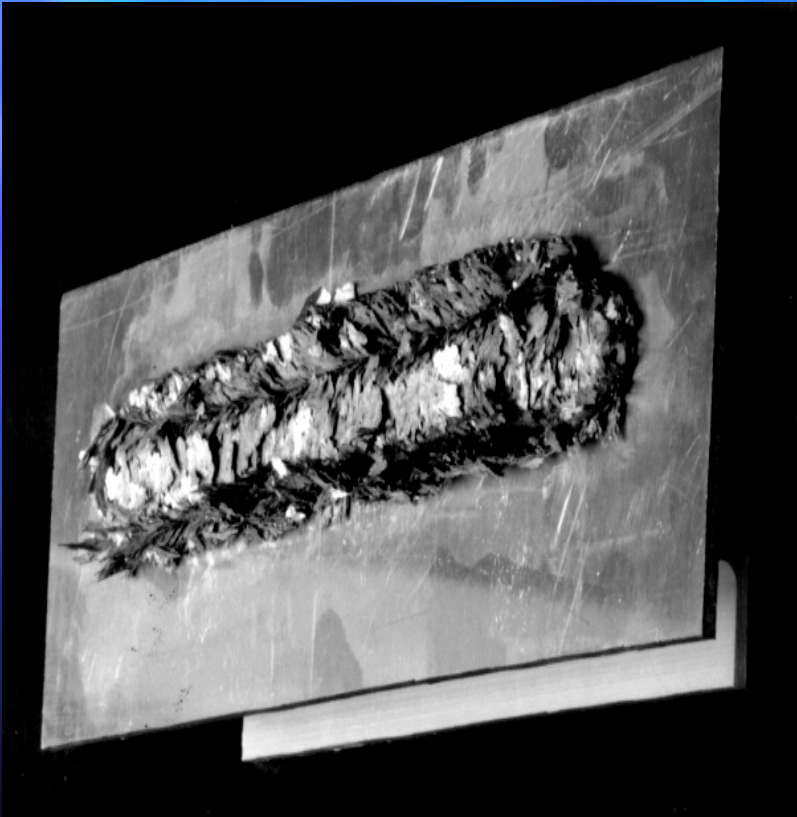
La corrosion feuilletante est une forme de corrosion qui se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface de la pièce.

# Corrosion feuilletante



- Examen en coupe d 'un échantillon corrodé par corrosion feuilletante.
- La corrosion feuilletante est une forme de corrosion qui se propage dans une multitude de plans parallèles à la surface de la pièce. Ces plans sont séparés par des feuillets de métal non attaqués qui sont repoussés de la surface du métal, par le gonflement des produits de corrosion des zones attaquées.

# Corrosion feuilletante 7020-T6 soudé



- Si on soude des tôles en 7020-T6 (désensibilisées à la CF) la remise en solution des éléments d'addition de part et d'autre du cordon de soudure va entraîner une sensibilisation à la corrosion feuilletante uniquement des zones affectées par la chaleur de soudage qui se retrouvent dans l'état T4.





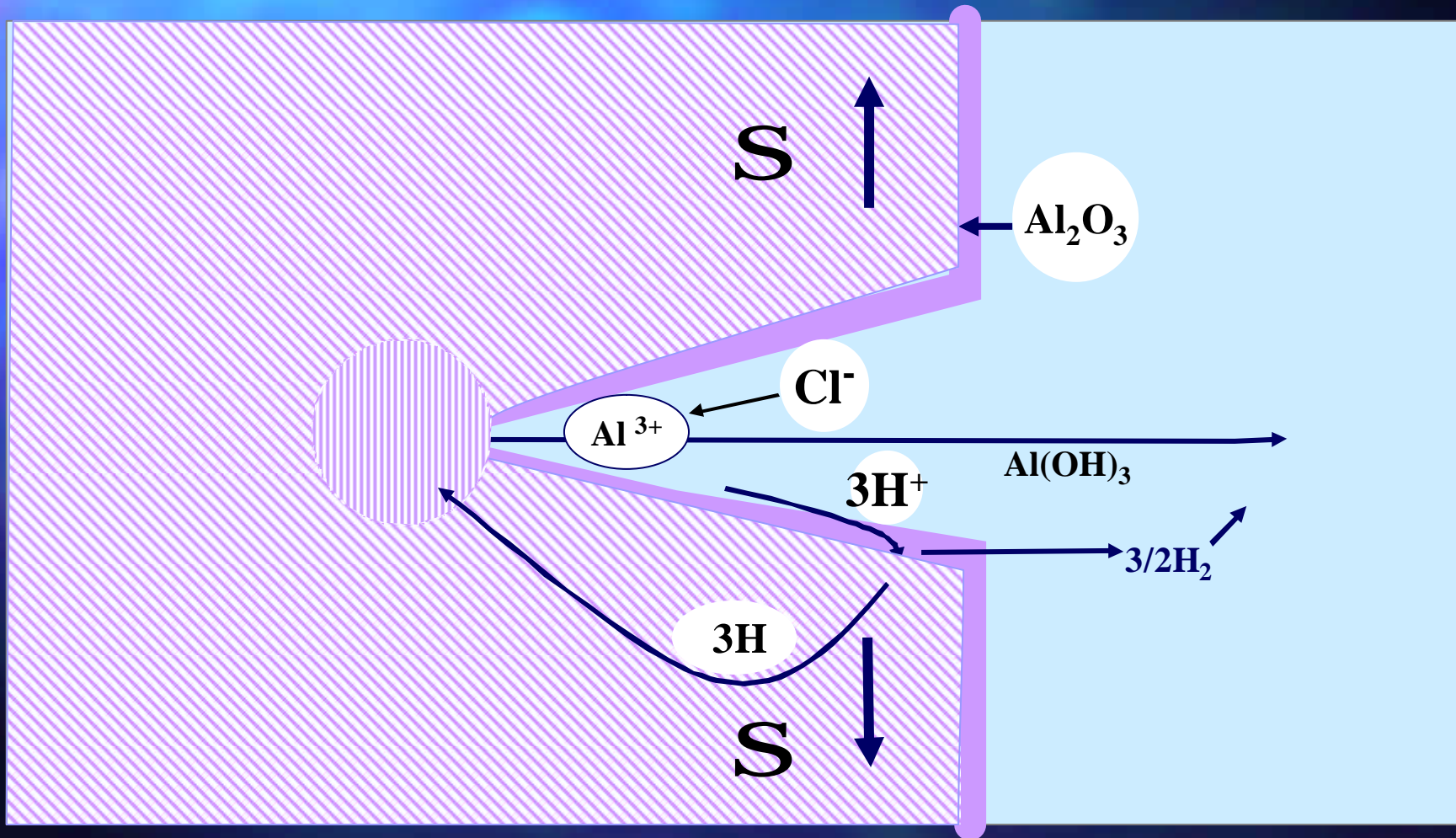
# Corrosion sous Contrainte

Bouteille de plongée éclatée  
après 10 ans d'exposition sous  
pression en bord de mer



