

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

SPECIALITE : Sciences des Matériaux

OPTION : Métallurgie

THEME

CORROSION DES SOLUTIONS SOLIDES DES ALLIAGES

Cu-6,5 % mass. Ag ET Cu-15 % mass. In

QUI SUBISSENT LA PRECIPITATION DISCONTINUE

par :

Mammeri Sabah

Soutenu le : 10 / 03 / 2008

Devant le jury :

Président :	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	M.H. KHIREDDINE	M.C.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	M. BOUCHEAR	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	H. MERAZIG	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	A. KARAALI	M.C.	Université Mentouri-Constantine

Remerciements

Tout d'abord remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Transformations de Phases de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Mentouri-Constantine, sous la direction de Mr. **M.H. KHIREDDINE**, Maître de Conférences.*

Je lui adresse mes remerciements les plus vifs pour ses encouragements dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche et m'avoir dirigé dans sa réalisation. Je veux aussi lui exprimer ma sincère gratitude pour sa disponibilité à mon égard, pour ses conseils, et ses orientations.

*J'exprime ma gratitude à Monsieur **D. HAMANA**, Professeur, Directeur du Laboratoire Transformations de Phases, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs les professeurs **M. BOUCHEAR**, **H. MERAZIG**, et **A. KARAALI**, Maître de Conférences, au Département de Physique de l'Université de Mentouri-Constantine, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.*

*Je remercie plus particulièrement M^{elle} **Z. LAROUK**, Maître de Conférences, et Mme **N. KEGHOUCHE**, Professeur, au Département de Physique de l'Université Mentouri-Constantine, pour leur grande amabilité et leur assistance dans la réalisation des micrographies optiques effectuées dans leur laboratoire de Microstructures et Défauts.*

*Je tient à remercier particulièrement madame **D. KHIREDDINE-THABET**, Professeur, et monsieur **L. HADJADJ**, maître de conférences, à l'université Mentouri-Constantine, qui ont m'encouragé à poursuivre mes études.*

*Je remercie tous mes collègues du Laboratoire Transformations de Phases qui m'ont aidé d'une façon ou une autre, par leurs encouragements et leurs sympathies, et plus particulièrement à **L. BOUMAZA**.*

J'adresse mes remerciements à mes amies : Sara, Nadjlla, Fatiha, Samia, Maissa, Nabila, Amal, Sana, Loubna, Zahira, Asma, Halima, Sorour, Soumiya.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Ce travail est dédié à:

Mes chères grande-mère et mère,

Mes chers oncles (Amar, Abed el Hamide, Zidenne),

Ma sœur Hannene,

Mon frère Mohamed,

Et à tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

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

Chapitre 1 : Généralités sur le phénomène de corrosion

I- INTRODUCTION A LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES.....	3
I.1-CORROSION HUMIDE OU ELECTROCHIMIQUE.....	3
I.2- CORROSION SECHE.....	4
II- CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.....	4
II.1-POTENTIEL D'ELECTRODE.....	4
II.2- POLARISATION D'ELECTRODE.....	7
II.3- PASSIVATION.....	10
III- MECANISMES DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE.....	11
IV- LES DIFFERENTS TYPES DE CORROSION	12
IV.1- CORROSION GENERALISEE.....	12
IV.2- CORROSION INTERGRANULAIRE.....	12
IV.3- CORROSION PAR PIQUES.....	13
V- FACTEURS D'INFLUENCE SUR LA CORROSION.....	13
V.1- INFLUENCE DU MILIEU.....	13
V.2- FACTEURS METALLURGIQUES.....	16
VI- PROTECTION CONTRE LA CORROSION.....	17
VII. MOYENS D'ETUDE DE LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES...	18

Chapitre 2 : Généralités sur la précipitation discontinue

I- INTRODUCTION.....	19
II- LE PHENOMENE DE PRECIPITATION	20
III- CONDITIONS D'APPARITION DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE.....	21

IV- DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS DISCONTINUES.....	22
V- LES DIFFERENTS TYPES DE PRECIPITATIONS DISCONTINUES.....	23
V.1- PRECIPITATION INTERFACIALE.....	23
V.2- PRECIPITATION SUR LES DISLOCATIONS	24
V.3- PRECIPITATION AUX JOINTS D'INTERPHASES.....	25
VI- MECANISMES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE.....	26
VI.1- MECANISME DE GERMINATION.....	26
VI.2- MECANISME DE CROISSANCE.....	28
VII- LES EFFETS DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE.....	30

Chapitre 3: Précipitation discontinue et corrosion dans les alliages Cu-Ag et Cu-In

I- GENERALITES SUR LE CUIVRE ET SES ALLIAGES.....	31
I.1- INTRODUCTION.....	31
I.2- LES PROPRIETES DU CUIVRE.....	31
I.3- RESISTANCE A LA CORROSION	33
I.4- LES ALLIAGES DE CUIVRE.....	34
II- CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Ag	35
II.1- DOMAINES D'APPLICATION.....	35
II.2- DESCRIPTION DU DIAGRAMME DE PHASES.....	35
II.3- TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME Cu-Ag	36
III- CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-In	40
III.1- DOMAINES D'APPLICATION	40
III.2- DESCRIPTION DU DIAGRAMME DE PHASES.....	40
III.3- TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME Cu-In	42
IV- ASPECTS DE LA CORROSION.....	44

Chapitre 4 : Matériaux et méthodes expérimentales

I- PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	56
II- TRAITEMENTS THERMIQUES.....	56

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	57
III.1- MICROSCOPIE OPTIQUE	57
III.2- MICRODURETE VICKERS.....	58
III.3- DIFFRACTION DES RAYONS X	59
III.4- ESSAIS ELECTROCHIMIQUES.....	60

Chapitre 5 : Résultats expérimentaux et Interprétations

I- ALLIAGE Cu-6, 5% MASS. Ag.....	66
I.1- ETUDE ELECTROCHIMIQUE.....	66
I.1.1- Courbes potentiel – temps.....	66
I.1.2- Courbes potentiodynamiques.....	69
I.1.3- Courbes de polarisation cyclique.....	73
I.2- ETUDE EN MICROSCOPIE OPTIQUE.....	77
I.3- ESSAIS DE MICRODURETE.....	80
I.4- ANALYSE EN DIFFRACTION DES RAYONS X.....	81
II- ALLIAGE Cu-15% MASS. In	84
II.1- ETUDE ELECTROCHIMIQUE	84
II.1.1- Courbes potentiel – temps.....	84
II.1.2- Courbes potentiodynamiques.....	86
II.1.3- Courbes de polarisation cyclique.....	90
II.2- ETUDE EN MICROSCOPIE OPTIQUE	94
II.3- ESSAIS DE MICRODURETE	97
II.4- ANALYSE EN DIFFRACTION DES RAYONS X.....	98
III- COMPARAISON ENTRE LES DEUX ALLIAGES	100
III. 1- Courbes potentiel – temps.....	100
III. 2- Courbes potentiodynamiques.....	101
 Conclusion générale.....	 102
Références	105

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie). La corrosion est un problème industriel important car à l'origine d'accidents (rupture de pièces). Par ailleurs, il représente un coût important (chaque année, on estime le coût à 2% du produit brut mondial).

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. En effet, à quelques rares exceptions près (or, platine), les métaux sont présents sur Terre sous forme de minerais (oxydes, sulfures, nitrates,...). Depuis la préhistoire, la métallurgie a consisté à réduire les oxydes à basses températures, puis, par la suite, à hautes températures pour fabriquer le métal. La corrosion n'est qu'un retour à l'état naturel.

Le phénomène de précipitation discontinue reste un sujet d'actualité car, jusqu'à ce jour, on n'a pu établir un critère expliquant le développement de ce phénomène dans certains alliages et pas dans d'autres. Par ailleurs, les cinétiques et les mécanismes de précipitation discontinue (ou cellulaire) différents d'un alliage à un autre et dépendent beaucoup de l'histoire de ces derniers. Un nouveau moyen d'étude de ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois dans notre laboratoire par l'utilisation de la dilatométrie.

A cela, vient se greffer un problème de corrosion des matériaux, du fait de leur sensibilité à l'oxygène : en effet, lors de la mise en solution (homogénéisation) et de la précipitation (vieillessement) sous vide primaire (jusqu'à 10^{-2} torr), on constate une nette modification de leur surface avec, à première vue, une oxydation couplée avec un mécanisme de piqûration. Cette forme de corrosion a probablement une certaine influence sur le processus de précipitation discontinue.

Le principal objectif de ce mémoire est donc d'étudier l'effet de la précipitation sur le comportement à la corrosion de deux alliages à base de cuivre : Cu-15% mass. In et Cu-6.5% mass. Ag où ce problème peut survenir, tous préparés dans notre laboratoire.

Nous avons utilisé différentes méthodes expérimentales: essais électrochimiques, microscope optique, diffraction des rayons X, mesures de microdureté.

INTRODUCTION GENERALE

En plus d'une introduction où l'on présente et l'on justifie le choix de ce thème de recherche, et d'une conclusion où l'on résume l'essentiel des résultats obtenus, cette étude comprend cinq chapitres :

- Le premier chapitre rassemble les généralités sur les processus de corrosion.
- Le deuxième chapitre traite des généralités sur les phénomènes de précipitation discontinue : définitions et conditions d'apparition, différents types de réactions, et sur les mécanismes de germination et de croissance, ainsi que l'effet de la précipitation discontinue sur les propriétés des alliages,
- Le troisième chapitre expose les résultats des travaux récents relatifs à la précipitation discontinue et à la corrosion dans les systèmes Cu-Ag et Cu-In.
- Le quatrième chapitre détaille les conditions d'élaboration et de traitements thermique et chimique des échantillons ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées.
- Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus, leurs discussions et leurs interprétations.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE PHENOMENE DE CORROSION

I- INTRODUCTION A LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

La corrosion est un vaste domaine qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). Elle désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence d'agents oxydants (effet d'un environnement agressif).

Elle correspond au retour des métaux ou des alliages à leurs états naturels qui sont plus stables du point de vue thermodynamique. En effet, dans la nature, on les découvre sous forme de minerais, c'est-à-dire des composés tels que les oxydes, les sulfures, les carbonates... [1].

On distingue généralement la corrosion des métaux en solution aqueuse de la corrosion dans les gaz à haute température, soit respectivement la corrosion humide et la corrosion sèche. Notre étude s'intéressera plus particulièrement à la corrosion en milieux aqueux.

I.1- CORROSION HUMIDE OU ELECTROCHIMIQUE

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas une réaction électrochimique (une oxydo-réduction) qui fait intervenir la pièce manufacturée et l'environnement.

La présence simultanée de l'oxygène et d'eau est un facteur favorable à la corrosion humide. Il en est de même de la présence d'ions ; même quand ils ne participent pas au bilan des réactions, la corrosion humide se traduit par une réaction à laquelle des espèces chimiques et des charges électriques prennent part. On parle, alors, de corrosion électrique. Elle résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de pile locale, la réduction cathodique et l'oxydation

anodique étant localisées en deux zones différentes. L'oxydation d'un métal, en milieu humide, se traduit la plupart du temps, par la dissolution de celui-ci dans le milieu aqueux, sous forme d'ions. Cependant, il peut y avoir formation d'un oxyde solide. Les phénomènes de corrosion sont complexes. La réaction est fonction : des concentrations, des réactifs en présence, de la température, de l'état de surface des corps, etc...

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), la formation d'une couche de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton , ...) [2] .

Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux [3].

I.2- CORROSION SECHE

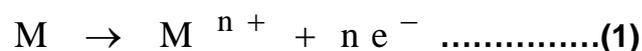
La corrosion sèche se produit toujours dans une atmosphère "agressive non conductrice d'électricité". Ce milieu peut-être constitué d'oxygène, d'air sec, de gaz sulfureux, de vapeurs nitreuses, etc...

Au contact de l'oxygène, le cuivre se recouvre d'une couche d'oxyde. Cette couche perméable sous une faible épaisseur, devient de plus en plus étanche au fur et à mesure que la couche augmente au cours du temps d'exposition. La corrosion ralentit et finit par s'arrêter [4]. Dans l'atmosphère urbaine, le cuivre se couvre d'une coloration verte $\text{CuSO}_4, 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ et au bord de mer à chlorure basique il se forme les oxydes de type $\text{CuCl}_2, 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ [5].

II- CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

II.1- POTENTIEL D'ELECTRODE

Tout métal se dissout en présence d'une solution aqueuse. Quantitativement, cette dissolution dépend du métal et de la solution. Lorsqu'un métal passe en solution, il cède à la solution des cations (donc chargés positivement), et se charge négativement :



M : représente un métal;

M^{n+} : le cation en solution.

Au fur et à mesure de la dissolution du métal, il s'établit une différence de potentiel électrique entre le métal et la solution qui a tendance à contrecarrer la dissolution (Fig. I-1).

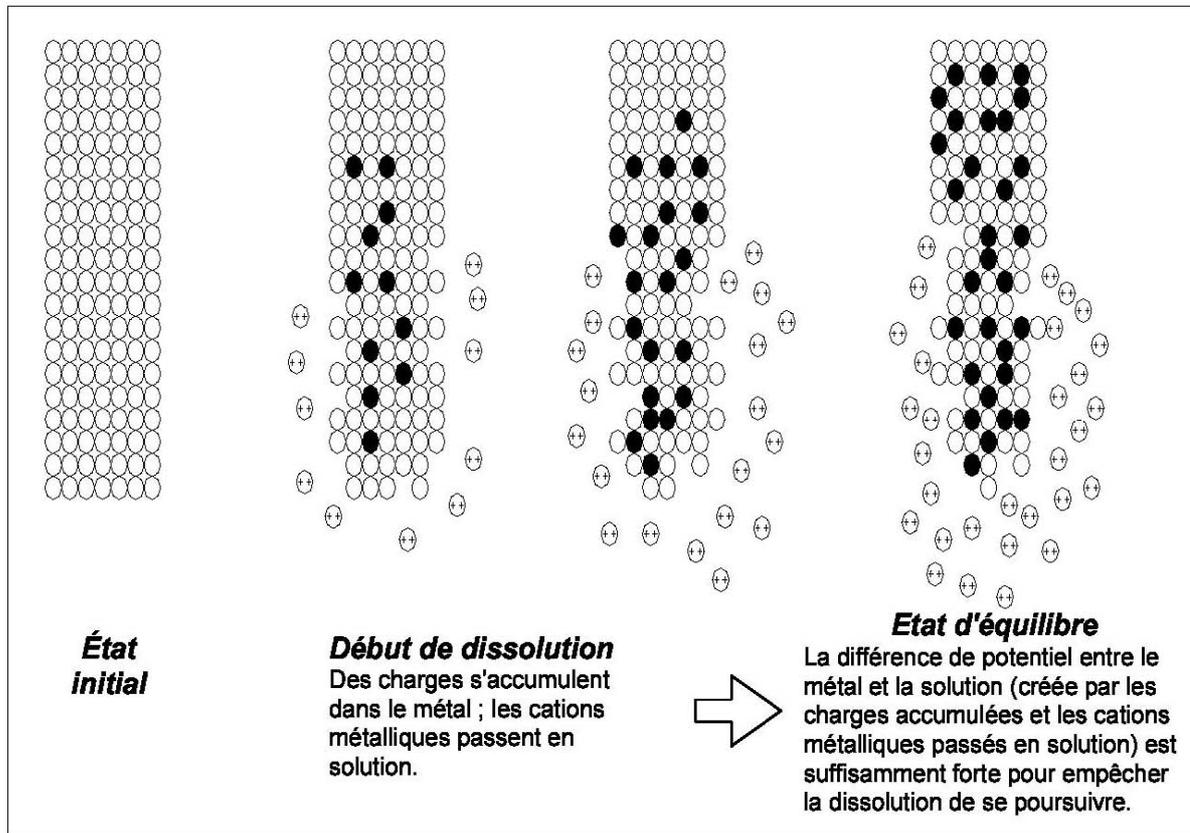


Figure. I-1. Phénomène de la dissolution d'un métal dans une solution [6].

On aboutit à un état d'équilibre entre le métal et la solution. Cet état d'équilibre peut être décrit par les lois de la thermodynamique. Elles aboutissent à la définition d'un potentiel électrique fonction du métal, de la température et de la concentration de la solution en ions qui proviennent du métal. Une échelle, dite des potentiels standards d'équilibre, classe ceux-ci en fonction de leur propension à passer en solution : certains métaux sont dits "nobles" et se dissolvent donc difficilement : Or, Platine, Cuivre, Argent ...

Au contraire, d'autres : Magnésium, Aluminium, Zinc, Fer,... se dissolvent plus facilement et auront un potentiel standard inférieur à ceux des métaux "nobles".

Ces potentiels sont déterminés par un point origine arbitraire : 0V = potentiel de l'électrode à hydrogène, et par une valeur du potentiel fixée par mise en contact du métal avec une solution normale d'un de ces sels, qui se traduit par l'équation de Nernst:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} [M^{z+}] \dots\dots\dots (2)$$

Cette dernière condition est rarement rencontrée dans la pratique mais permet néanmoins de classer globalement les métaux entre eux. Cette échelle est identique à celle qui classe les oxydo-réductions : un métal M_1 de potentiel supérieur à un métal M_2 sera considéré comme un oxydant vis-à-vis de M_2 . Inversement, M_2 sera un réducteur vis-à-vis de M_1 .