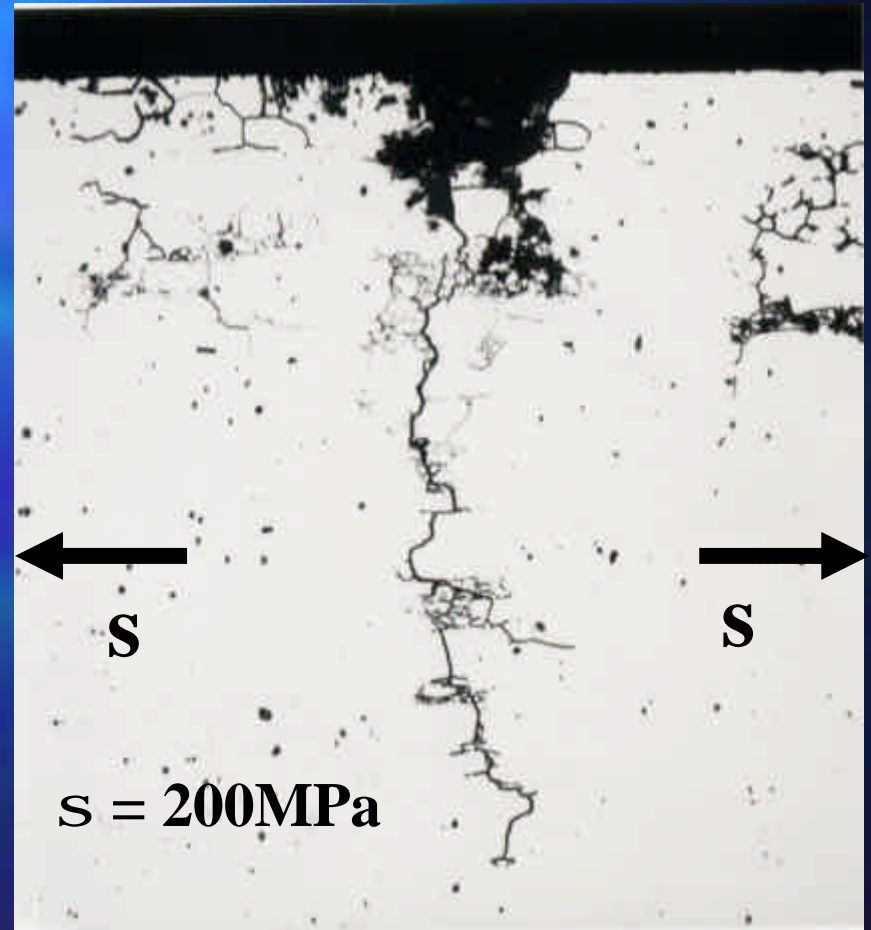
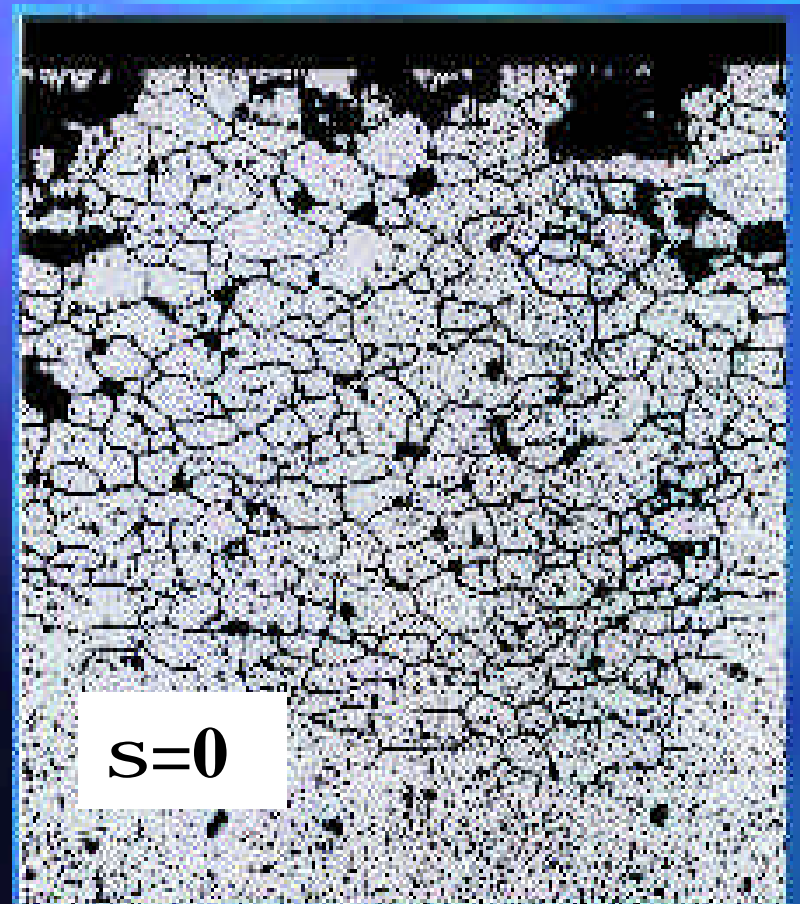


# Mechanismes de propagation des fissures de CSC dans les alliages d'Aluminium



# Corrosion sous Contrainte

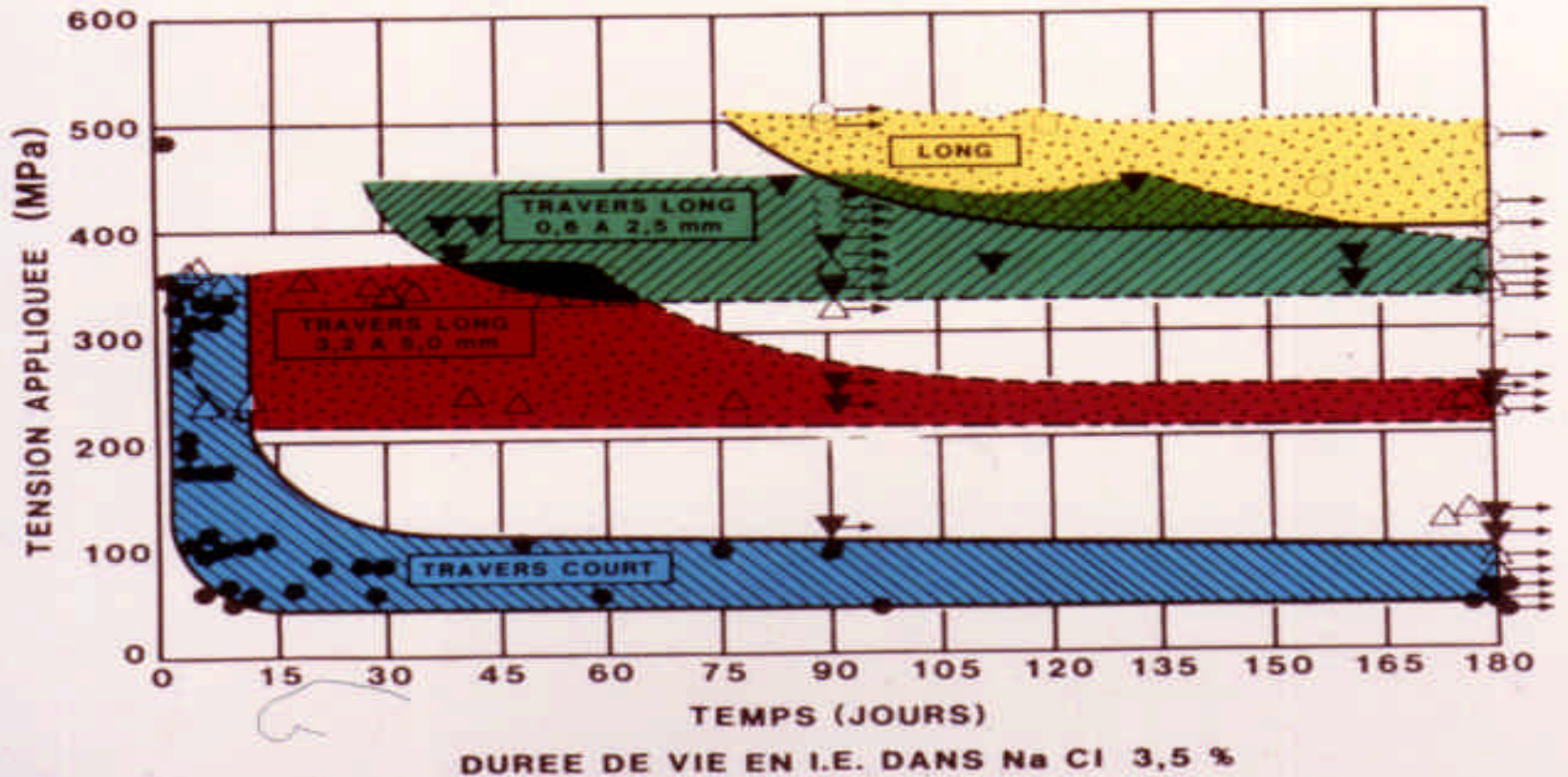
## Effet d'une Contrainte sur la Corrosion Intergranulaire



# contraction sous contrainte

## influence du sens d'application de la contrainte

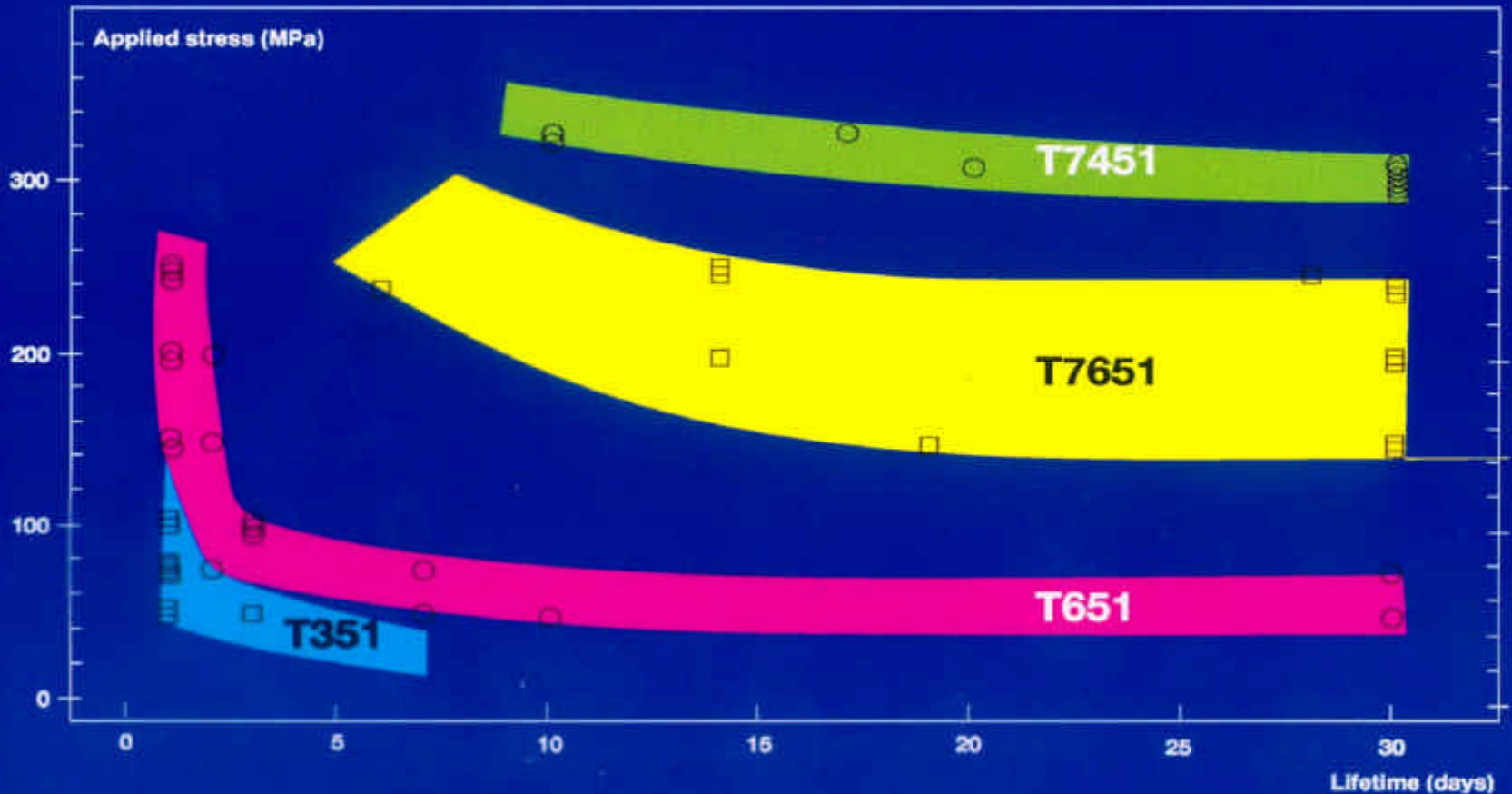
**CSC 7075 T 6**





# Corrosion sous Contrainte

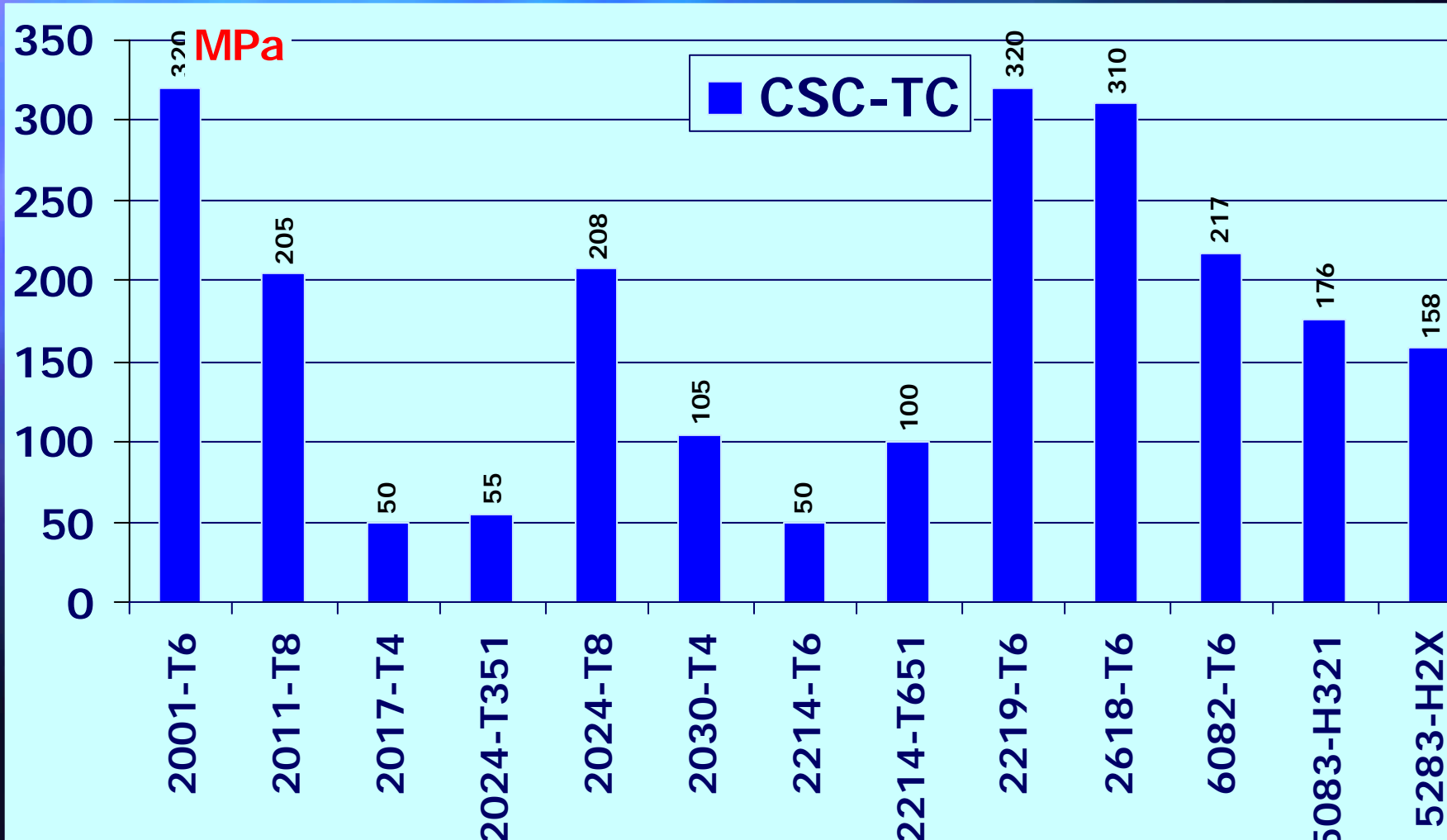
CSC 7150 Influence de l'état métallurgique