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte quelconque. Il n'est plus caractéristique du métal car il dépend des conditions expérimentales (Fig. I-2): nature, concentration et température de l'électrolyte et aussi, entre autres, de l'état de surface du métal. Il y a modification progressive de la couche externe, donc le potentiel de corrosion correspond à un système irréversible. La différence de potentiel varie avec le temps et tend vers une valeur stationnaire [6].

Pour les métaux, on parlera plutôt de métaux cathodiques (métal à potentiel élevé : le cuivre, par exemple) et de métaux anodiques (le magnésium, par exemple).

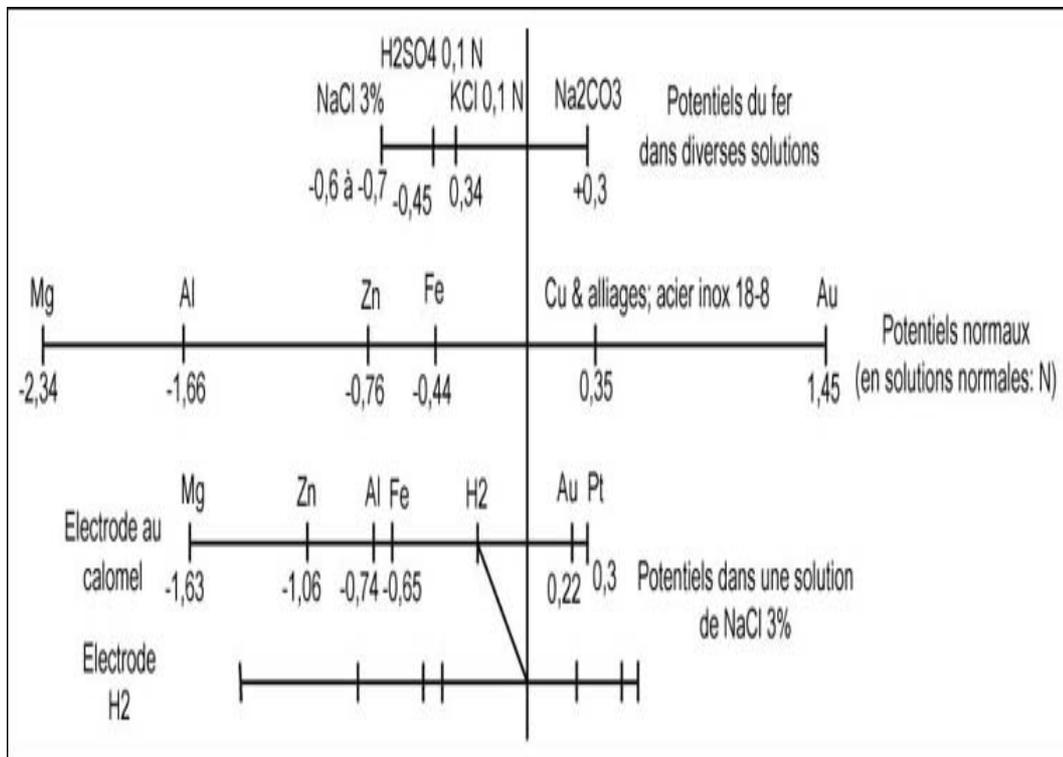


Figure I-2. Potentiel des métaux par rapport une électrode de référence au calomel saturé [6].

II.2- POLARISATION D'ELECTRODE

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit atteint, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose en réalité de différentes réactions élémentaires (transfert de charges, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode, etc.). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion (Fig. I-3).

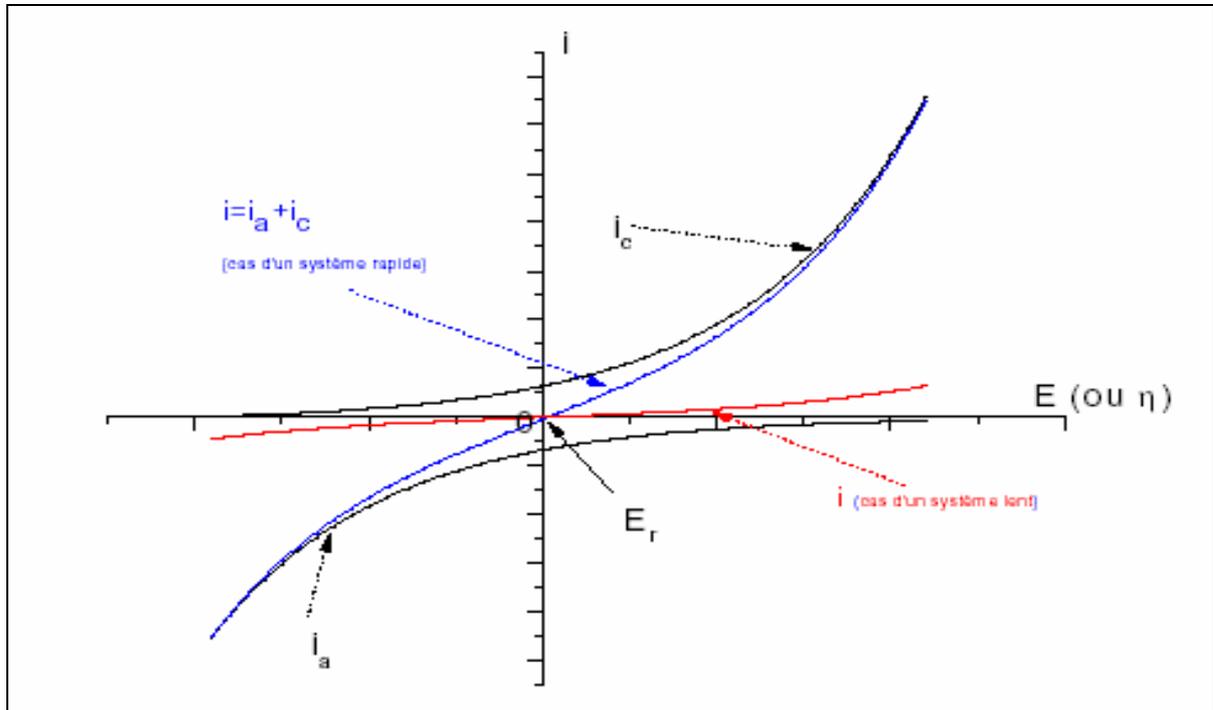


Figure I-3. Courbe courant - potentiel [7].

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- **La polarisation d'activation** η_A (ou transfert de charge) qui peut s'exprimer par la relation de Butler-Volmer. Elle donne la relation entre la cinétique de courant et le potentiel appliqué:

$$i = i_0 \left[\exp \left[\frac{-\alpha n F \eta}{R T} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{R T} \right] \right] \dots \dots \dots (3)$$

Où :

n : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction;

F : le faraday (charge d'une mole d'électrons);

α : le coefficient de transfert énergétique ($0 < \alpha < 1$).

η : la surtension entre le potentiel appliqué à l'électrode et le potentiel à l'équilibre.

R: la constante des gaz parfaits.

Loin du potentiel d'équilibre, on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré (loi de Tafel) (Fig. I-4) sous la forme suivante :

$$E = b \log i + a \dots \dots \dots (4)$$

a) Dans le cas $i_a \ll i_c$, le processus réactionnel est cathodique. On a $\eta < -100$ mV.

$$i_{cath} = i_c = n F K_0 \alpha^{red} \exp \frac{-\alpha n F \eta}{R T} \dots \dots \dots (5)$$

$$\eta = \frac{R T}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{R T}{\alpha n F} \ln i_c \dots \dots \dots (6)$$

Posons $a_c = 2.3 \frac{R T}{\alpha n F} \log i_0 = \frac{0.059}{\alpha n} \log i_0 \dots \dots \dots (7)$

$$b_c = 2.3 \frac{R T}{\alpha n F} = - \frac{0.059}{\alpha n} \dots \dots \dots (8)$$

On obtient finalement:

$$\eta_c = a_c + b_c \log i_c \dots \dots \dots (9)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique.

On peut aussi l'écrire autrement:

$$\eta_c = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_c}{i_0} = B_c \log \frac{i_c}{i_0} \dots\dots\dots (10)$$

avec :

$$B_c = -\frac{0.059}{\alpha n} \dots\dots\dots (11)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \dots\dots\dots (12)$$

b) Dans le cas où $i_c < i_a$, le processus réactionnel est anodique. On a $\eta > 100$ mV.

$$i_{anodique} = i_a = i_0 \exp \left[-\frac{(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right] \dots\dots\dots (13)$$

$$i_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_a \dots\dots\dots (14)$$

Posons:

$$a_a = -\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 = -\frac{0.059}{(1-\alpha)n} \log i_0 \dots\dots\dots (15)$$

et
$$b_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n} \dots\dots\dots (16)$$

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \dots\dots\dots (17)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique, que l'on peut écrire également:

$$\eta_a = a_a + \log \frac{i_a}{i_0} \dots\dots\dots (18)$$

avec:
$$\beta_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n} \dots\dots\dots (19)$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303 R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \dots\dots\dots (20)$$

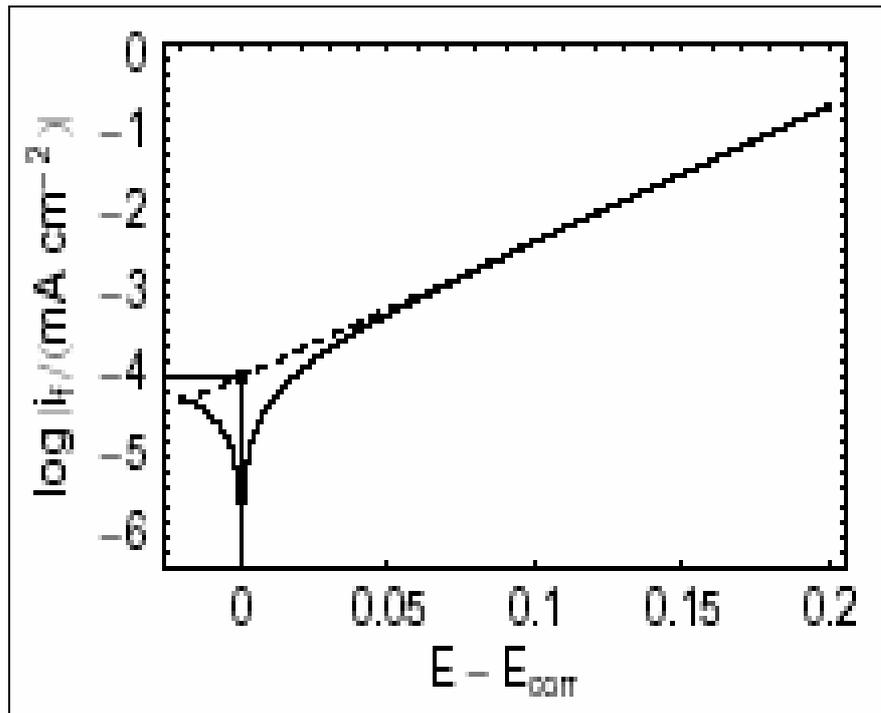


Figure I-4. Tracé des droites de Tafel.

- **La polarisation de diffusion** η_D (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est freinée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.
- **La polarisation de résistance** : Elle est due au fait que l'électrolyte possède une résistance qui n'est jamais nulle. Il faut donc introduire dans l'expression de la surtension totale un terme qui correspond à la chute de potentiel à l'interface à cause de la solution, et égal à $R_{int} \times i$, où R_{int} est la résistance de la solution et i le courant débité par la pile électrochimique.

En fin de compte, la polarisation globale est la contribution des trois termes précédents :

$$\eta = |\eta_A| + |\eta_D| + R_{int} \times i \dots \dots \dots (21)$$

II.3- PASSIVATION

Le phénomène de passivation est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion qui est liée à la formation d'un film superficiel sur le métal qui va empêcher ou retarder la dissolution de ce métal (Fig. I-5).

Plusieurs métaux, comme le chrome par exemple, sont naturellement passifs quand ils sont exposés à l'atmosphère et ils restent brillants et exempts de ternissement durant des années contrairement au fer et au cuivre qui, respectivement, se corrodent et se ternissent rapidement [8].

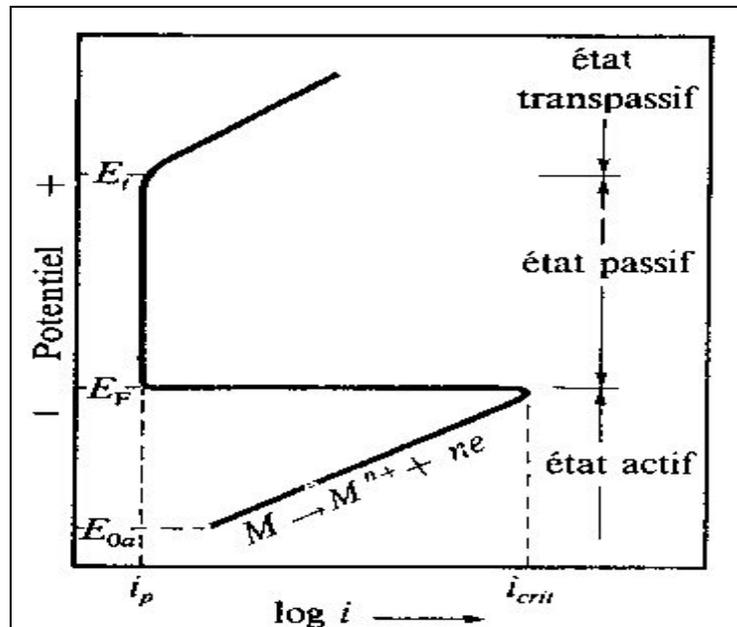


Figure I-5. Les différents domaines des réactions du métal [1].

III- MECANISMES DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

Une corrosion électrochimique débute à partir du moment où l'état d'équilibre est rompu, en particulier, si les électrons provenant de l'ionisation du métal sont captés. Trois cas sont envisageables :

- les électrons sont captés en présence d'oxygène, on parlera de corrosion par l'oxygène;
- les électrons sont captés par les cations H^+ : on parlera de corrosion acide.
- les électrons sont captés par un métal plus "noble" : on parlera de corrosion galvanique.

La zone de métal corrodée sera appelée anode, celle où s'établira la capture des électrons, de cathode. Il est ainsi créé ce que l'on appelle une pile de corrosion.

On peut avoir sur une même pièce métallique des zones cathodiques et des zones anodiques du fait de l'hétérogénéité de la structure du métal.

Le mécanisme de corrosion comporte trois phases : dissolution du métal à l'anode, transfert des électrons libérés vers la cathode et réactions cathodique et anodique. D'autre part, la vitesse de corrosion est déterminée par la vitesse de réaction de la phase la plus lente : celle de l'anode ou celle de la cathode.

En corrosion par l'oxygène, par exemple, la réaction de la cathode dépend de la possibilité d'approvisionner la surface du métal en oxygène. Cette diffusion de l'oxygène vers le métal est fonction de la viscosité de l'électrolyte (donc de la température), et du mouvement de la solution à l'interface (donc de la vitesse et des turbulences) : la corrosion par l'oxygène sera accélérée par des températures, des vitesses, et des turbulences importantes.

IV- LES DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

IV.1- CORROSION GENERALISEE

La corrosion électrochimique fait appel à la notion de pile électrique et donc à des échanges de charges électriques et de matière. Ces quantités de charges échangées permettent de définir une densité de courant (quantités de charges rapportées à la surface). Cette densité de courant sera d'autant plus importante que les zones cathodiques seront de grandes surfaces. Si les surfaces anodiques sont de grandes dimensions, la corrosion sera généralisée : répartition sur une grande surface avec une vitesse uniforme. L'épaisseur de métal dissoute sera alors faible, et donc la corrosion sera superficielle.

IV.2- CORROSION INTERGRANULAIRE

Elle est due en générale à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains. C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaqué soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent mécaniquement le métal. En effet, la charge de rupture et l'allongement des échantillons corrodés prennent alors une valeur plus faible.

La corrosion intergranulaire concerne également une grande variété de familles d'alliages : alliages cuivreux, aciers de construction, etc. [9].

IV.3- CORROSION PAR PIQUES

Elles se localisent en certains points de la surface métallique. Ce type de corrosion peut avoir plusieurs origines, en particulier l'existante d'une solution de discontinuité dans la couche protectrice recouvrant le métal et dans la solution contenant des ions Cl^- . Bien que la quantité de métal consommée soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation rapide de tôles épaisses.

Les piqûres peuvent s'amorcer en des endroits qui sont liés soit aux défauts de la couche de passivation, soit aux hétérogénéités (inclusions de sulfures) ou aux défauts physiques du métal (joints de grains, dislocations). Cette forme de corrosion affecte essentiellement les métaux passivables et plus particulièrement dans les solutions contenant des ions chlorures.

Il existe bien entendu d'autres types de corrosion, à savoir : la corrosion galvanique, la corrosion cavernieuse, la corrosion sous-contrainte, etc.

V- FACTEURS D'INFLUENCE SUR LA CORROSION

Les différents types de corrosion peuvent être accélérés ou au contraire freinés par l'action de paramètres d'ordre physique ou chimique.