# Corrosion sous Contrainte

Alliages d'Aluminium 2XXX seuil CSC

TC

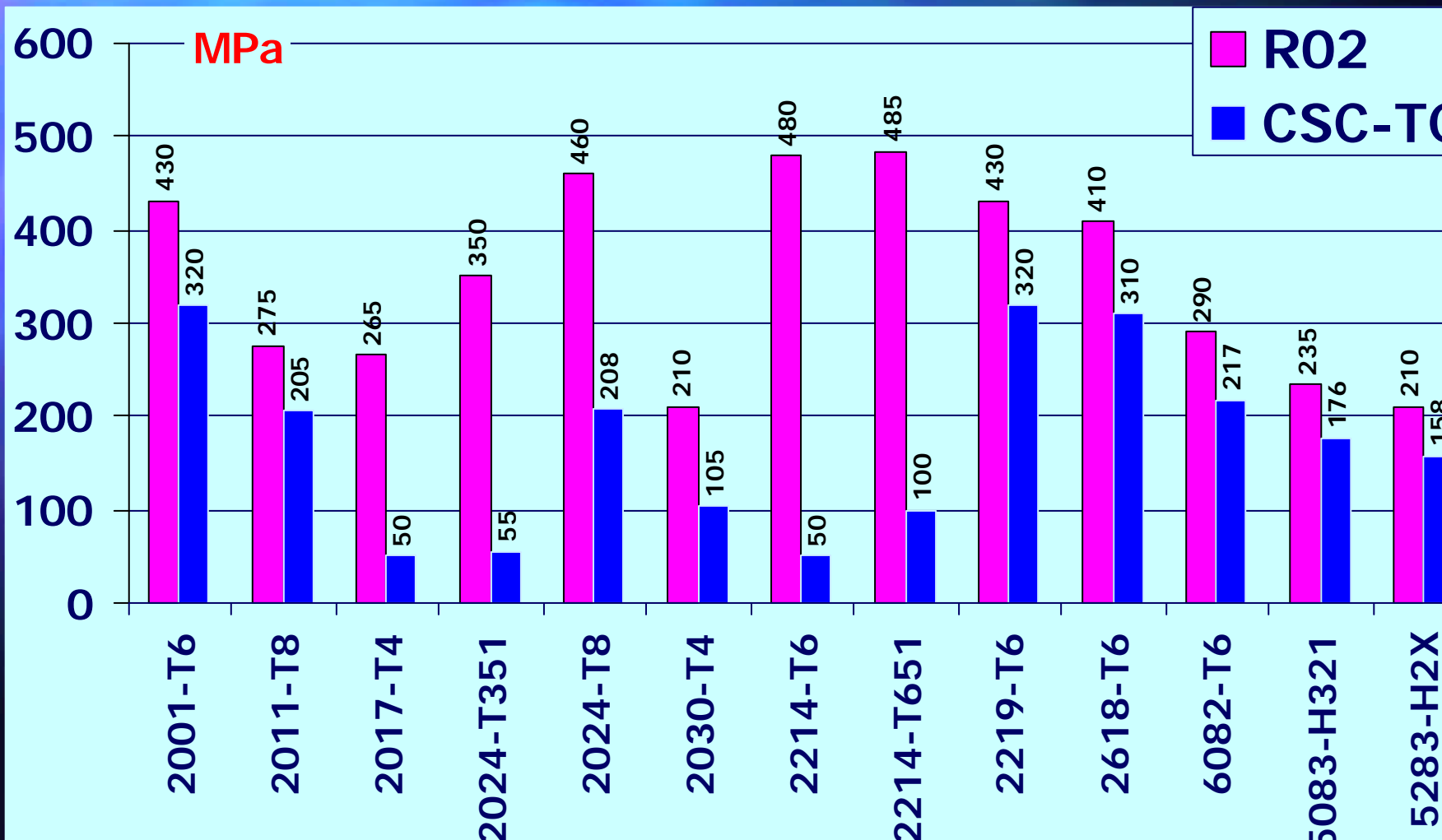




# Corrosion sous Contrainte

## Alliages d'Aluminium 2XXX

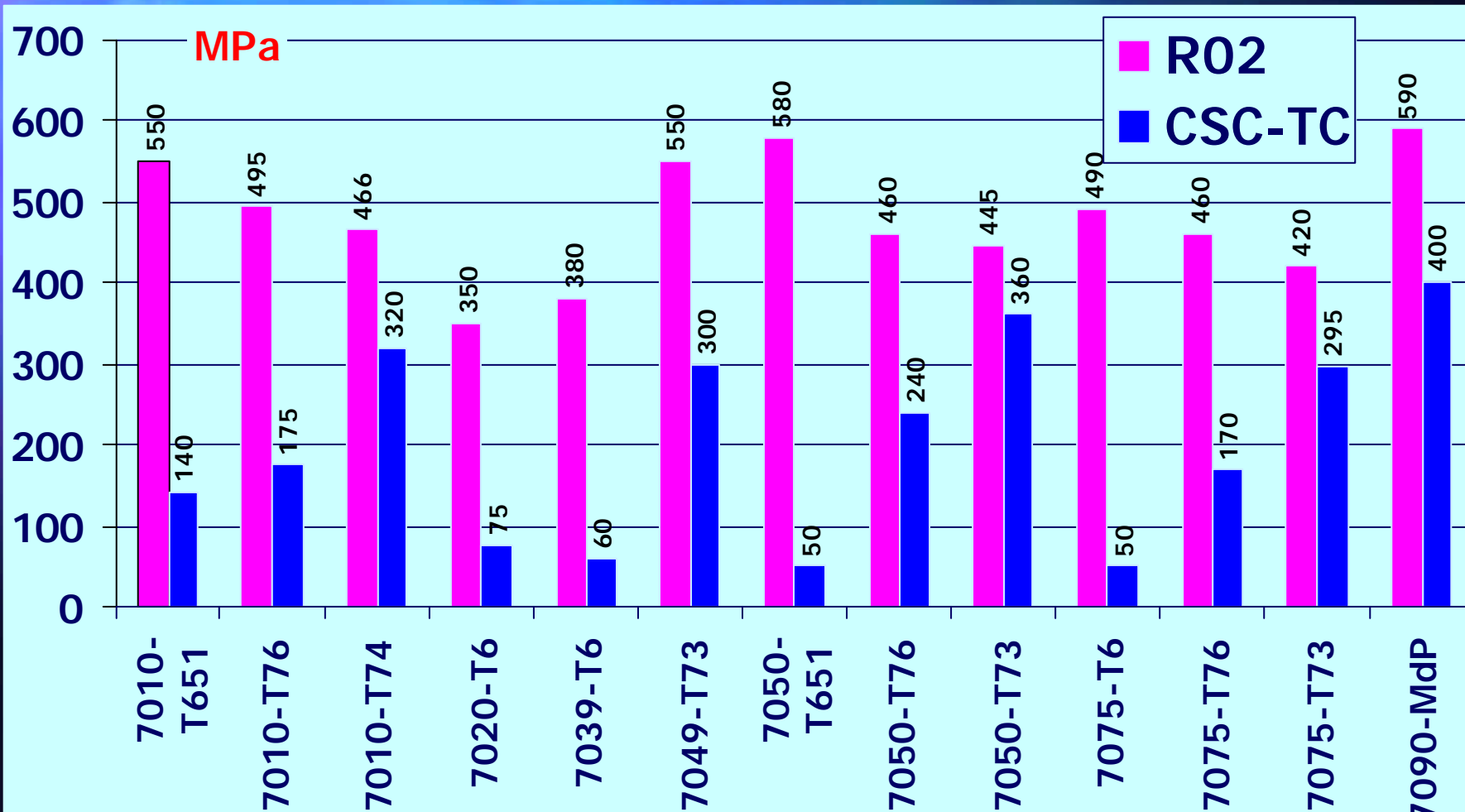
### R02 L et seuil CSC TC



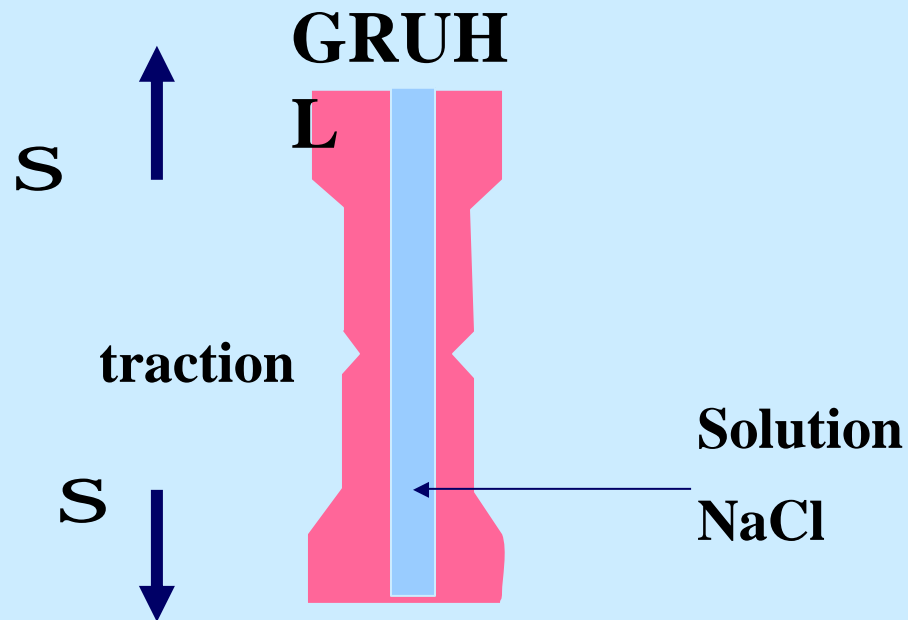
# Corrosion sous Contrainte

## Alliages d'Aluminium 7XXX

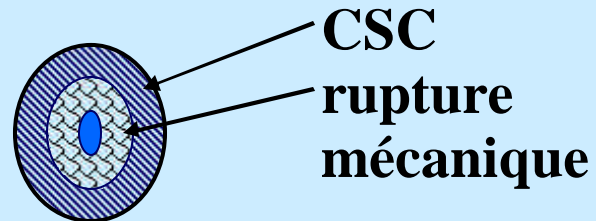
### R02 L et seuil CSC TC



# CSC Fissuration sans contact avec le milieu corrosif

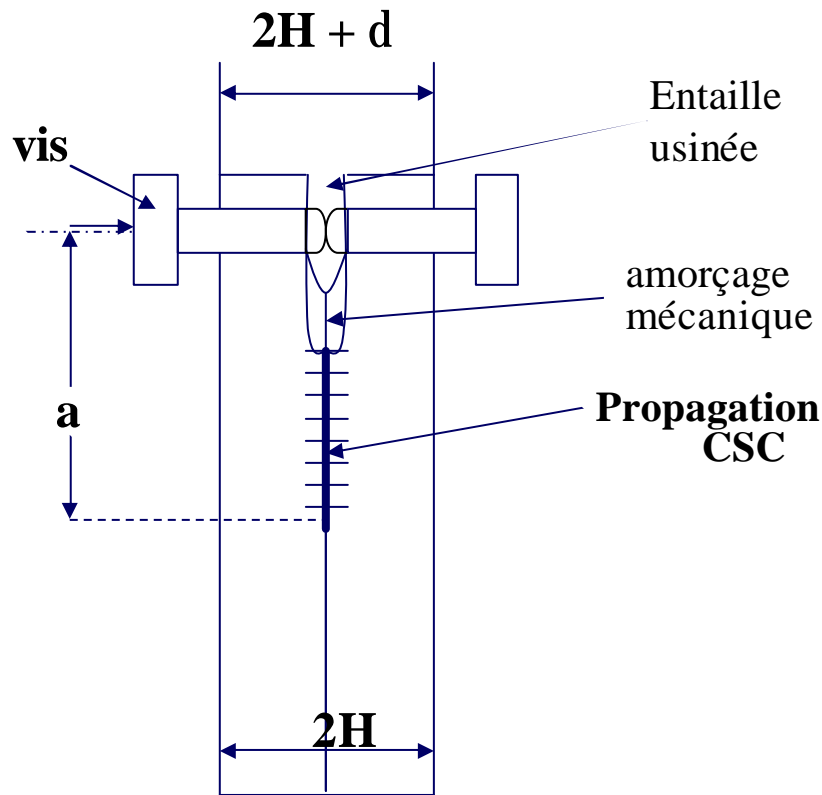


Éprouvette creuse



Examens

# Essai de CSC sur éprouvette DCB

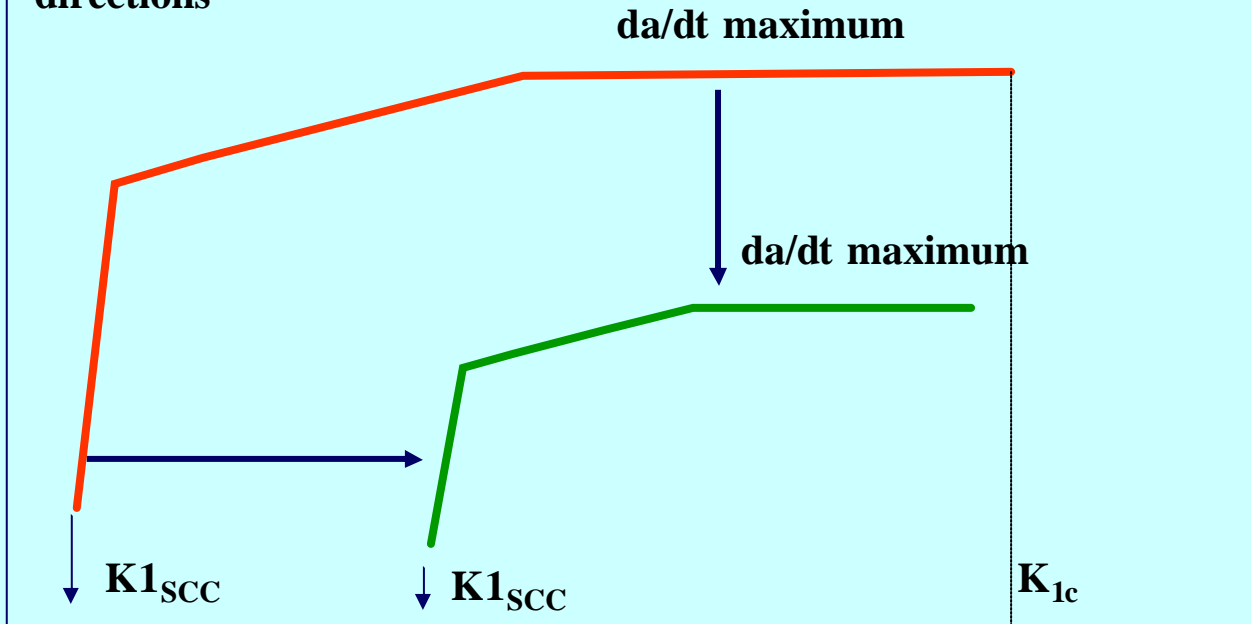


$$K_1 = \frac{E \cdot d \cdot H \cdot [3H(a + 0,6H)^2 + H^3]^{1/2}}{4[(a + 0,6H)^3 + H^2a]}$$

# Résultat de CSC sur éprouvette DCB

Log de la vitesse de propagation de la  
fissure de CSC:  $da/dt$

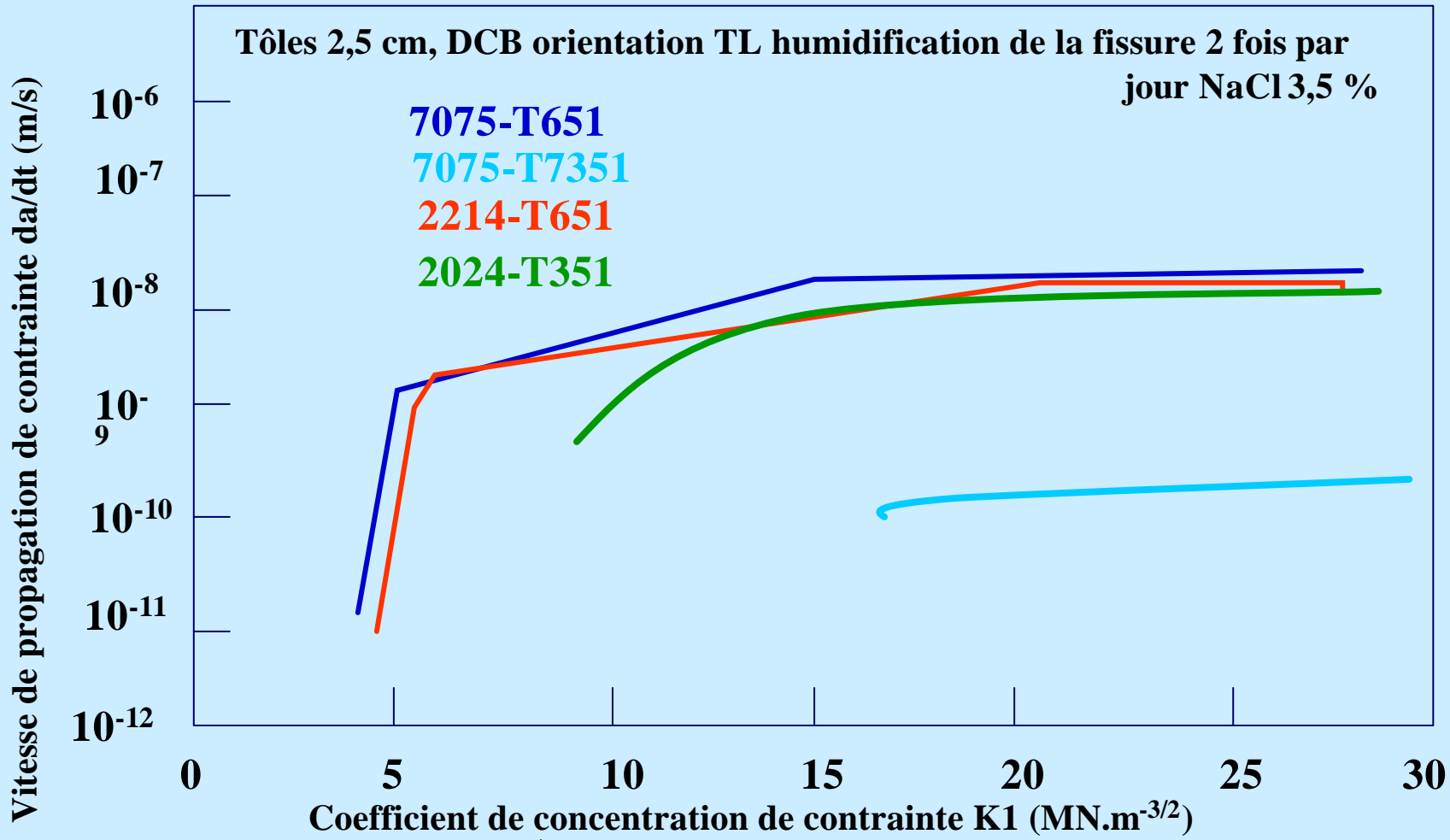
La désensibilisation à la CS C par un traitement de double  
revenu déplace la courbe  $da/dt = f(K1)$  dans les bonnes  
directions



Facteur d'intensité de contrainte  $K$



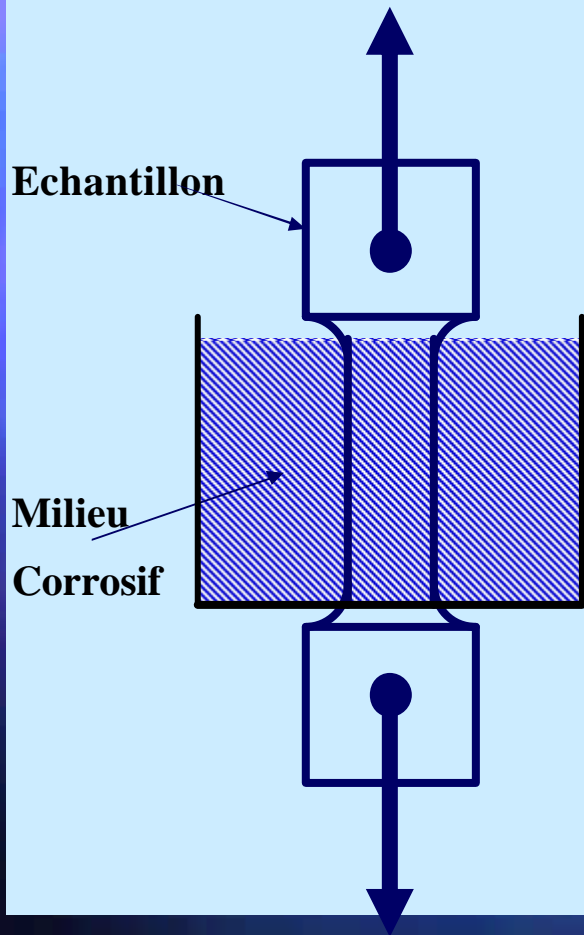
# comportement d'alliages d'Aluminium - résultats DCB