V.1- INFLUENCE DU MILIEU**V.1.1- Influence de la teneur en oxydant**

L'oxygène est à la fois un accélérateur et un ralentisseur de la corrosion, l'oxygène est un ralentisseur de corrosion car l'aération massive élimine l'aération différentielle, mais le deuxième aspect de l'oxygène est qu'il agit comme un dépolarisant :



Lorsque la concentration de l'oxygène augmente, il va réagir avec l'hydrogène, et par conséquent, la concentration de l'hydrogène va diminuer. On dit que l'oxygène est un dépolarisant.

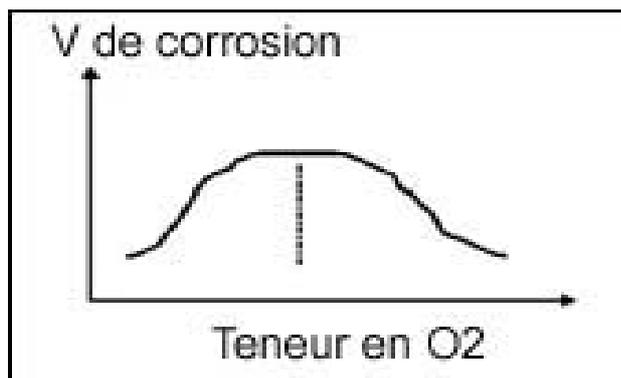


Figure I-6. Variation de teneur d'oxygène d'un métal dans un acide [5].

La corrosion croît en fonction de la teneur en oxygène jusqu'à une valeur maximale puis diminue lorsque le métal forme une couche protectrice (Fig. I-6). Ce n'est pas le cas si cette couche n'est pas étanche. C'est pourquoi, de l'eau agitée peut être plus corrosive que l'eau stagnante, par suite de la dissolution plus importante d'oxygène, selon les métaux. L'action de l'oxygène peut aussi se traduire en présence d'une différence d'aération.

V.1.2- Influence du pH du milieu

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques interviennent dans les phénomènes de corrosion. Pourbaix [10] a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans le métal : corrosion, immunité et passivation (Fig. I-7).

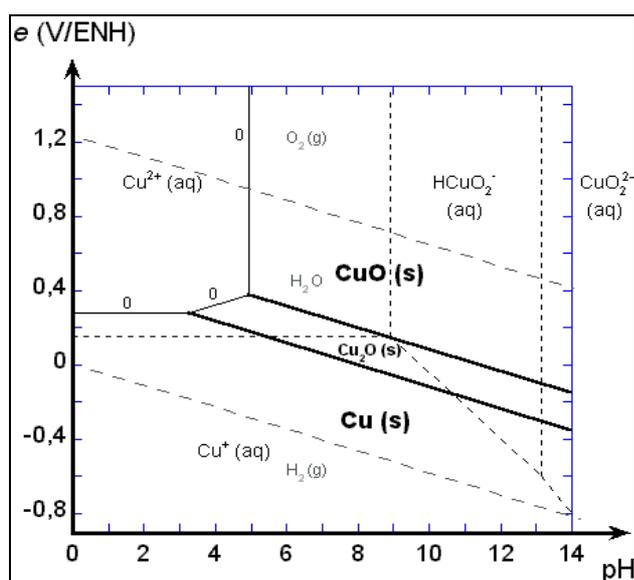


Figure I-7. Diagramme de Pourbaix (tension-pH) du cuivre [10].

V.1.3- Actions des chlorures

Les ions Cl^- ont pour caractéristique d'être extrêmement mobiles et de pouvoir en particulier se concentrer dans les micro-fissures de la surface du métal. Ils favorisent localement une chute importante du pH qui favorise à son tour une corrosion acide. De plus, ils s'adsorbent facilement à la surface des métaux et rendent les dépôts poreux.

V.1.4- Action des ions sulfates SO_4^{2-} et des ions ammoniums NH_4^+

De même que les ions chlorures, les ions sulfates SO_4^{2-} rendent les dépôts poreux. De plus, ils participent aux cycles métaboliques des bactéries sulfato-réductrices et donc au développement de la corrosion dite bactérienne.

Concernant les ions ammoniums NH_4^+ , signalons en particulier qu'ils ont un effet corrosif important sur le cuivre et ses alliages (laiton, bronze, ...).

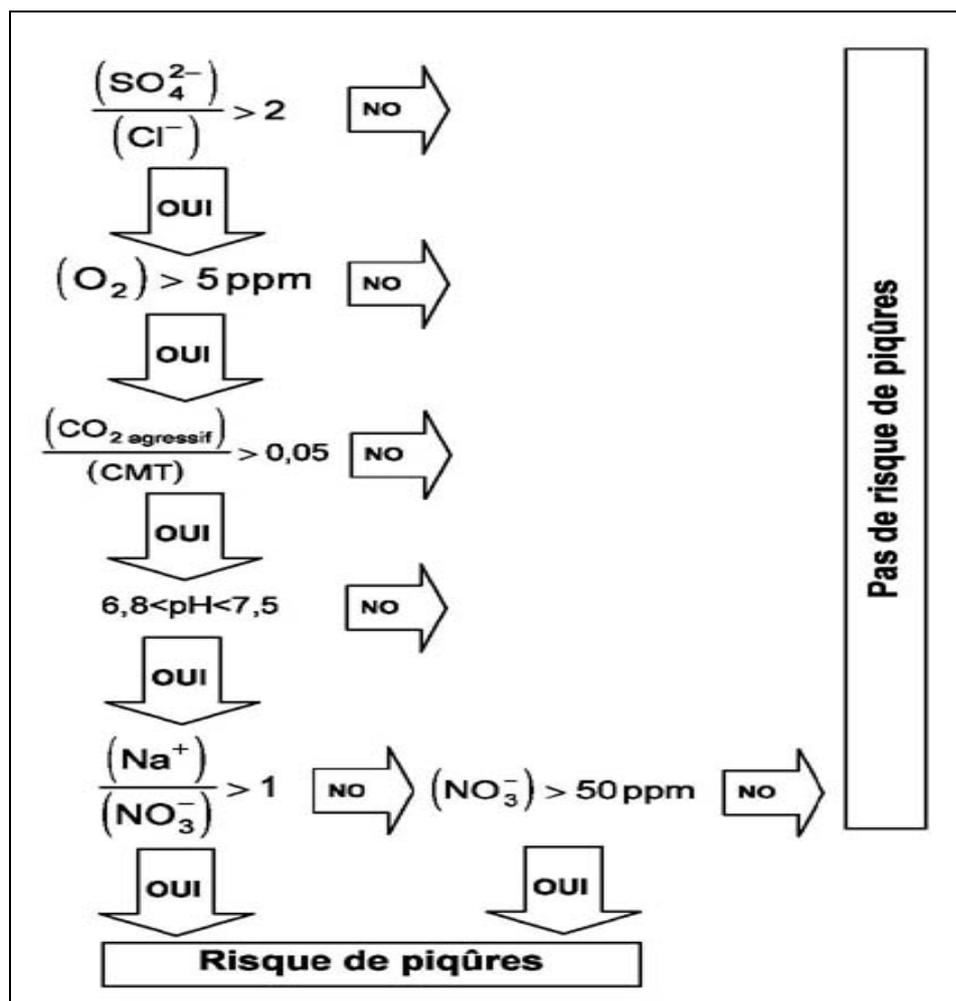


Figure I-8. Facteurs de risque de la corrosion par piqûres du cuivre [6].

V.1.5- Minéralisation

La minéralisation de l'eau va avoir deux actions sur le processus de corrosion: action directe et action indirecte.

Une eau très minéralisée sera très conductrice et favorisera les échanges de charges, permettant une dissolution plus facile des métaux. Par contre, une eau trop déminéralisée est tout aussi gênante car elle possède insuffisamment d'ions susceptibles de former avec le métal une couche protectrice.

V.1.6- Influence de la température

La température influe sur la vitesse des réactions chimiques. En théorie, la vitesse est doublée pour une augmentation de 8°C de la température. L'élévation de température favorise le dégazage de l'eau.

Des alternances chauffage/refroidissement créent des tensions pouvant amener la destruction des couches protectrices déjà formées.

Des gradients de température peuvent sur un même métal engendrer des couples galvaniques et donc une corrosion (il faut tout de même des écarts de températures très élevés que l'on peut rencontrer dans des chaudières à haute température).

V.2- FACTEURS METALLURGIQUES

La corrosion est le résultat de l'action que développent à la surface du métal des hétérogénéités de natures diverses entraînant le risque de la formation de piles électrochimiques pour diverses raisons, à savoir:

- Différence microstructurale ou de composition;
- Différence d'orientation cristallographique des grains;
- Joints de grains qui sont des zones particulièrement vulnérables, du fait de leurs structures moins bien organisées, et de présence d'impuretés ségréguées;
- Différences entre zones écrouies et zones non écrouies;
- Différence locale de la température du matériau, etc.

Ces facteurs ne sont pas indépendants et il peut bien entendu exister des couplages entre eux [11].

Tableau I-1. Différents facteurs influençant la corrosion [11].

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène. -pH du milieu. -additions d'inhibiteurs. -pression. -température.	-composition de l'alliage. -procédé d'élaboration. -impuretés. -traitement thermique et mécanique. -addition protectrice.	-état de surface. -forme des pièces. -emploi des inhibiteurs. - procédés d'assemblages. -solllicitation mécanique.	-vieillessement. - tension mécanique. -température. -modification des revêtements protecteurs.

VI- PROTECTION CONTRE LA CORROSION

La corrosion est un phénomène qui implique le couple matériau/milieu et qui concerne la surface. Pour cela, on définit les moyens d'action suivants pour prévenir ou ralentir la corrosion.

VI.1- PROTECTION CATHODIQUE

L'application de la protection cathodique consiste à rendre une structure métallique, dans sa totalité, cathode d'une pile électrochimique constituée à dessein pour la protéger contre la corrosion. Le contre-courant formé dans la pile ou bien apporté à partir d'une source de courant extérieure, doit être suffisant pour vaincre et annuler les effets des courants corrosifs existant qui quittent les zones anodiques de la structure. Le courant électrique de la pile protectrice détériorera le matériau consommable servant d'anode.

Pour assurer la protection cathodique, il faut donc abaisser le potentiel du métal (E_{corr}) par rapport au potentiel de la réaction anodique.

VI.2- PROTECTION ANODIQUE

La protection anodique est d'une utilisation beaucoup plus délicate que la protection cathodique [12] et n'est appliquée que dans des cas particuliers (existence d'un domaine passif).

La protection anodique est assurée par l'augmentation progressive du potentiel du métal qui correspond à une élévation du courant de corrosion, puis diminue brutalement, devient négligeable et indépendant de la valeur du potentiel (état passif). Ceci peut être réalisé en utilisant une source extérieure de courant qui appauvrira le métal en électron, ou en ajoutant à l'électrolyte un inhibiteur oxydant (potentiel élevé) pour que le potentiel de corrosion se stabilise spontanément dans le domaine passif. Cette méthode évite tout risque de fragilisation par l'hydrogène du métal à protéger, ce qui n'est pas toujours le cas pour la protection cathodique; mais il faut être sûr qu'il n'y a pas de risque de phénomène de piqûration.

VI.3- PROTECTION PAR INHIBITEURS

Un inhibiteur (ou passivant) est un produit dont la formulation permet soit en utilisant les réactions d'anode (l'augmentation de potentiel de corrosion), cathode (réduction de l'oxygène) ou mixtes de constituer une couche protectrice isolant le métal sous-jacent de l'environnement, ce qui se traduit par une diminution du courant de corrosion [13].

VII. MOYENS D'ETUDE DE LA CORROSION DES METAUX ET DES ALLIAGES

De nombreuses techniques sont utilisées pour l'analyse de la surface et la détection des produits qui précipitent après les essais électrochimiques. Nous citons en particulier:

- Diffraction des rayons X: Structure cristallographique (non amorphe);
- Spectroscopie UV/Visible: Epaisseur des films d'oxydes;
- Spectroscopie IR: Identifications des groupements;
- Mössbauer: Identifications des oxydes et des interfaces métalliques;
- Spectroscopie XPS : Composition chimique des films d'oxydes;
- Spectroscopie EXES: Liaisons chimiques et épaisseur des films d'oxydes.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA PRECIPITATION DISCONTINUE

I- INTRODUCTION

Plusieurs alliages à l'état solide, c'est-à-dire après leur solidification, donnent lieu à des transformations de phases. Ces modifications sont dues, soit aux transformations polymorphes (allotropiques), soit à la décomposition (partielle ou complète) de la solution solide et, par suite, à une variation de la solubilité mutuelle des composants à l'état solide. Les transformations à l'état solide sont amorcées par l'apparition des germes d'une nouvelle phase et de leur croissance ultérieure. Les transformations qui accompagnent la décomposition des solutions solides ou la transformation polymorphe, à l'exception de la transformation martensitique, se développent avec formation de phases dont la composition diffère de celle de la phase mère. Il s'ensuit qu'un germe de taille critique d'une nouvelle phase ne peut apparaître qu'en présence des fluctuations d'énergie et de concentration. Les germes naissent le plus souvent aux endroits des imperfections du réseau cristallin, aux joints de grains, dans les accumulations des dislocations, dans les inclusions, etc. (germination hétérogène). Plus les grains de la phase mère sont fins, plus les germes de la nouvelle phase sont nombreux et plus la transformation de phases est rapide. Les germes de la nouvelle phase croissent par migration désordonnée des atomes à travers l'interface pour passer de la phase mère à la phase nouvelle.

Une transformation à l'état solide est caractérisée également par la formation du germe de la nouvelle phase. Ce germe est alors orienté de sorte qu'il se raccorde à la phase mère suivant des plans cristallographiques déterminés.

Les transformations par diffusion sont celles au cours desquelles l'interface avance grâce au mouvement thermiquement activé des atomes à travers l'interface, telles que les réactions eutectoïdes et les réactions de précipitation. Ces transformations se trouvent dans les alliages mais un changement de la composition

est généralement nécessaire ; les différentes sortes d'atomes sont transportées vers ou s'éloignent de l'interface à travers la phase mère et la nouvelle phase sur des distances relativement grandes par rapport à la distance inter-atomique [14].

II- LE PHENOMENE DE PRECIPITATION

La précipitation est un processus qui correspond à une transformation à l'état solide avec augmentation du nombre de phases. Elle consiste en général en une décomposition de la solution solide sursaturée (la matrice mère) en deux nouvelles phases : la matrice appauvrie et la phase précipitée. L'alliage homogène sursaturé a une dureté et une limite élastique faibles. La précipitation d'une seconde phase provoque un durcissement structural qui augmente la dureté et la limite élastique [15]. La présence de cette deuxième phase provoque une hétérogénéité dans le métal et une différence de potentiel chimique [16]. La précipitation nécessite une faible solubilité à basse température [17].

Il existe en général deux types de précipitations : la précipitation continue et la précipitation discontinue:

II.1- La précipitation continue

C'est une transformation de phases dans laquelle la concentration en soluté de la phase mère diminue d'une manière continue jusqu'à sa valeur d'équilibre ; l'appauvrissement de la solution solide sursaturée se fait d'une façon aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice avec un seul paramètre du réseau et dont l'évolution sera continue. Parfois, la précipitation continue apparaît principalement dans les joints de grains et les plans de glissement ; elle est alors appelée précipitation localisée ou hétérogène.

II.2- La précipitation discontinue

C'est une transformation de la solution solide sursaturée qui est remplacée par une structure cellulaire composée de deux phases. L'initiation de ce type de précipitation se fait en général sur les joints de grains en développant des cellules (appelé précipitation cellulaire) qui correspond une variation du paramètre d'une manière discontinue avec deux valeurs distinctes (Fig. II-1).

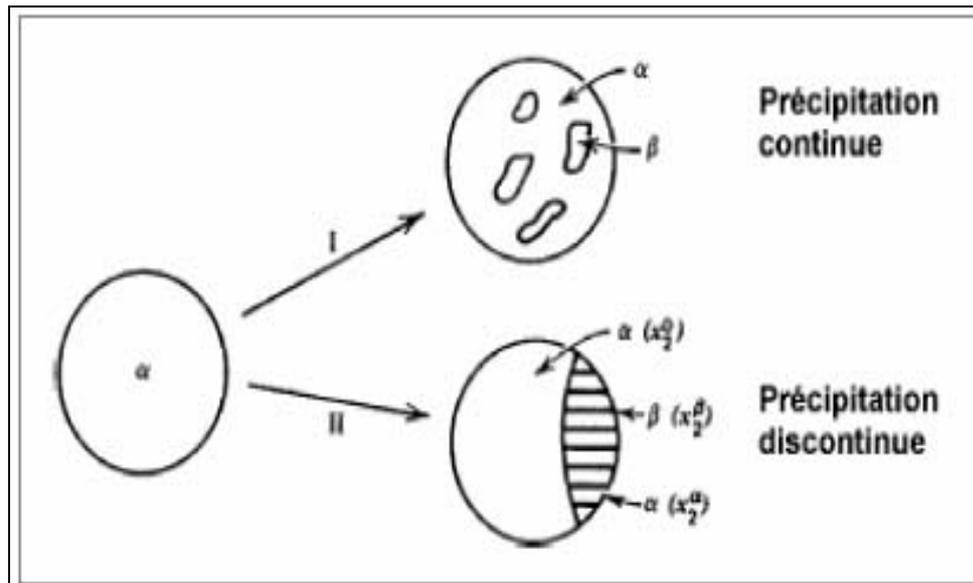
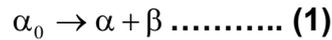


Figure II-1. Illustration schématique des deux types de réactions de précipitation [16].