# CSC Comportement des alliages d'Aluminium résultats DCB

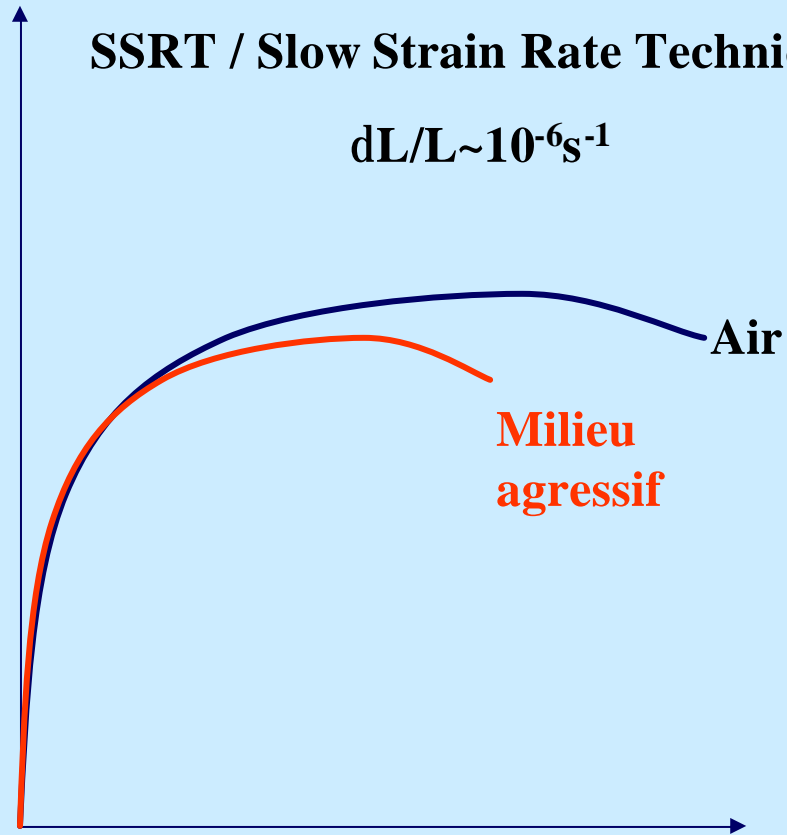
alliage	état	$K1_{SCC}$ MPa $\sqrt{m}$ (NaCl 3,5%)	da/dt nm/s (NaCl 3,5%)	da/dt $\mu m/h$ (NaCl 3,5%)
2024	T351	7	12	43,2
2214	T651	4	14	50,4
7075	T651	3,5	15	54
7075	T7351	16	0,32	1,15
7150	T651	6-10	15	54
7150	T7351	22-26	1,5	5,4
7050	T7451	<sup>3</sup> 22	0,5	1,8
7010	T7451	<sup>3</sup> 23	0,2	0,72

# CSC par Traction Lente



SSRT / Slow Strain Rate Technique

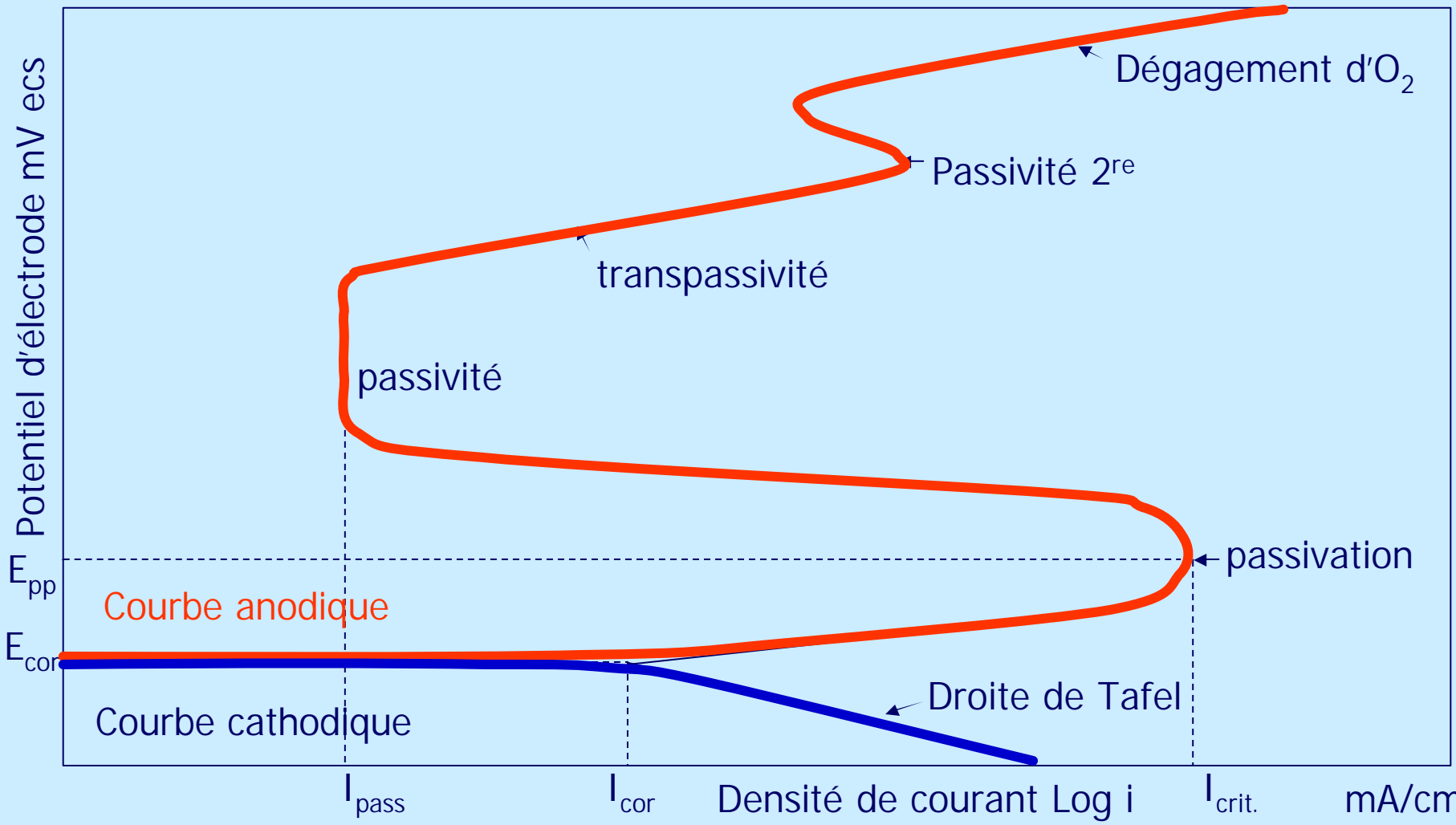
$$dL/L \sim 10^{-6} s^{-1}$$



Sensibilité à la CSC => Perte de ductilité

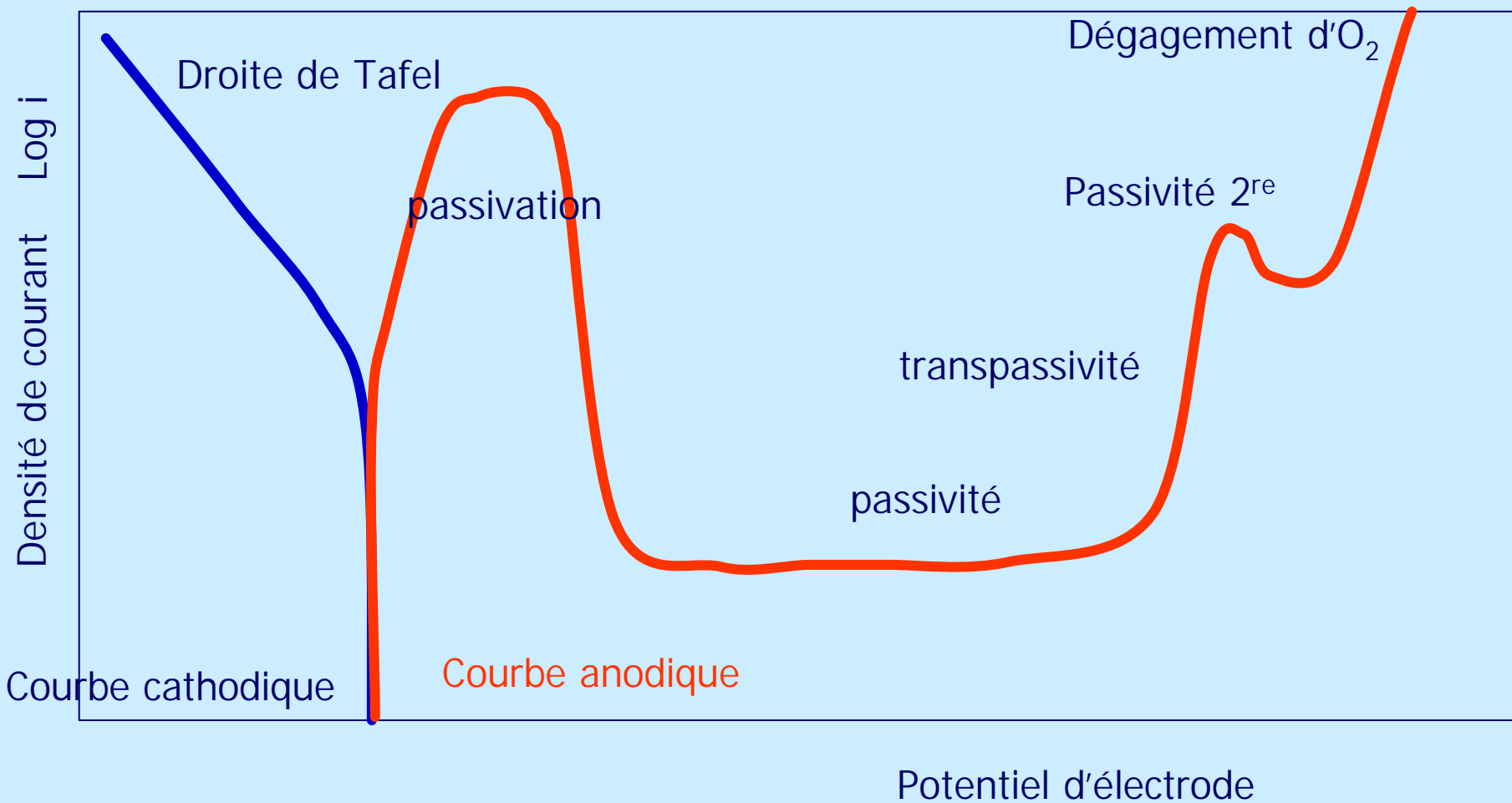


# Courbe de Polarisation Type d'Acier Inoxydable dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M

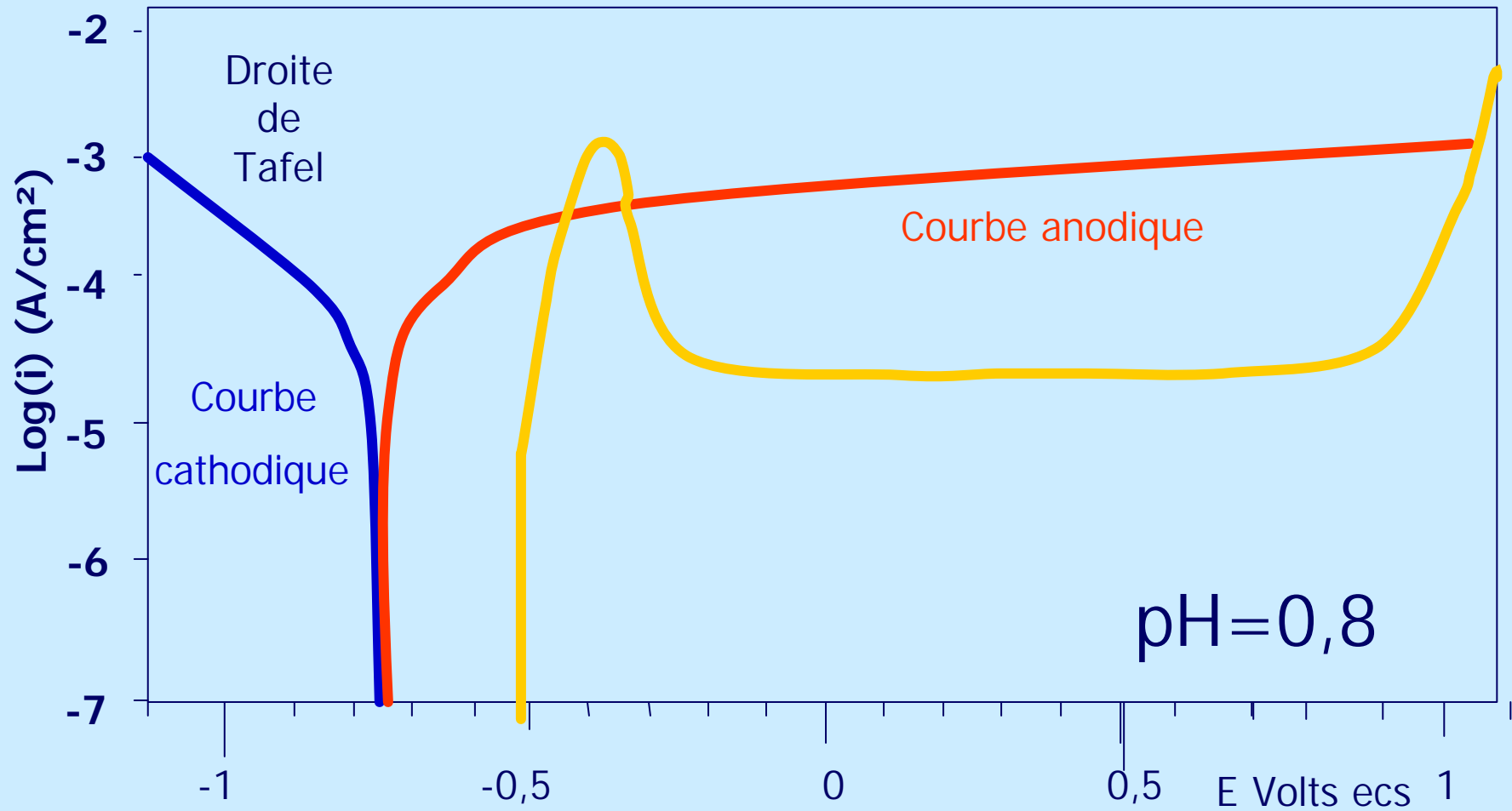




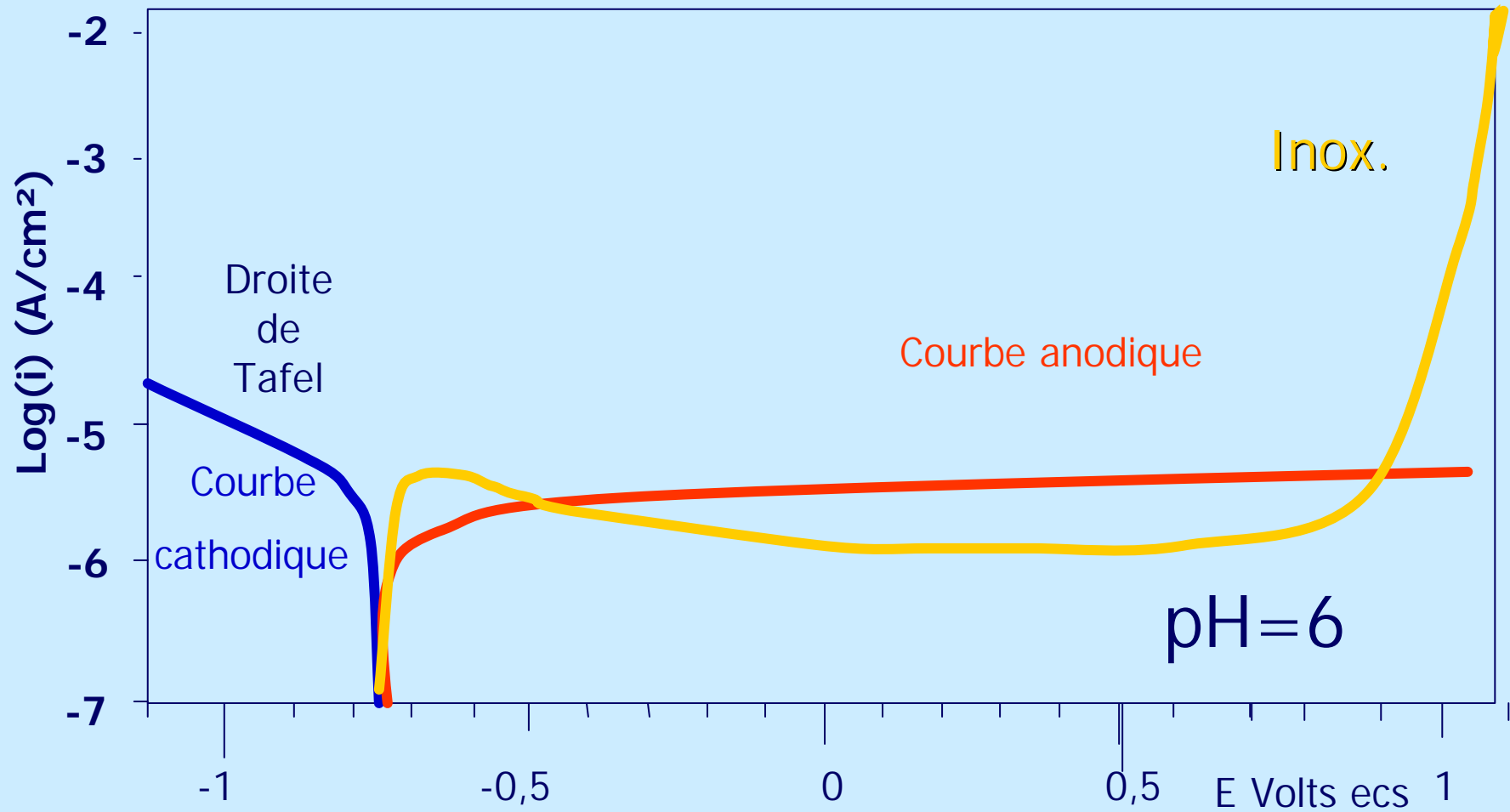
# Courbe de Polarisation Type d'Acier Inoxydable dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M