Parfois, les deux types de précipitations continue et discontinue surviennent simultanément dans le même alliage (cas du système Cu-In). Dans ce cas, la précipitation continue réduit la vitesse de la précipitation discontinue. La précipitation discontinue devient malaisée à haute température parce que, d'une part, la croissance de la diffusion en volume est plus rapide et, d'autre part, sa germination devient difficile. Aux basses températures, l'initiation de la précipitation discontinue est bloquée par la précipitation continue qui se produit au début du vieillissement. Les sites préférentielles d'apparition du précipité sont les imperfections telles que : dislocations, joints de grains, plans de glissement etc...

III- CONDITIONS D'APPARITION DE LA PRÉCIPITATION DISCONTINUE

Le phénomène de précipitation discontinue, qui est l'une des réactions discontinues à l'état solide qu'on peut appeler réactions à deux joints de phases migrants, est une réaction hétérogène, cette dernière étant contrôlée par diffusion intergranulaire au niveau des joints; elle se déclenche préférentiellement sur les joints de forte désorientation. La précipitation discontinue est une décomposition de la phase mère sursaturée α_0 en deux phases : α (phase appauvrie en éléments d'alliages) et β (composé intermétallique riche en éléments d'alliages). Les phases croissent sous forme de lamelles alternées, dont α_0 reste homogène et sursaturée.



α_0 : la solution solide sursaturé (la phase mère).

α : la phase appauvrie.

β : la seconde phase (précipité).

La précipitation discontinue a été découverte par plusieurs auteurs, entre autres: Zener [18], Hillert [19], Puls et Kirkady [20] qui ont proposé des critères valables pour que la réaction de précipitation discontinue ait lieu avec le maximum de vitesse possible.

Pour les alliages à base de cuivre, Bohm [21] a proposé que si la différence des diamètres atomiques solvant / soluté est $\Delta r > 11 \%$, la précipitation discontinue peut se produire. Cependant, cette règle n'est pas générale, par exemple, elle n'est pas valable dans les alliages Cu-Co étudiés par Philips [22].

IV- DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS DISCONTINUES

Ces réactions sont classées d'après Thompson [23] en trois types (Fig. II-2). Si le mécanisme de la précipitation discontinue n'est pas encore bien compris, on sait cependant que celle-ci est toujours hétérogène et se produit spécialement aux inclusions et aux joints de grains.

Tableau II-1. Classement des différentes réactions de la précipitation discontinue.

Type 1	$\alpha' \longrightarrow \alpha + \beta$	Cette réaction peut être décrite essentiellement comme une précipitation au joint de grain avec une migration concurrente du joint.
Type 2	$\alpha' + \gamma \longrightarrow \alpha + \gamma$	γ est un précipité cohérent de la matrice qui se transforme en une lamelle plus grossière.
Type 3	$\alpha'' + \gamma \longrightarrow \alpha + \delta$	γ est une phase cohérente et métastable qui se transforme en une phase thermodynamiquement plus stable [24].

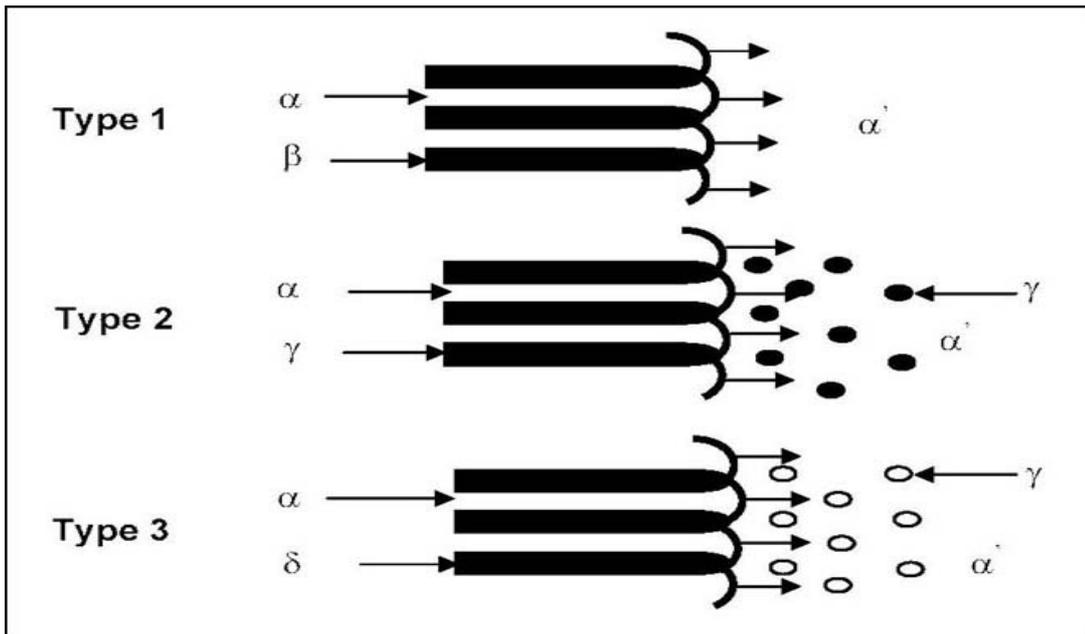


Figure II-2. Les différentes réactions de la précipitation discontinue.

V- LES DIFFERENTS TYPES DE PRECIPITATIONS DISCONTINUES

Les propriétés mécaniques des alliages dépendent de la nature et de la forme des précipités ainsi que de leur état de dispersion. Les principaux types de la précipitation discontinue sont donc les suivants:

V.1- PRECIPITATION INTERFACIALE

Le produit de la précipitation est une structure cellulaire contenant des lamelles alternées derrière un front de réaction qui est identique à un joint de grain de forte désorientation (joint de grain incohérent) (Fig. II-3). La distance interlamellaire reste approximativement constante pour un recuit isotherme, mais dans leurs travaux Gust et al [25] ont montré que dans certaines zones, la distance interlamellaire de précipités formés isothermiquement n'a pas une valeur constante mais varie suivant une distribution gaussienne et le transport de la matière est assuré par la diffusion interfaciale le long du front de réaction qui est un joint de grain de forte désorientation.

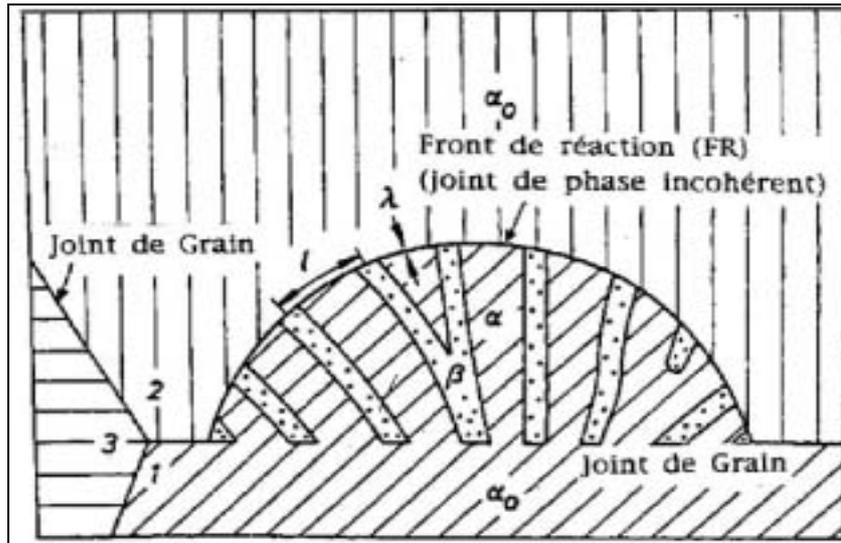


Figure II-3. Représentation schématique d'une réaction de type interfaciale [26].

V.2- PRECIPITATION SUR LES DISLOCATIONS

L'existence des dislocations favorise les processus de germination et de croissance des précipités, car elles forment des régions préférentielles pour la précipitation (Fig. II-4). Ce deuxième type de précipitations diffère du premier type par :

- l'orientation de la matrice appauvrie : c'est la même que celle de la solution solide sursaturée.
- les particules précipitées qui sont des petites plaquettes de structure cristallographique bien déterminée.
- la diffusion en volume de l'élément soluté.

La précipitation sur les dislocations se produit dans les systèmes où le volume spécifique de la matrice initiale et celui du produit de la réaction sont très différents. Il est supposé que dans le processus de précipitation de la particule β , les dislocations produites agissent comme de nouveaux sites de germination. Le front de réaction provoque une nouvelle migration suivant un mode autocatalytique. La précipitation sur les dislocations n'apparaît pas fréquemment. Cependant, dans plusieurs solutions solides, les deux types peuvent être observés simultanément.

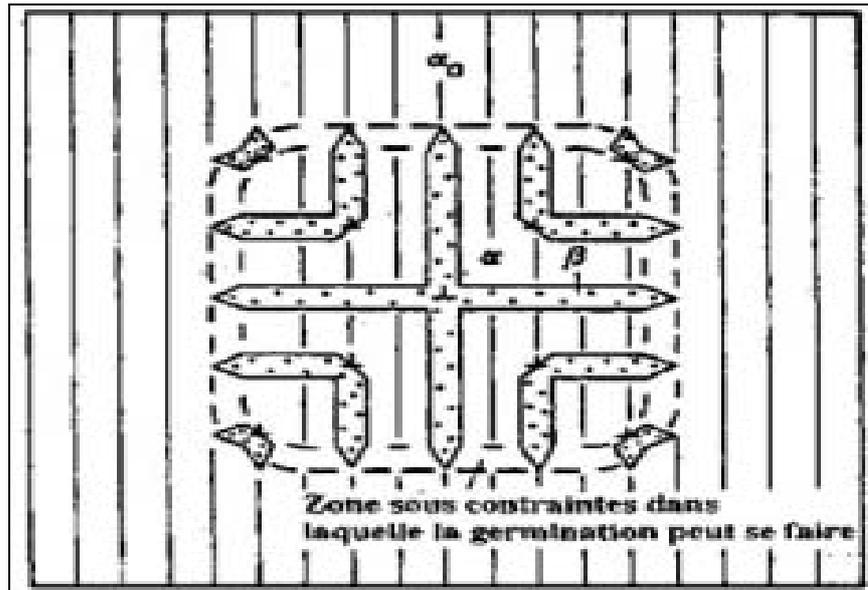


Figure II-4. Représentation schématique d'une réaction se produisant sur des dislocations [27].

V.3- PRÉCIPITATION AUX JOINTS D'INTERPHASES

La précipitation à partir des joints d'interphases a fait l'objet de nombreuses études théoriques. Le joint d'interphase, immobile peut fournir des sites favorables pour la germination des particules d'une nouvelle phase à basse température [28].

Manna et al. [29] ont étudié pour la première fois la possibilité de provoquer une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases dans les alliages à base de cuivre, comparable à celle se produisant aux joints de grains. Un alliage Cu-12% at. In a été sélectionné comme objet d'étude et modèle parce que, d'une part, des traitements thermiques appropriés peuvent produire deux types de joints d'interphases : péritectique (α/β) et eutectoïde (α/δ) ; d'autre part, beaucoup de travaux sur les mécanismes d'initiation et sur la cinétique de la précipitation discontinue dans les alliages Cu-In sont disponibles dans la littérature. Dans cet alliage, un traitement d'homogénéisation à 700°C pendant 14 jours suivi d'une trempe, mène à une structure biphasée constituée des phases α et β . Un recuit à 525°C conduit à une précipitation de la phase d'équilibre δ sous forme de structure de Widmanstätten dans la matrice α , et une transformation eutectoïde où β donne ($\alpha + \delta$), et ensuite ils ont montré qu'après un traitement d'homogénéisation à 700°C et un recuit à 525°C suivi d'une trempe, un vieillissement ultérieur à 410°C provoque une précipitation discontinue aux joints d'interphases du type eutectoïde / matrice

sursaturée. D'autre part, les joints d'interphases péritectiques sont apparemment incapables de provoquer la précipitation discontinue, à moins qu'une réaction eutectoïde suivie d'un grossissement des produits de cette réaction ne les transforment en joints similaires aux joints d'interphases de type précipités / matrice sursaturée.

Dans leur étude sur un alliage Cu-15% mass. In, Hamana et Boumerzoug [30] ont montré la possibilité d'obtenir la phase eutectoïde après fusion, si le traitement d'homogénéisation est insuffisant; un recuit ultérieur à 400°C peut conduire à une précipitation discontinue à partir des joints d'interphases eutectoïde/matrice, comparable à celle observée aux joints de grains.

VI- MECANISMES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE

VI.1- MECANISME DE GERMINATION

La germination s'opère de préférence sur les hétérogénéités de la phase mère qui abaissent l'enthalpie libre de formation du germe en réduisant soit l'énergie superficielle, soit l'énergie de déformation, soit les deux. Parmi l'ensemble des modèles qui ont été proposés, nous présenterons seulement les deux modèles de base: celui de Tu et Turnbull, et celui de Fournelle et Clark.

VI.1.1- Modèle de Tu et Turnbull

Dans leur étude sur les bicristaux d'un alliage Pb-Sn, Tu et Turnbull [31,32] ont supposé un mécanisme de germination de la phase β après une croissance importante, selon une orientation préférentielle correspondant à une énergie interfaciale minimale, et peut être déterminée par le plan de contact du grain 2. Les énergies spécifiques interfaciales de la phase β sont différentes dans les deux grains ($\sigma_2 < \sigma_1$), ce qui donne une force motrice qui va causer le mouvement du joint autour de la plaque β qui se retrouve dans le grain 2 pour réduire l'énergie d'interface. En parallèle, une seconde plaque β se forme comme la première puis une troisième plaque et ainsi de suite jusqu'à la formation d'une précipitation cellulaire. Tu et Turnbull proposèrent que le mouvement du précipité β induit le mouvement du joint de grain (Fig. II-5).

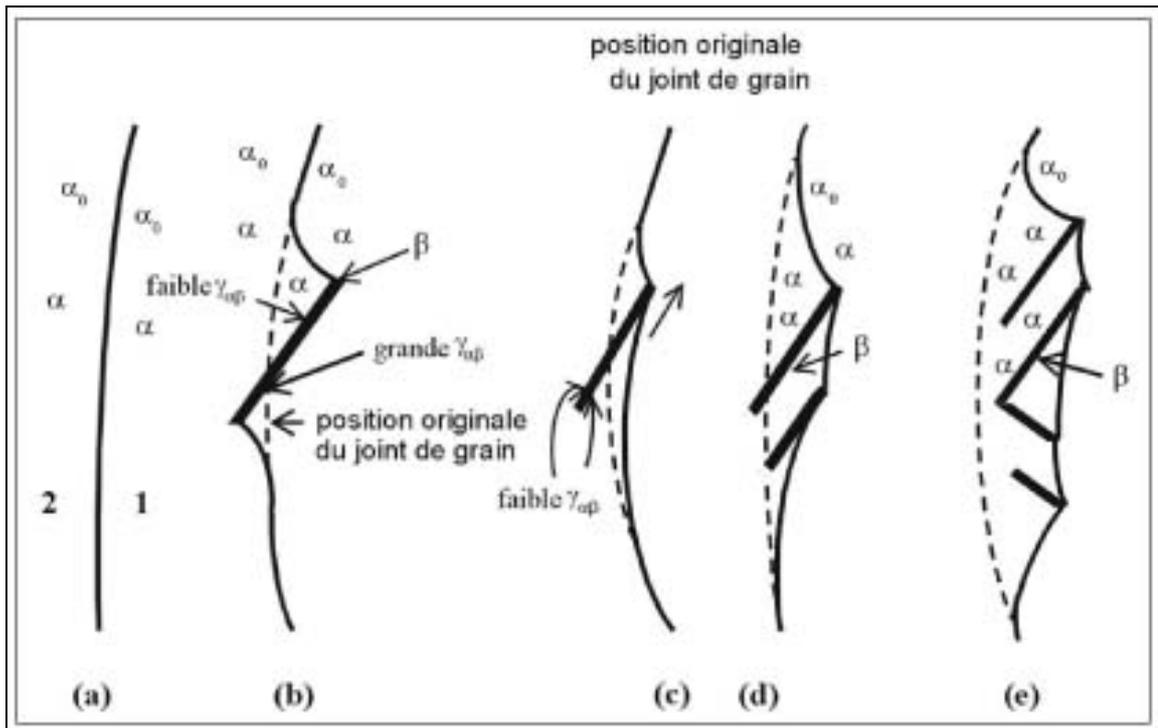


Figure II-5. Stades successifs de la précipitation d'une phase β par précipitation discontinue d'après le modèle de Tu et Turnbull [31, 32].

VI.1.2- Modèle de Fournelle et Clark

Fournelle et Clark [33] ont considéré que la migration du joint de grain due à sa courbure et au déséquilibre à l'arête du grain est la première étape du développement de la précipitation cellulaire.