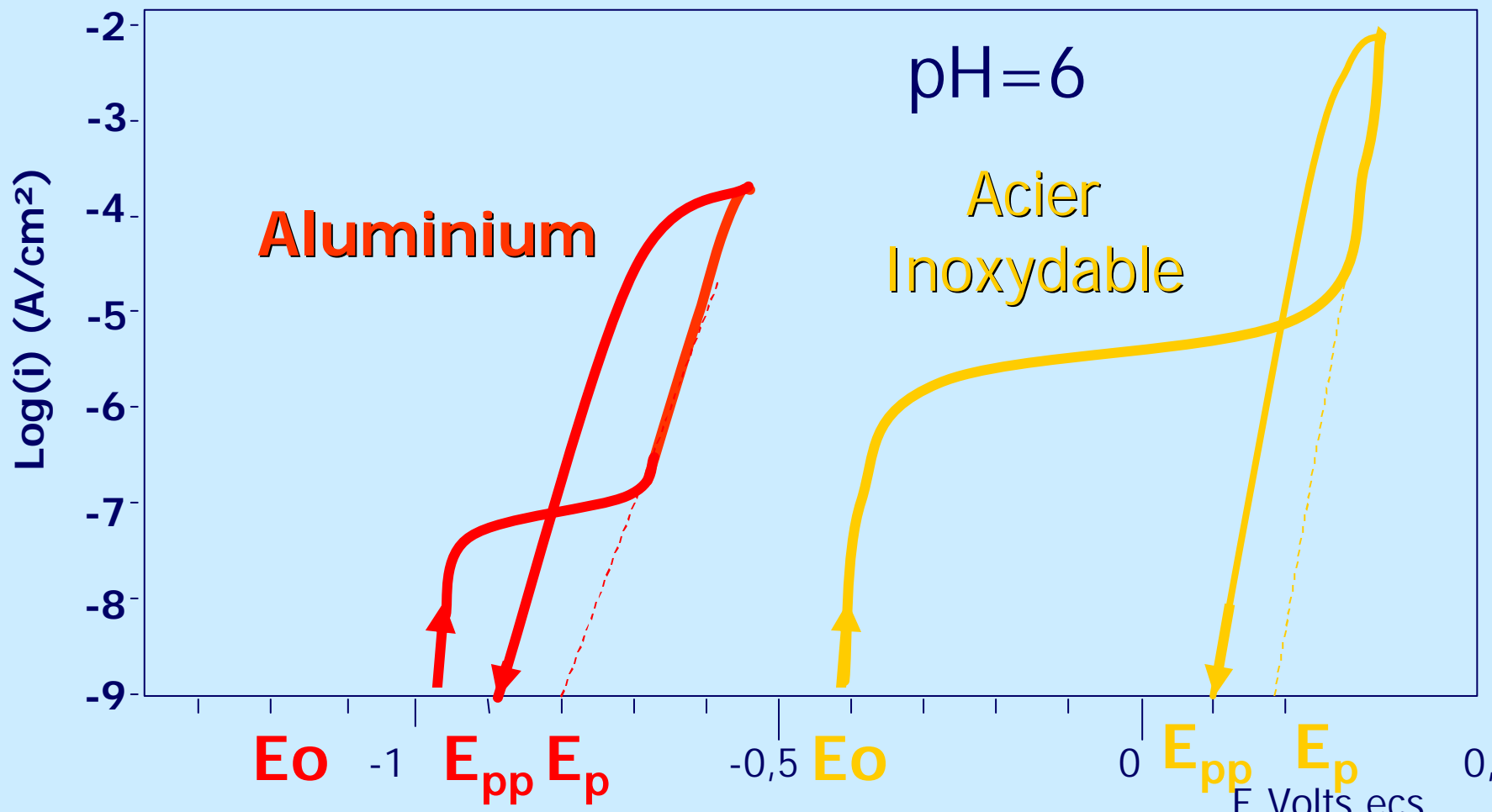
# Courbe de polarisation de l'Aluminium 1070 dans $H_2SO_4$ 0,5 M



# Courbe de polarisation de l'Aluminium 1070 dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M



# Courbes de polarisation anodique types dans NaCl 0,5 M



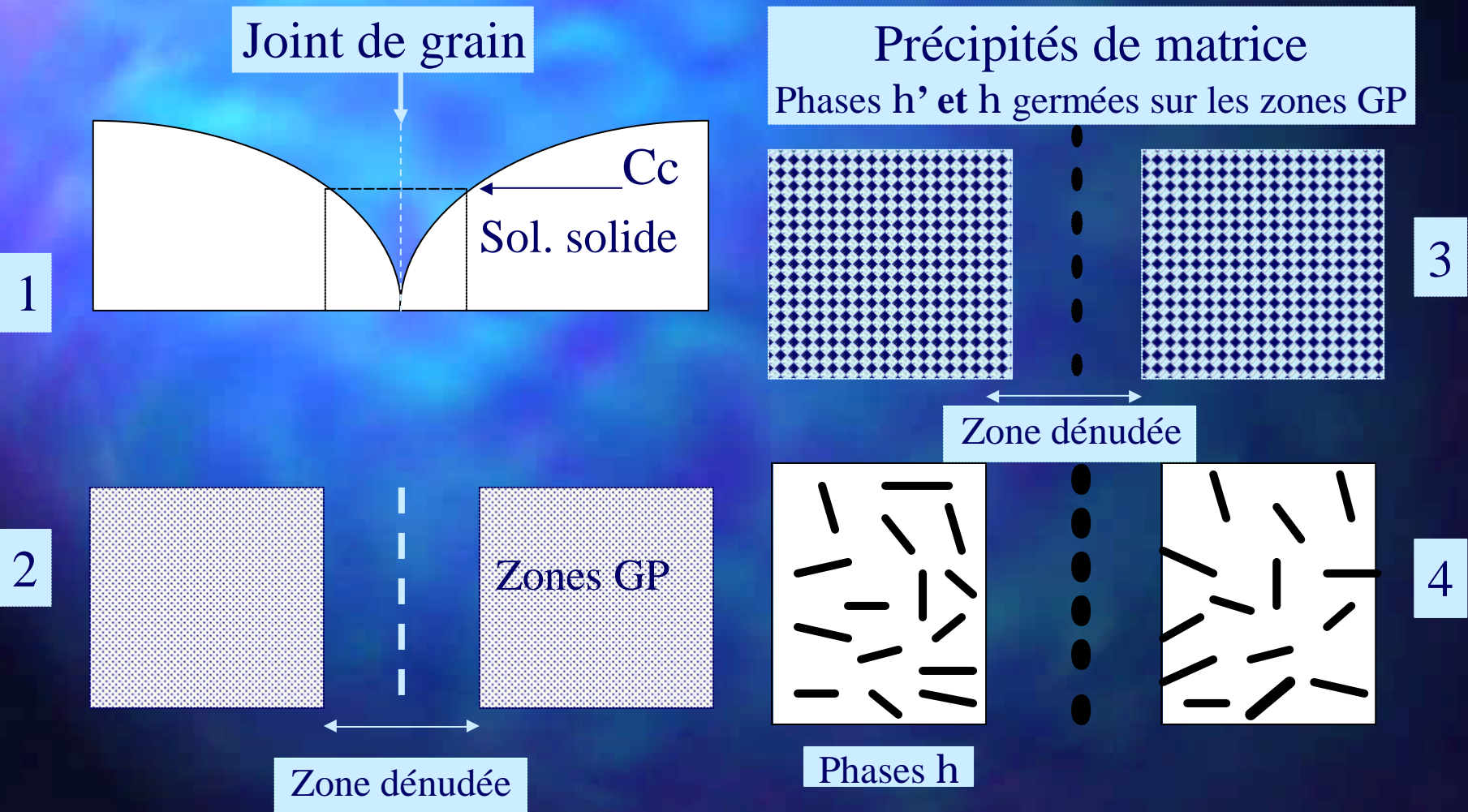
# Métallurgie des alliages d'Aluminium

- Éléments majeurs-Éléments eutectiques à forte solubilité dans Al: Zn, Cu, Mg, Li, Mn.
- Précipités Formation après solidification de phases eutectiques à chaud  $Mg(Zn,Cu)_2$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_2Cu$  de tailles variant de 5 à  $30\mu m$ .
- Après trempe formation de précipités durcissant et homogènes  $Mg(Zn,Cu)_2$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$ ,  $Al_2Cu$ ,  $Al_3Li$  se présentant sous forme de sphères, plaquettes, bâtonnets, disques de tailles variant de 10 à  $100 \text{ \AA}$ , donnant un bon niveau de caractéristiques mécaniques.
- Fines particules de dispersoïdes:  $Al_3Ti$ ,  $Al_3Zr$ ,  $Al_6Mn$ ...  $0,05-0,5 \mu m$ .
- Zn- Mg-Cu haute résistance 450-800 Mpa.
- Al-Cu-Mg moyenne résistance mais bonne tolérance aux dommages (ténacité, fissuration...)
- Al-Li-Cu-Mg moyenne résistance mais haut module et



# Joint de grains

## Évolutions au cours du revenu



# Durcissement Structural de Al

## Principaux modes de durcissement de l'Aluminium

Solution solide  
sursaturée



Zones de Guinier  
Preston



Composés de  
transition



Composés  
d'équilibre

Cisaillement

Contournement



Cisaillement d'un précipité sphérique  
Dans le plan de glissement  
D'une dislocation coin



Contournement  
d'Orowan

# CSC Phénomènes Inexpliqués

## ■ Immersion alternée

pour les alliages au cuivre les échantillons doivent impérativement sécher pendant la période d'émersion.

## ■ Polarisation cathodique

La polarisation cathodique ne fragilise pas les alliages d'Aluminium. (c'est un problème d'amorçage pour T. Magnin)

## ■ 7XXX + Cu > 1% (résistant en CSC après T-73)

L'influence de l'addition de Cu sur la micro-structure des alliages 7XXX n'est pas comprise.

# Détermination de l'épaisseur d'une couche d'oxyde sur Aluminium