Au cours du mouvement, le joint de grain appauvrit la surface derrière lui par l'absorption des atomes de soluté et forme un germe de la phase d'équilibre sur des même joint appelé «allotriomorphe». Les atomes de soluté diffusent le long de ce joint pour arriver aux germes et croissent parallèlement à la direction de déplacement du joint, derrière lequel une structure lamellaire prend forme. La figure II.6 montre l'allongement des allotriomorphes suivant la courbure du front de réaction. Les tensions de surface à la jonction α , β et α_0 sont supposées à l'équilibre et les angles de contact θ^{α_+} et θ^{α} entre l'interface α/α_0 et l'interface α/β sont égaux des deux côtés de la lamelle α (la même chose pour les autres angles de contact θ^{β_+} et θ^{β} .) (Fig. II-6).

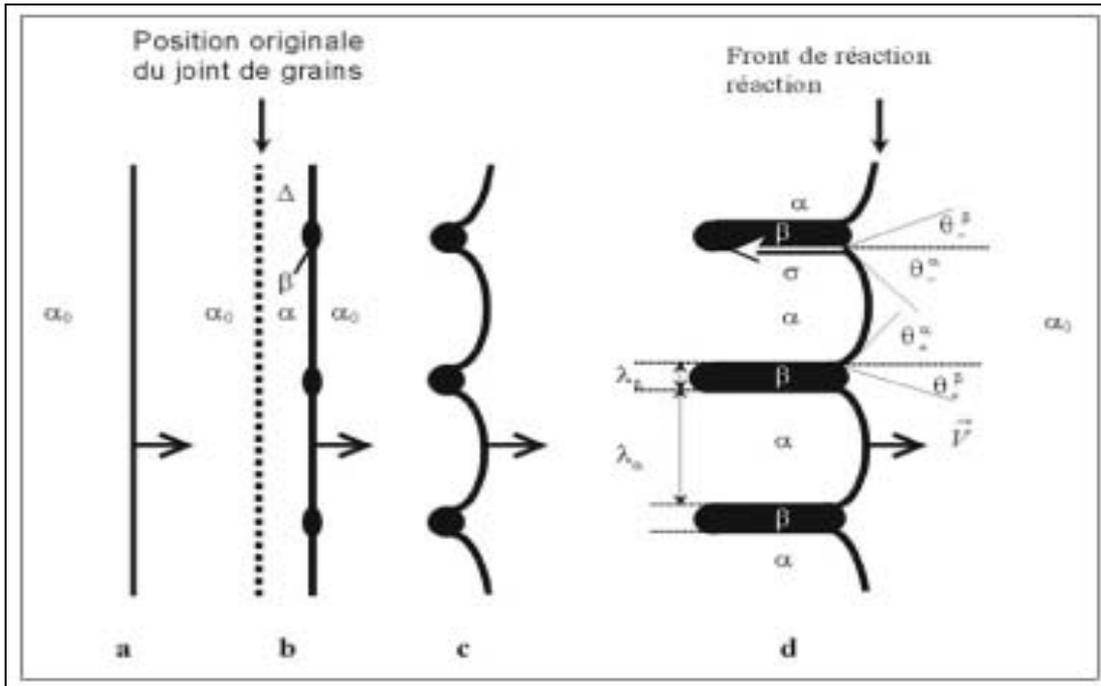


Figure II-6. Développement d'une précipitation cellulaire d'après Fournelle et Clark suivant les angles de contact et les tensions de surface [33].

VI.2- MECANISMES DE CROISSANCE

De nombreux auteurs ont contribué à l'élaboration de mécanismes de croissance au cours de la précipitation discontinue. Nous ne citerons que les principaux modèles.

VI.2.1- Modèle de Turnbull

Dans ses travaux, Turnbull [20, 34] a donné la première cinétique de croissance qui suppose que la réaction est gouvernée par le coefficient de diffusion interfaciale D_l le long du front de réaction. La vitesse de croissance est donnée par:

$$V = \frac{x_0 - x_m}{x_0} \frac{\lambda D_l}{l^2} \dots\dots\dots (2)$$

où : λ : l'épaisseur du front de réaction.
 x_m : la concentration moyenne des lamelles appauvries α .

VI.2.2- Modèle de Cahn

Cahn [26] fait un traitement détaillé de la cinétique de croissance de la précipitation discontinue. Ce modèle est basé sur l'équilibrage des masses des atomes du soluté affectés par la diffusion le long du front de réaction, en supposant

que ce dernier bouge avec une vitesse constante. Il trouve que cette vitesse est donnée par l'équation:

$$V = \frac{C}{\lambda_\alpha^2} S \delta \tilde{D}_b \dots \dots \dots (3)$$

où :

λ_α : l'épaisseur des lamelles α formées.

C : le paramètre de Cahn, qui est relié aux différentes compositions par l'expression :

$$\frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_e} = \frac{2}{\sqrt{C}} \tanh \frac{\sqrt{C}}{2} \dots \dots \dots (4)$$

x_1 : la composition moyenne en soluté des lamelles α .

VI.2.3- Modèle de Shapiro et Kirkaldy

Shapiro et Kirkaldy [35] supposent que la réaction de précipitation discontinue des lamelles α est identique à la transformation eutectoïde des deux points de vue morphologique et cinétique. Ils proposent un modèle dans lequel la réaction de type interfaciale est considérée comme une réaction monotectoïde contrôlée par la diffusion interfaciale. La relation de volume est donnée par l'expression suivante:

$$V = \frac{48V_m (K - 1) \lambda D_l}{q(0.5 - p)^2 l^3} \dots \dots \dots (5)$$

où

V_m : le volume molaire de la structure lamellaire précipitée,

p et q : des paramètres thermodynamiques s'appliquant au cas d'eutectoïdes symétriques et pouvant être utilisés dans le cas de la précipitation,

K : une constante donnée par l'équation suivante:

$$K = \frac{-l\Delta G_c}{2\sigma V_m} \dots \dots \dots (6)$$

Où :

σ : l'énergie interfaciale spécifique de l'interface α/β .

ΔG_c : la variation de l'énergie libre de Gibbs.

VII- LES EFFETS DE LA PRECIPITATION DISCONTINUE

Généralement, la précipitation discontinue a des effets négatifs sur les différentes propriétés des alliages binaires ; il est important de comprendre tous les mécanismes qui régissent cette réaction pour être en mesure éventuellement de l'éliminer.

VII.1- EFFET SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Le durcissement d'un alliage dépend essentiellement de la dimension et de la distribution des précipités. Aussi, la cohérence entre la phase mère et les précipités est responsable du durcissement d'un nombre important d'alliages [36]. Plusieurs travaux ont montré que les précipités obtenus à partir de la précipitation discontinue, détériorent les caractéristiques mécaniques de plusieurs alliages. Dans les alliages à base de cuivre, la dureté augmente par la décomposition spinodale, par germination homogène et cohérente des précipités, et est altérée lors de l'apparition de la précipitation discontinue dans les alliages Cu-Be, Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Sn, Cu-Ti et Cu-Ni-Mn [37].

VII.2- EFFET SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES

Des études faites sur les alliages Al-Ag ont montré que l'apparition de la précipitation discontinue correspond à une diminution de la supraconductivité de ces alliages. Cette dernière augmente les régions à énergie de surface positive, qui empêchent la formation des fines zones supraconductrices et normales qui sont caractéristiques d'une structure très désirée en supraconductivité [38].

VII.3- EFFET SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES

Les superalliages ont été caractérisés par une bonne résistance à la corrosion, mais cette caractéristique diminue juste au moment de la formation des lamelles discontinues $Cr_{23}C_6$, ce qui entraîne une attaque intergranulaire très rapide, suivie par une rupture catastrophique du matériau. Le même phénomène est observé dans l'alliage Ti-8Mo-8V-3Fe-3Al dont le responsable est la formation des particules α au niveau du joint de grain par le mécanisme de précipitation discontinue qui conduit à une corrosion sous tension [39].

CHAPITRE III

PRECIPITATION DISCONTINUE ET CORROSION DANS LES ALLIAGES Cu-Ag ET Cu-In

I- GENERALITES SUR LE CUIVRE ET SES ALLIAGES

I.1- INTRODUCTION

Le cuivre est l'un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs explique probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. L'éventualité du cuivre natif est cependant assez faible.

D'un point de vue économique, en 2004, la production mondiale de cuivre était de 16,015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37,3 %), les États-Unis (8 %), le Pérou (7,1 %) et l'Indonésie (5,7 %). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 tonnes/an.

La production mondiale de cuivre secondaire à partir du recyclage s'est élevée à 2 Mt en 2005, soit 13 % de la production totale de ce métal [40].

I.2- LES PROPRIETES DU CUIVRE

Le cuivre a des propriétés remarquables, extrêmement nombreuses. Celles-ci ne sont pas forcément exigées par l'utilisateur systématiquement en même temps. La grande majorité des applications du cuivre se réfère principalement à sa conductibilité électrique qui est 100 % IACS (International Annealed Copper Standard) (Seul l'argent a des performances légèrement meilleures sur ce point : environ 106 IACS), ses propriétés thermiques (chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz, par exemple) et sa résistance à la corrosion. Mais à ces propriétés de base, il faut souvent ajouter des propriétés mécaniques, d'aptitude à la mise en œuvre ou d'usinage, que le cuivre ne possède pas ou insuffisamment. On fait appel alors aux alliages de cuivre.

Partant des propriétés dominantes qui demeurent souvent les préoccupations principales, le prescripteur doit chercher ensuite dans le large éventail des additions possibles celle qui lui permettra, avec des caractéristiques mécaniques renforcées et une bonne aptitude à l'usinage, d'obtenir le meilleur compromis. Il est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent.

Tableau III-1. Les propriétés générales du cuivre.

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	métaux de transition
Masse volumique, Dureté (Mohs).	8920 kg/m ³ , 3
Oxyde	faiblement basique
Structure cristalline	Cubique face centrée
État ordinaire	solide
Température de fusion	1084 °C
Conductivité électrique	59.6 10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	401 W/ (m.K)
Coefficient de dilatation	1,7 mm/m pour 100 degrés

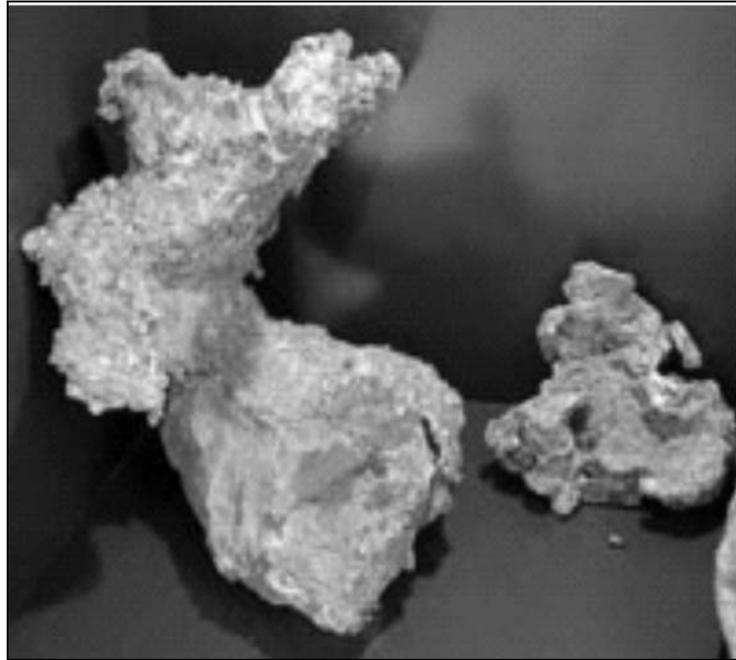


Figure III-1. Présentation du minerai de cuivre dans la nature [40].

I.3- RESISTANCE A LA CORROSION

Le cuivre est moins noble que le platine, l'or et l'argent ($E_{Ag^+/Ag} = +0.80V/ENH$), mais il l'est plus que l'indium ($E_{In^{3+}/In} = -0.34V/ENH$). Son affinité pour l'oxygène est faible à l'état solide.

L'oxydation du cuivre dans l'air produit une couche superficielle qui ralentit considérablement la cinétique d'oxydation sans toute fois l'arrêter totalement. Le cuivre ne peut réduire l'hydrogène de l'eau et ne se corrode donc en principe que dans des eaux aérées contenant de l'oxygène dissous ; cette corrosion produit une couche isolante qui protège ensuite le cuivre de toute attaque ultérieure. On constate alors que le cuivre a une bonne résistance à la corrosion.

Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par bon nombre de produits chimiques. Cette propriété confère au cuivre et ses alliages de nombreuses applications : tuyaux d'adduction d'eau, récipients et conteneurs, robinetterie ; les pompes et canalisations d'eau de mer sont exclusivement réalisées en alliages de cuivre. Les toitures en cuivre défient le temps : soumis aux intempéries, le cuivre prend dans un premier temps une couleur brun foncé, puis une patine vert - clair très adhérente (couche protectrice).

En milieu marin, on l'allie généralement à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression contre l'eau de mer. Les pompes et

canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m³ par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages cupro-aluminium ou en cupro-nickel.

I.4- LES ALLIAGES DE CUIVRE

Les alliages cuivreux regroupés sous cette désignation contiennent des éléments d'addition en faible quantité, c'est-à-dire aux environs de 2% maximum.

Ces éléments d'addition permettent d'améliorer les caractéristiques mécaniques du cuivre pur, sans pour autant altérer trop fortement ses propriétés fondamentales de conductibilité électrique et thermique, et de résistance à la corrosion.

Ainsi, l'addition d'un faible pourcentage d'argent améliore la tenue à chaud du cuivre pur. Le cuivre à l'argent trouve ainsi des applications pour des pièces qui doivent être utilisées dans des ambiances à température élevée (moteurs électriques, contacteurs par exemple).

L'aptitude à l'usinage, comparable à celle du laiton de décolletage, caractérise en premier lieu le cuivre au tellure. Cet alliage est utilisé pour la fabrication par usinage ou découpage rapide et précis de pièces qui nécessitent une bonne conductibilité électrique et thermique.

Une faible addition de chrome dans le cuivre est pratiquée lorsqu'une conductibilité électrique ou thermique élevée doit être associée à une résistance aux déformations, en particulier à chaud : électrodes de soudure par résistance, éléments de frein, panneaux de lingotières pour la coulée continue de l'acier.

Le cuivre au béryllium est l'alliage le plus performant, et peut atteindre des caractéristiques mécaniques analogues à celles de certains aciers, sur lesquels il présente en outre de nombreux avantages : limite d'élasticité élevée, meilleure résistance à la corrosion, excellente aptitude au moulage... Les applications de cet alliage remarquable sont très nombreuses : contacts, ressorts, pièces complexes, diaphragmes... [41].

Il existe de nombreux autres alliages cuivreux dans cette catégorie des cuivres faiblement alliés : cuivre à l'étain, cuivre au zirconium, cuivre au fer, cuivre au soufre, cuivre au plomb, cuivre au cadmium, cuivre au manganèse, etc...

Les technologies de pointe, et en particulier l'électronique, connaissent un foisonnement de découvertes dans ce domaine, et on peut dire que c'est presque

quotidiennement que sont déposés dans le monde des brevets pour des nouveaux alliages de ce type.

II- CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-Ag

II.1- DOMAINES D'APPLICATION

Les alliages du système Cu-Ag sont utilisés dans les tubes magnétiques, qui sont caractérisés par une haute résistance mécanique, une conductivité électrique élevée et une ductilité suffisante [42].

II.2- DESCRIPTION DU DIAGRAMME DE PHASES

La connaissance des diagrammes est un outil de base pour le métallurgiste et le métallographe. Les diagrammes de phase renseignent sur :

- Les types de transformations qui doivent se produire pendant la solidification et le refroidissement du solide (ou inversement au chauffage);
- Les températures de début et de fin de transformation;
- La nature des phases en présence;
- La composition de ces phases à l'équilibre;
- La proportion des phases présentes à une température donnée (règle des segments inverses appliquée aux concentrations exprimées en % massique).

Les diagrammes binaires ne peuvent comporter que des domaines étendus (surface) à une ou deux phases. La coexistence de trois phases n'est possible que lors d'une réaction de type eutectique, péritectique, eutectoïde ou péritectoïde [43].

La figure III-2 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-Ag, les points de fusion de Cu et Ag sont respectivement égaux à : 1084 ° C et 970°C. Les phases d'équilibre du système sont :

1. le liquide L;
2. la solution solide de structure CFC, le Cu ou β avec une limite de solubilité maximale de 8 % mass. Ag ;
3. une solution solide de structure CFC de Ag ou solution α , avec une solubilité maximale de 91.2 % mass. Ag ;
4. la solution solide ($\alpha + \beta$) de type eutectique;

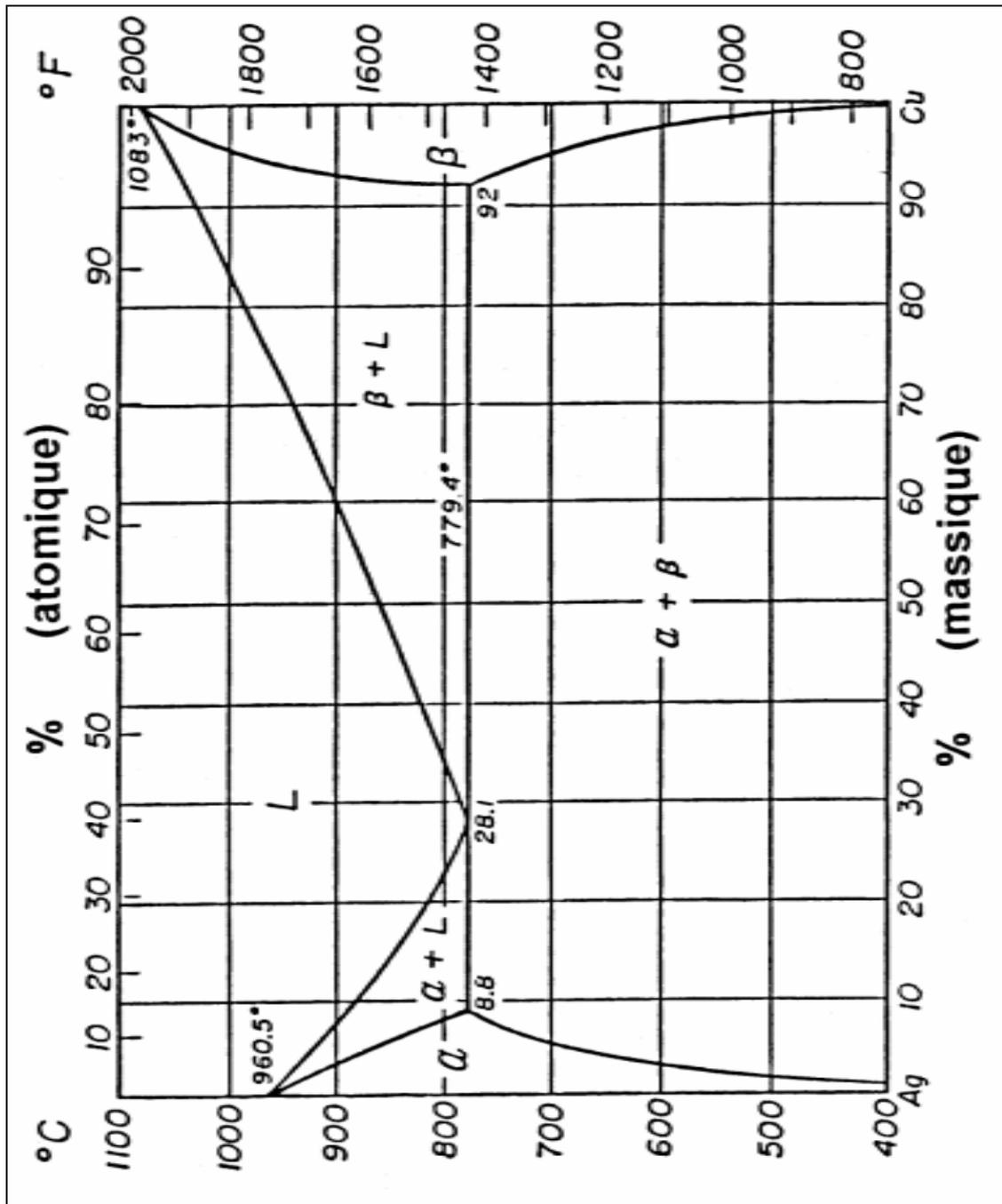


Figure III-2. Diagramme d'équilibre de l'alliage Cu-Ag [44].

III.3- TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME CU-AG

Les alliages à faible teneur en argent ont surtout été étudiés du point de vue mécanisme de vieillissement et une précipitation discontinue a été mise en évidence. La résistance à la traction diminue alors que les valeurs de la dureté et de la limite élastique passent par des maxima pour des durées de vieillissement différentes [45].

Wirth et Gleiter (1981) [46] dans leurs travaux sur l'alliage Cu-5 % mass. Ag, ont observé que la précipitation discontinue ne se produit que sur les joints statiques.

Ceci peut être compris si on suppose que les joints de grains statiques ne deviennent des fronts de réaction discontinue que s'ils subissent une transition structurale :

Structure du joint de grain → front de réaction, qui est une structure à grande mobilité.

Gust *et al.* (1986) [47] ont étudié au cours de la précipitation discontinue dans un bicristal de Cu-3.8 % at. Ag, la diffusion le long d'un joint de grain quelconque en cours de migration. Ils ont effectué des mesures dans un large intervalle de températures et ont trouvé que la vitesse du front de réaction varie entre $1,8 \cdot 10^{-10}$ et $2,7 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Choutri (1989) [48] a montré que dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag deux cellules voisines peuvent se développer soit dans le même grain (c'est à dire dans la même direction), soit de façon alternée (l'une dans la direction du premier grain et l'autre dans celle du grain adjacent).

Boumerzoug (1998) [49] a suivi l'évolution microstructurale d'une plage dans l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag homogénéisé 4 h à 620°C, trempé et vieilli à 300°C ; il a constaté que le développement des cellules de précipités peut se faire selon le mécanisme « S ». Il constate d'autre part, l'apparition d'une nouvelle cellule à partir de la position originale du joint de grain qui était déjà le siège d'une précipitation cellulaire primaire. Enfin, il confirme que la précipitation discontinue peut se produire sur les joints de grains, à l'intérieur et sur les joints de macle.

Lin *et al.* (2006) [42] ont étudié l'effet du traitement de vieillissement sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Cu - Ag. Ils ont constaté que la réaction de la précipitation discontinue se produit dans les grand angles des joints de grains des dendrites de cuivre; par contre, la réaction continue apparaît sur les bras des dendrites. Pendant le traitement de vieillissement, la réaction de la précipitation discontinue est dominante dans l'alliage Cu-6 % mass. Ag, alors que c'est la réaction continue qui l'est dans le Cu-24 % mass. Ag. Par contre, dans l'alliage Cu-12% mass. Ag, la précipitation continue dans les dendrites de cuivre coexiste avec la précipitation discontinue.

Dans les alliages à faibles teneurs en argent, la réaction de précipitation durant le traitement de vieillissement a un avantage: le durcissement est plus significatif.

Ayadi (2006) [45] a étudié l'effet de la vitesse de chauffage sur les transformations anisothermes (précipitation discontinue) dans les alliages Cu-7% mass. Ag et a montré qu'il y a déplacement des effets vers les hautes températures et aussi que leurs intensités augmentent en raison de l'augmentation de la phase précipitée (Fig. III-3 et III-4).

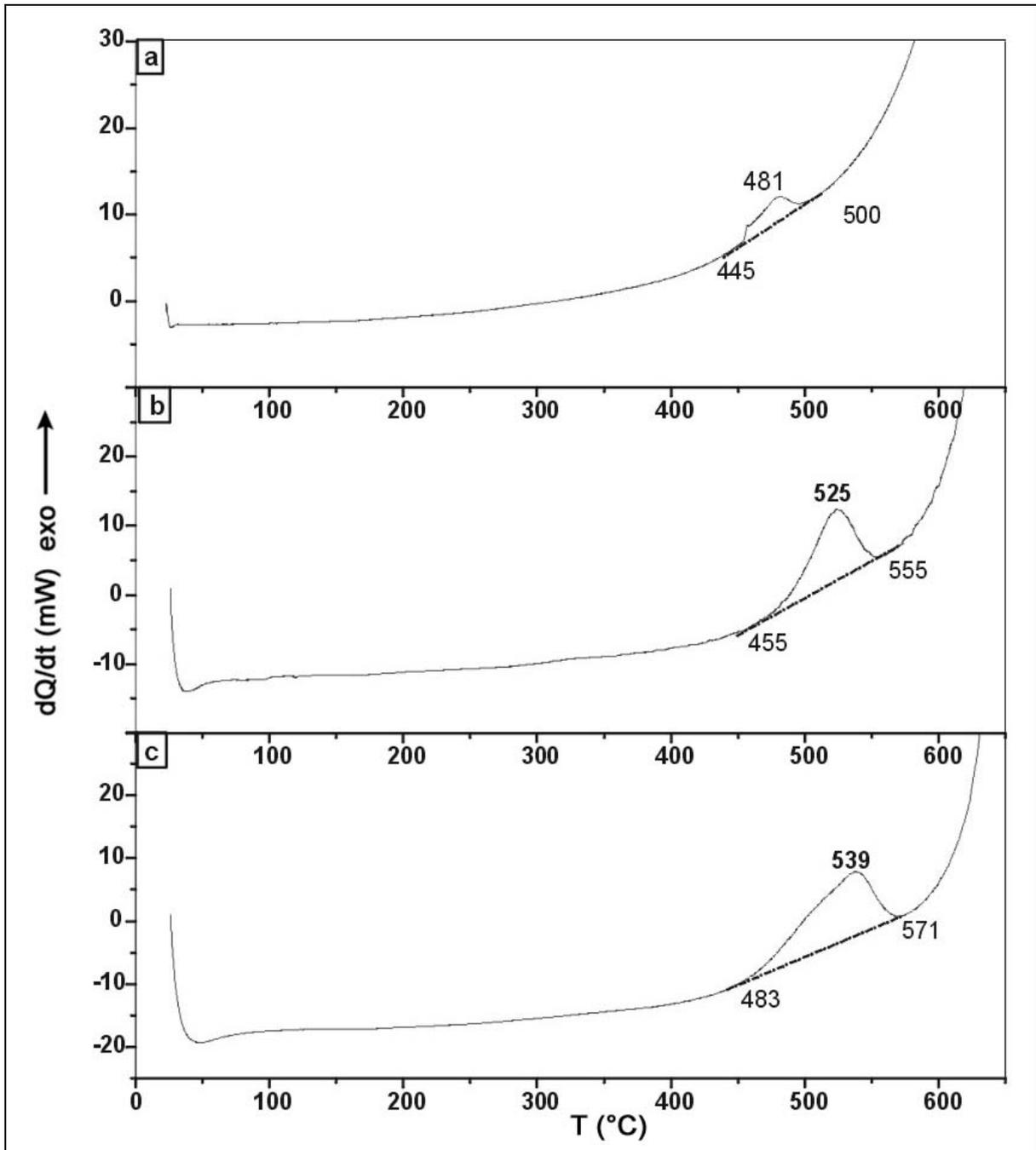


Figure III-3. Courbes DSC obtenues au cours du chauffage de l'alliage Cu-7% mass. Ag homogénéisé 17 h à 750 °C et trempé : (a) $V_{ch} = 1$ °C/min, (b) $V_{ch} = 5$ °C/min et (c) $V_{ch} = 8$ °C/min [45].

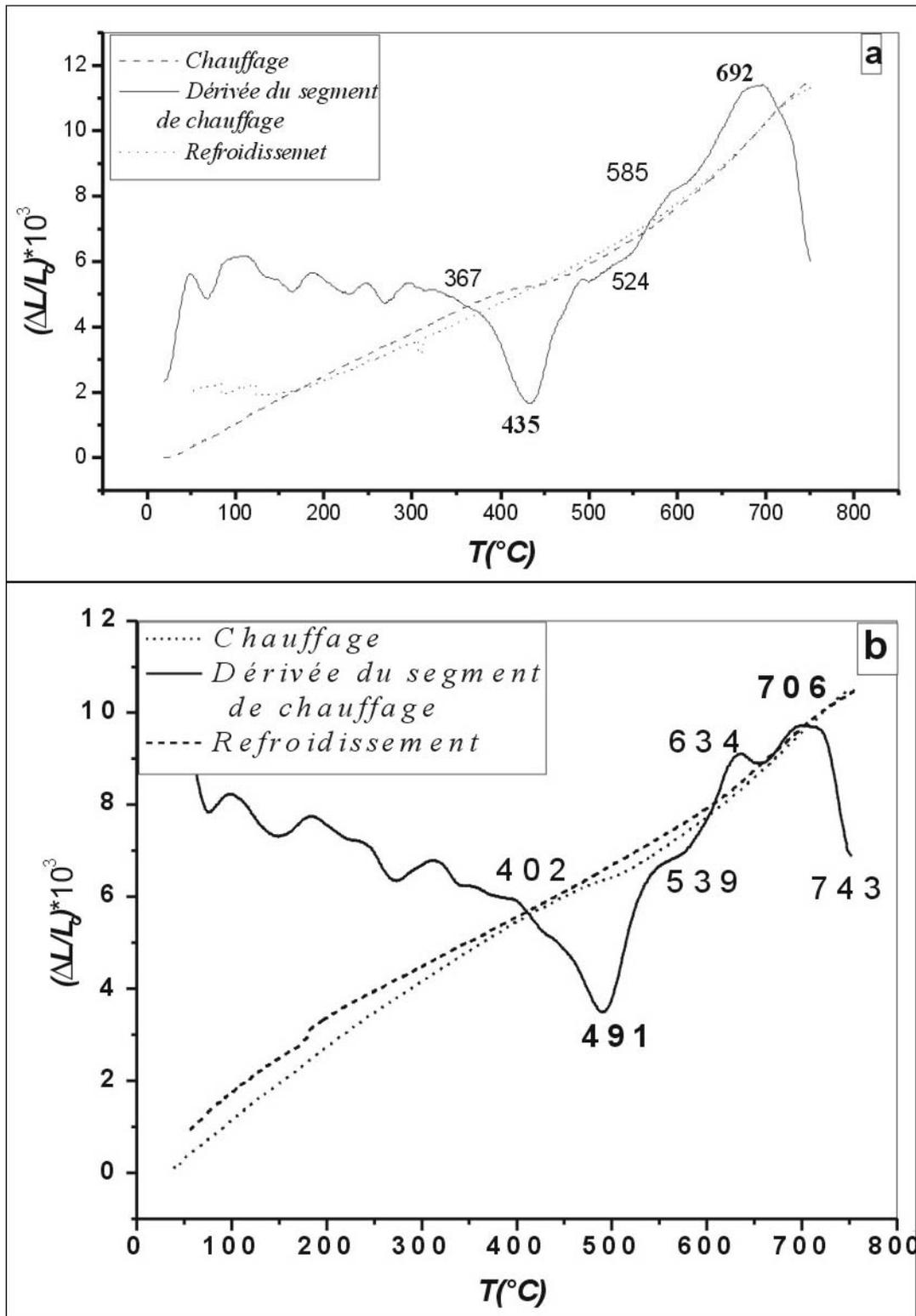


Figure III-4. Courbes dilatométriques $\Delta L/L_0 = f(T)$ du cycle complet et la dérivée du segment de chauffage d'un échantillon Cu-7% mass. Ag homogénéisé et trempé à l'eau : (a) $v_{ch} = 1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ et (b) $v_{ch} = 2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ [45].

III- CAS DES ALLIAGES DU SYSTEME Cu-In

III.1- DOMAINES D'APPLICATION

Le système Cu-In a été utilisé dans les films métalliques qui sont fréquemment utilisés comme précurseurs pour les appareils photovoltaïques basés sur les absorbeurs de lumière CuInSe_2 et CuInS_2 [50].

III.2- DESCRIPTION DU DIAGRAMME DE PHASES

La figure III-5 représente le diagramme d'équilibre du système Cu-In. Les points de fusion de Cu et In sont respectivement égaux à : 1084 °C et 156 °C, et les phases d'équilibre du système sont :

1. le liquide L;
2. la solution solide finale de structure CFC, le Cu ou α avec une limite de solubilité maximale de 10,90 % at. In ;
3. une solution solide tétragonale de In, avec une solubilité du Cu dans In très faible ou nulle ;
4. la phase β de type A_2 , avec un intervalle d'homogénéisation entre 18,05 et 24,50 % at. In ;
5. la phase γ similaire à celle du laiton, présente dans la solution solide contenant entre 27,70 et 31,30 % at. In ;
6. la phase δ (Cu_7In_3) de structure triclinique, entre les compositions 28,90 et 30,60 % at. In ;
7. plusieurs phases intermédiaires dont les compositions s'étendent entre ~34 et ~38% at. In ;
8. la phase ξ , de structure inconnue, se produisant à 40,60 % at. In et dans un intervalle très étroit ;
9. la phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ de structure monoclinique se produisant à la concentration ~45 % at. In.

Cu-In Copper-Indium

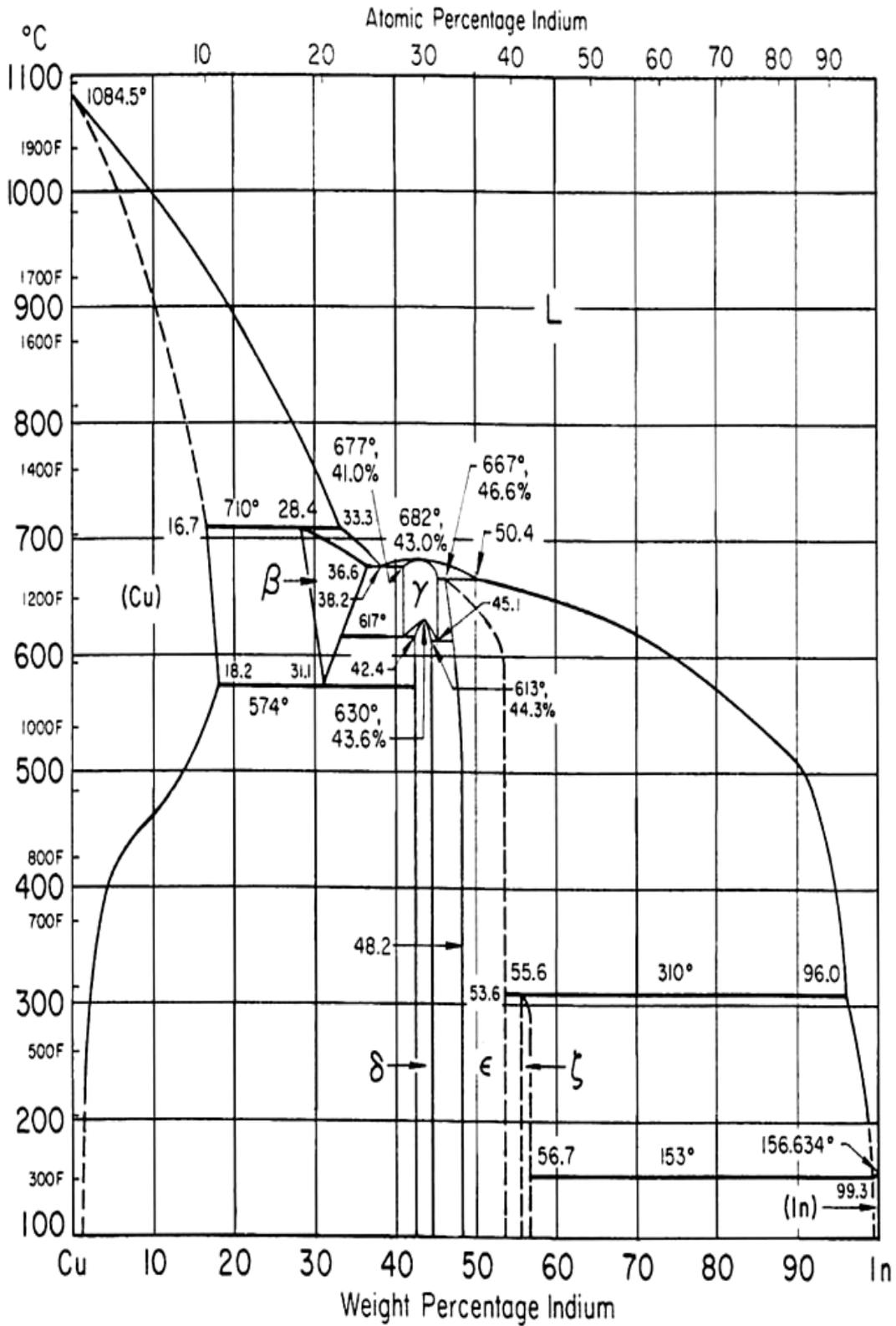


Figure III-5. Diagramme d'équilibre de l'alliage Cu-In [51].

III.3- LES TRAVAUX REALISES SUR LE SYSTEME Cu-In

À partir des années soixante, la précipitation discontinue dans le système d'alliages Cu-In a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [45].

Hansen et Anderko (1958) [52] ont montré que la phase δ (Cu_9In_4) est précipitée à partir de la phase sursaturée α par les deux modes continue et discontinue ; en générale, la précipitation discontinue intervient à basse température et la probabilité de changement du mécanisme discontinu en mécanisme continu augmente avec l'augmentation de la température.

Bohm (1959) [53] a étudié la cinétique de croissance des précipités cellulaires et trouvé que le déplacement de front de réaction de la cellule est contrôlé par le mécanisme de la diffusion des atomes de soluté qui traverse ce front.

En 1961, il constate un autre résultat [21] en mettant en évidence l'influence du pourcentage d'indium sur la distance interlamellaire à différentes températures de vieillissement ; il a aussi trouvé que l'influence de déformation sur les alliages Cu-In augmente la vitesse de croissance des cellules au début de la réaction de décomposition mais la précipitation cellulaire est bloquée avant que tous les joints des grains ne soient concernés. La précipitation cellulaire est freinée pour une déformation de 50 %.

Shapiro et Kirkadly (1968) [54] ont observé par microscopie électronique à transmission que :

- les lamelles α ont une orientation identique à celle de la phase sursaturée du grain à partir duquel elles croissent,
- l'existence des macles α_0 à l'intérieur des lamelles α ,
- la forte densité de dislocations à proximité du joint de grain original.

Fournelle et Clark (1972) [55] trouvèrent les séquences d'initiation de la précipitation cellulaire dans les alliages Cu-In (figure II-6); à partir de là, ils formulèrent un modèle d'initiation de la précipitation cellulaire. Une faible courbure du joint produit la force motrice de migration initiale ; dans ces endroits du joint de grain, les «alotriomorphes» se forment à la suite de l'accumulation des atomes d'indium.

Gupta (1986) [56] remarqua aussi dans une autre étude que la dissolution des précipités cellulaires dans le système Cu-In s'effectue d'une façon discontinue.

Gupta et Prasad (1987) [57] trouvèrent que la technique des cycles thermiques appliqués sur ces alliages provoque un affinement des grains et une accélération de la cinétique de la précipitation cellulaire.

Dans leur étude sur l'alliage Cu-15 % mass. In, Hamana et Halimi (1985) [58] ont montré qu'à la fin de la réaction de précipitation discontinue, quand les lamelles occupent toute la matrice et la raie de diffraction X de la phase sursaturée disparaît, on n'atteint pas encore l'équilibre thermodynamique. En effet, un recuit prolongé provoque le grossissement des lamelles, suivi de leur sphéroïdisation. Cette dernière est stimulée par une diminution de l'énergie interne du système.

Gust *et al.* (1980) [59] trouvent qu'au cours de la précipitation cellulaire dans Cu-In la diffusion du soluté à travers un joint de grain stationnaire est du même ordre de grandeur pour un joint relativement lent.

Boumerzoug (1992) [60] a observé dans l'alliage Cu-15 % mass. In un affinement des grains considérable après la fin du processus de dissolution. Un seul cycle est suffisant pour avoir cet effet. Il a aussi proposé un mécanisme pour la sphéroïdisation des lamelles (affinement des lamelles) de la deuxième réaction discontinue conformément à l'évolution microstructurale du matériau étudié.

Hamana *et al.* (1993) [61] ont étudié la similarité entre la précipitation continue et discontinue. Ils ont trouvé, après un vieillissement prolongé à 400 °C d'un alliage Cu-15 % mass. In, une coalescence des lamelles précipitées suivie d'une sphéroïdisation de ces lamelles. Ultérieurement, ces mêmes auteurs (1994) [62] ont proposé un modèle de sphéroïdisation des lamelles précipitées dans Cu-15 % mass. In et montré que le mode de la dissolution est discontinu à 620 °C. Ils ont aussi proposé (2001) [63] un nouveau modèle de coalescence des précipités cellulaires.

Saheb *et al.* (1995) [64], utilisant la microscopie optique et électronique à transmission, ont montré la possibilité d'une précipitation cellulaire à l'intérieur des grains, c'est à dire à partir des dislocations.

Boumerzoug (1998) [49] a essayé d'apporter plus d'informations et d'éclaircissements sur la réaction de précipitation discontinue, de mieux comprendre certains phénomènes et de donner des explications aux mécanismes contrôlant les différentes étapes de cette réaction et de la réaction de dissolution des phases précipitées dans plusieurs alliages à base de cuivre. Il a affirmé, pour l'alliage Cu-15% mass. In, que la précipitation se fait par un mécanisme discontinu et que divers sites de précipitation discontinue sont observés : le joint de macle et l'intérieur du grain (précipitation intragranulaire sur les dislocations).

Gust *et al.* (1999) [65] ont étudié la cinétique de transformation eutectique dans le système Cu-In par la calorimétrie différentielle et conclurent qu'à partir de l'analyse de la cinétique de croissance isotherme, la transformation eutectique est un processus gouverné par la diffusion des joints de grains de l'interphase avec une énergie d'activation s'étendant entre 125 et 131 KJ/mole dans le cas d'alliage Cu-20.15 % at. In.

Boufenghour (2001) [16] a étudié l'effet de l'addition de bismuth sur la précipitation discontinue de l'alliage Cu -%15 mass. In et confirmé que leur addition influe sur la cinétique de précipitation discontinue au cours des vieillissements isothermes et anisothermes.

Enfin, Boumaza (2005) [37] a confirmé les résultats obtenus par Hume-Rothery sur la structure cristalline de la phase δ (Cu_7In_3) qui est tétragonale avec une légère différence ($c/a = 1.6$).

IV- ASPECTS DE LA CORROSION

Les études du point de vue de la corrosion de ces deux alliages s'avèrent être relativement réduites. Signalons toutefois que l'indium, classé parmi les éléments rares, est résistant à la corrosion atmosphérique, a un potentiel standard $E_o(\text{In}^{3+}/\text{In})$ égal à $-0.34\text{V}/\text{ENH}$ et ressemble chimiquement à l'aluminium. Il ne réagit ni avec l'air, ni avec l'eau, mais avec les acides.

Fawzi *et al.* (2001) [66] ont réalisé l'étude en voltamétrie cyclique, et potentiodynamique du comportement électrochimique de l'alliage Cu-20 % mass. Ag dans une solution NaOH (0.1M), et montre l'existence de six pics anodiques correspondant à la dissolution de l'alliage: Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , AgO^- , Ag_2O , et AgO qui accompagnent six pics cathodiques correspondant à la réduction des oxydes résultants et confirmé l'apparition ces oxydes par diffraction des rayons X (Fig. III.6 à III.9). Ils constatent que les alliages Cu-Ag se caractérisent par une très bonne résistance à la corrosion par rapport au cuivre pur et à l'argent pur de par la formation d'un film d'oxyde protecteur.

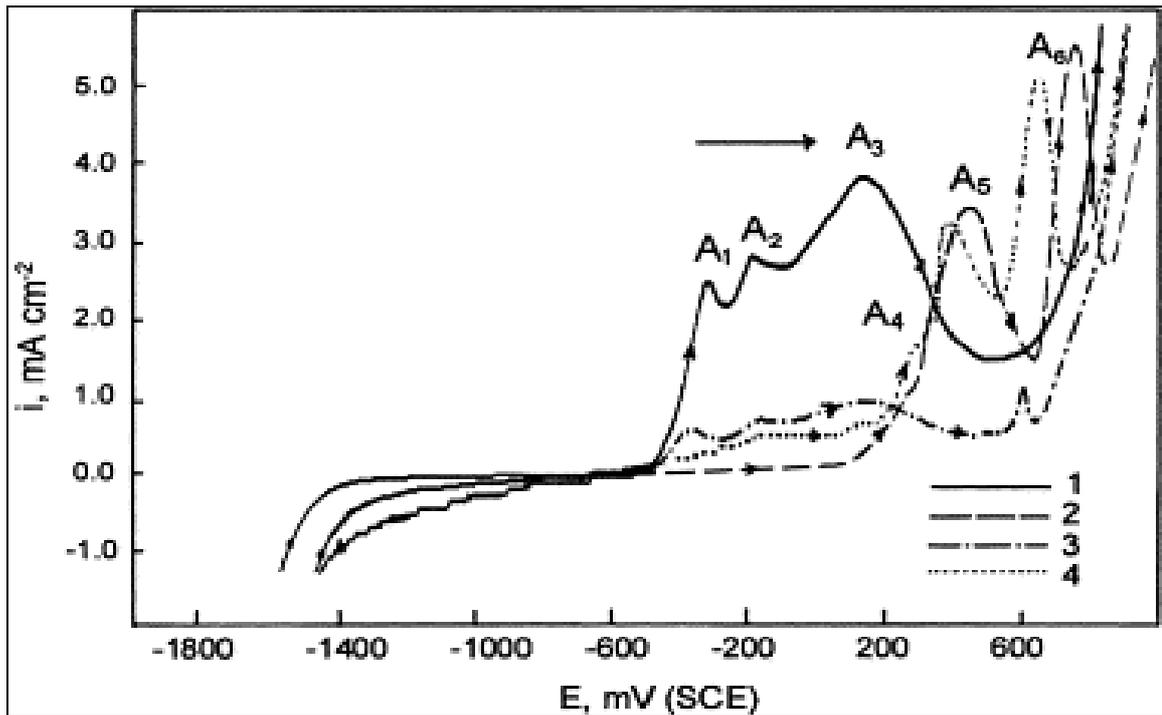


Figure III-6. Polarisation potentiodynamique de: (1) Cu, (2) Ag, (3) Cu-20 % Ag, (4) Cu-40%. Ag, immergé dans une solution 0.1 M NaOH à 25 °C avec une vitesse de balayage de 50 mV/s [66].

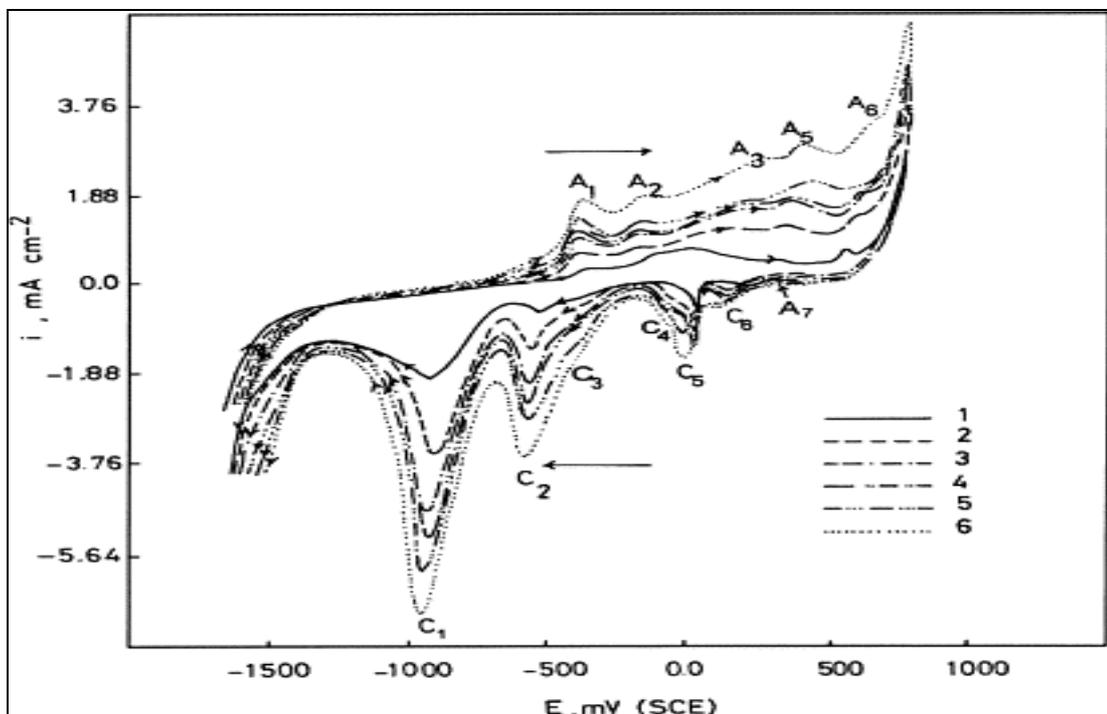


Figure III-7. Voltammogrammes cycliques de l'alliage Cu-20% Ag dans une solution 0.1 M NaOH à 25 °C avec différentes vitesses de balayage : (1) 10 , (2) 50, (3) 75 , (4) 100, (5) 150 et (6) 175 mV/s[66].

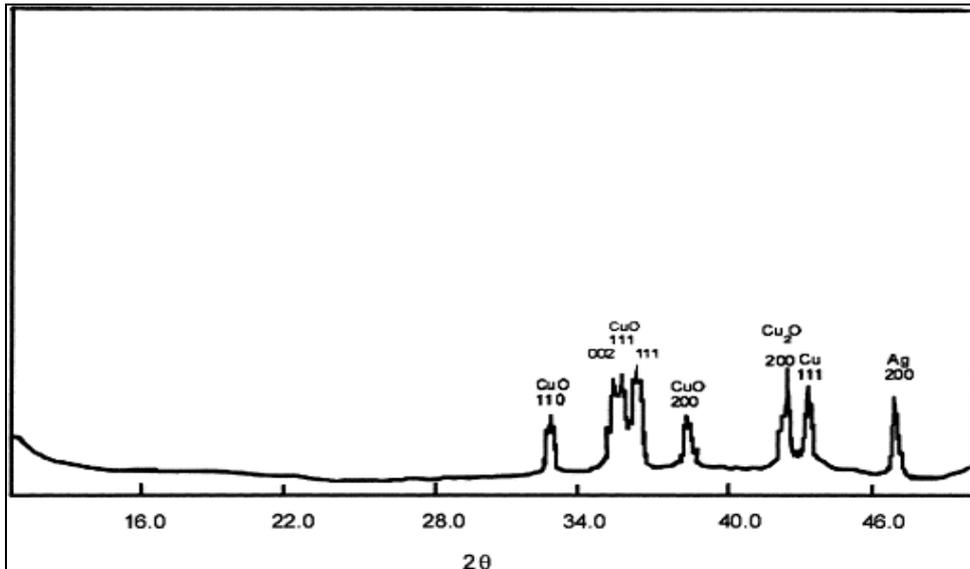


Figure III-8. Spectre DRX de l'alliage Cu-20 % Ag polarisé à 350 mV, immergé dans une solution 0.1M NaOH avec une vitesse de balayage 50 mV/s [66].

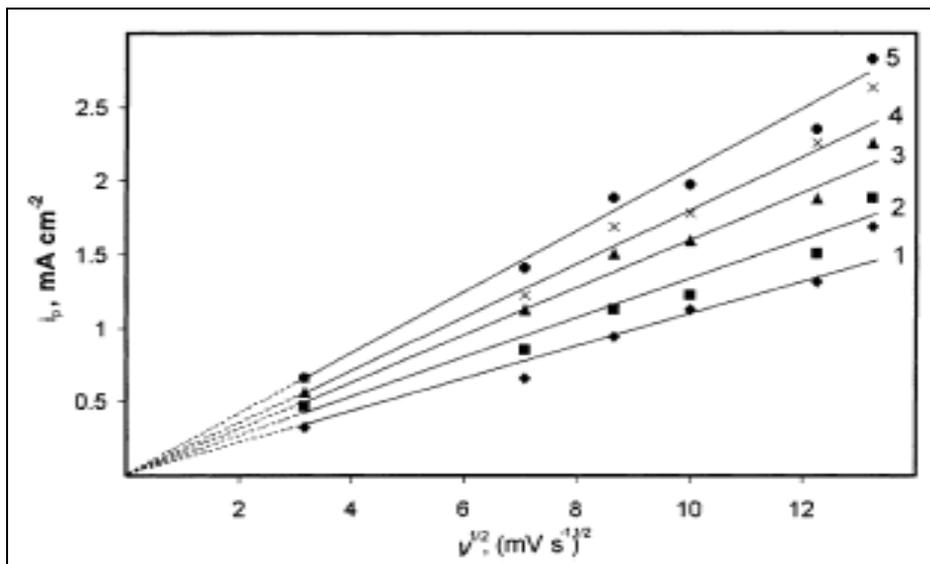


Figure III-9. Densité de courant J_p des pics anodiques de l'alliage Cu-20% Ag dans une solution 0.1 M NaOH à 25 °C : (1) A₁, (2) A₂, (3) A₃, (4) A₄, (5) A₆ [66].

Chmielove *et al.* (en 2002) [67] ont étudié par diffraction des rayons X le produit de corrosion du cuivre pur après immersion dans différents milieux : 23.4 mass. % NaCl, 2.6 mass. % NaCl+2.6 mass. % MgCl, 20.6 mass. % NaCl +2.6 mass. % KCl (Fig. III-10). Il constate que les produits de corrosion dépendent de la nature de la solution:

1. dans NaCl : Cu₂O, Cu (OH)₃Cl, CuCl₂.
2. dans NaCl/MgCl Cu (OH)₃Cl, CuCl₂, Cu₂O.
3. dans NaCl/KCl : Cu (OH)₃Cl, CuCl₂, Cu₂O.

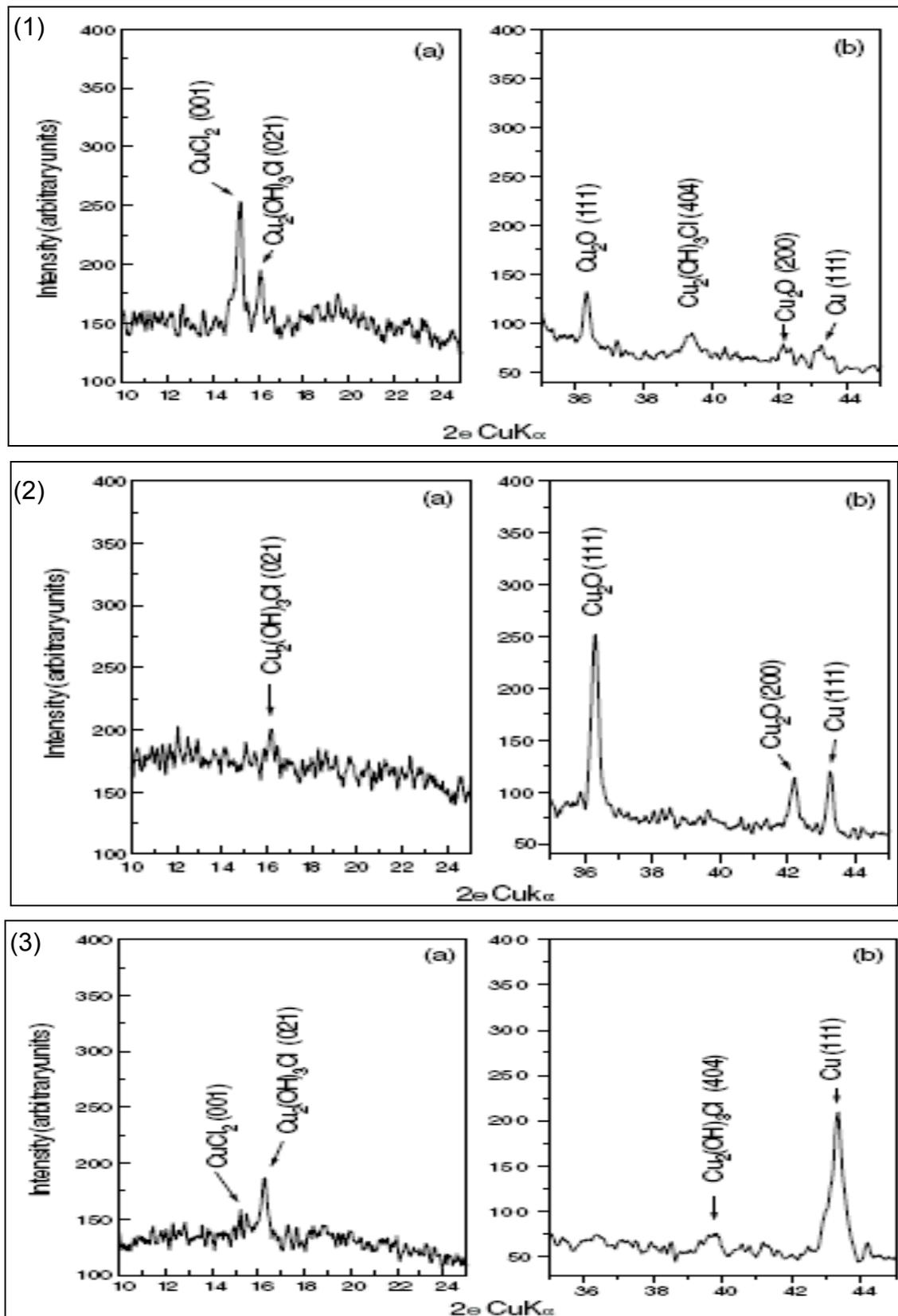


Figure. III-10. Spectres DRX du cuivre immergé dans une solution : (1) NaCl, (2) NaCl / MgCl, (3) NaCl / KCl, (a) 2θ 10° à 25° , (b) 2θ 35° à 45° [67].

Ayman (2005) [68] a étudié le rôle de Cl^- sur la passivité des alliages Cu –20% mass. Ag dans une solution Na_2CO_3 (0.1M). Il a confirmé à partir des courbes de polarisation linéaire et courant-temps, ainsi que par microscopie SEM que :

- il existe deux domaines de potentiel : le premier est anodique avec formation de Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO ; le second est cathodique correspondant à la formation de AgO^- , Ag_2O , Ag_2CO_3 , Ag_2O_2 qui forme une couche protectrice. La localisation des deux domaines dépend de la concentration de Cl^- qui produit un décalage vers les valeurs positives lorsque la concentration des ions de Cl^- augmente.
- La microscopie SEM confirme que le risque de corrosion par piqûres augmente avec l'élévation de la concentration des ions Cl^- dans la solution.
- Les courbes potentiostatiques et courant-temps montrent que le temps d'incubation des piqûres diminue avec l'augmentation des concentrations des ions Cl^- .

Sherif *et al.* (2006) [69] ont étudié l'effet de l'inhibiteur (5-(Phenyl)-4H-1, 2,4-triazole-3-thiol) sur la corrosion du cuivre par une solution NaCl (3.5%) au moyen de la polarisation potentiodynamique et potentiostatique, des courbes courant/temps, des mesures de perte de poids et de pH et par spectroscopie infrarouge. Ils montrent que:

- les essais potentiodynamiques confirment la présence des molécules PTAT dans la solution qui diminuent la densité de courant anodique, cathodique et de la corrosion.
- les essais potentiostatiques à 300 mV montrent que l'existence de PTAT dans la solution influe sur le courant, qui diminue avec le temps d'immersion, et se traduit par l'adsorption des molécules du PTAT par surface du matériau.
- La diminution de perte de poids et de pH par la présence des molécules de PTAT.

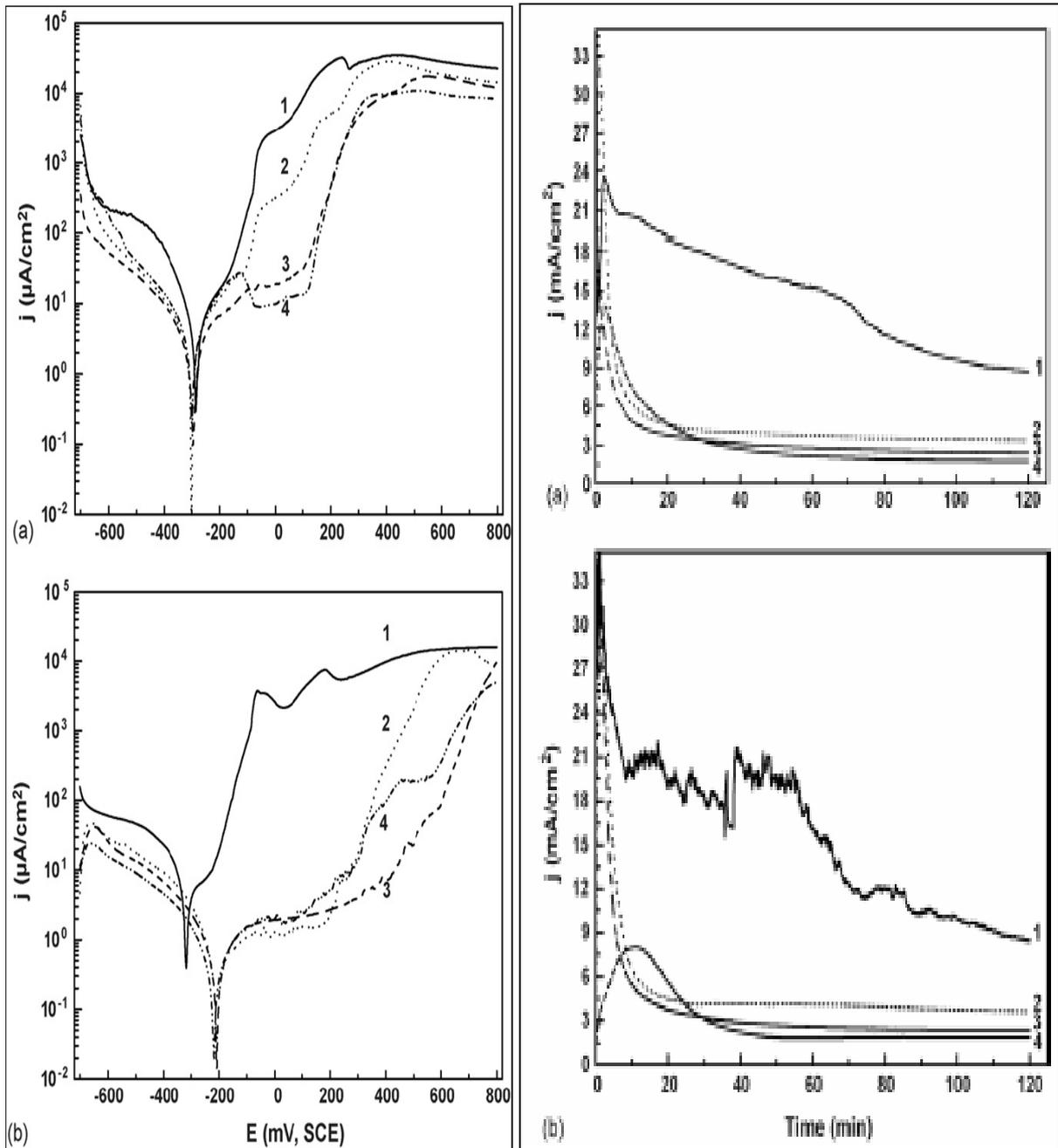


Figure III-11. Essais potentiodynamiques sur du cuivre pur : (a) après 0, (b) 100h, (1) immergé dans une solution 3.5% NaCl agité, (2) 500, (3)1000, (4) 1500 ppm PTAT [69].

La même année, Sherif *et al.* [70] ont étudié l'effet de l'addition de ATD (2-amino-5-(ethylthio)-1, 3,4-thiadiazole) sur la corrosion du cuivre dans un milieu marin (3 %NaCl). Ils ont constaté des résultats similaires au premier inhibiteur PTAT. L'analyse par DRX confirme la présence de cupro-chlorures CuCl_2 et oxydchlorures à

cause de l'adsorption de ATD à la surface du cuivre. L'ATD est un bon inhibiteur car il conduit à la formation de produits de corrosion protecteurs.

En 2007, Sherif *et al.* [71.72] ont utilisé un autre inhibiteur de corrosion (3-amino-1, 2, 4-triazole) sur le même matériau dans une solution NaCl (3.5%) puis une solution HCl (0.5M). Les mesures électrochimiques (fig. III.12 et 13) indiquent que la présence de PTAT et l'élévation de la concentration de l'inhibiteur diminuent la vitesse de corrosion (diminution de densité de courant cathodique, anodique, et de corrosion J_{corr}).

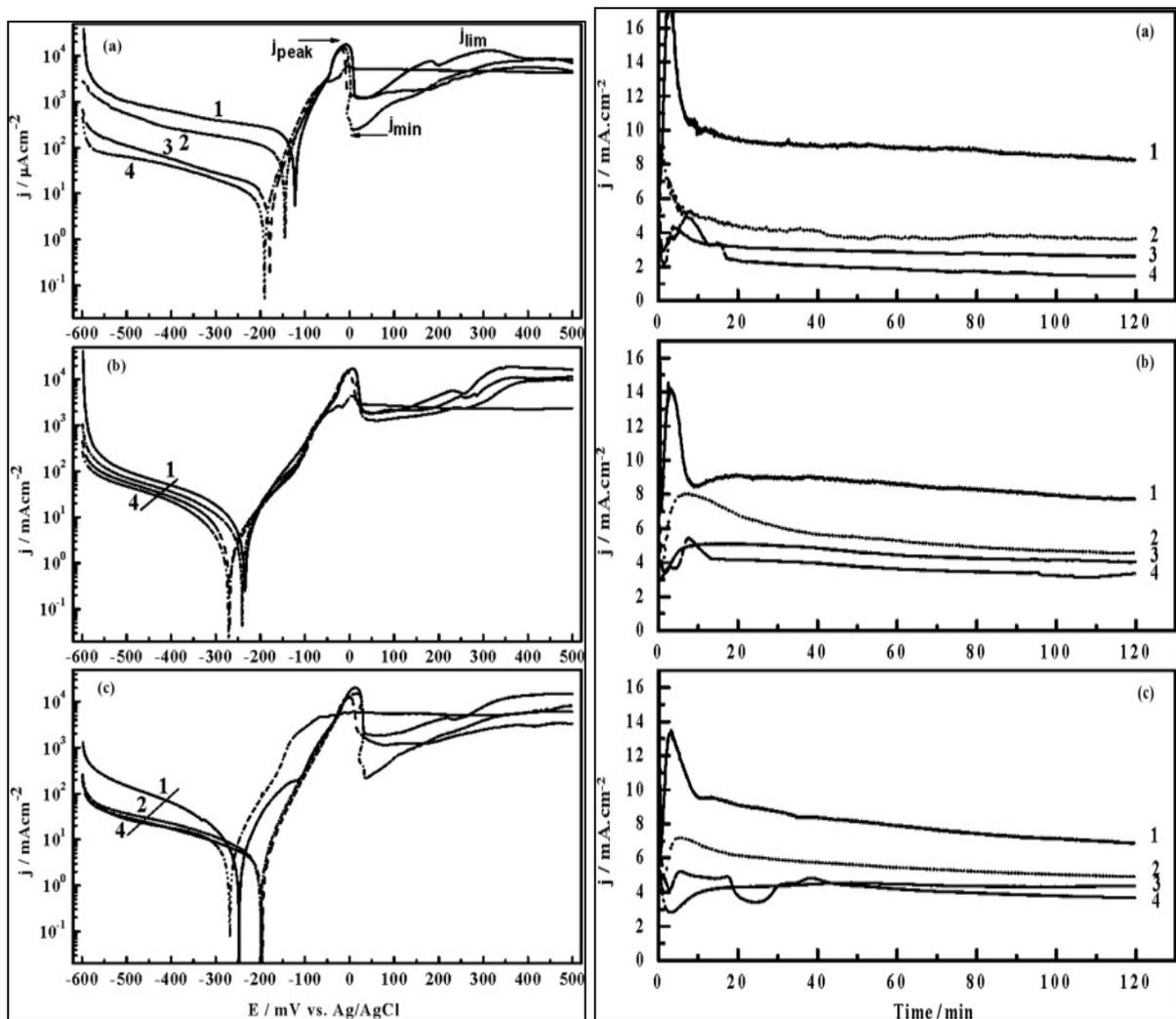


Figure III-12. Essais potentiodynamique et chronoampérométrie (à 300 mV) sur du cuivre : (a) après 0h, (b) 24h, (c) 48h, (1) immergé dans une solution 0.5 M HCl, (2) 0.5, (3)1 et (4) 5 mM de PTAT [72].

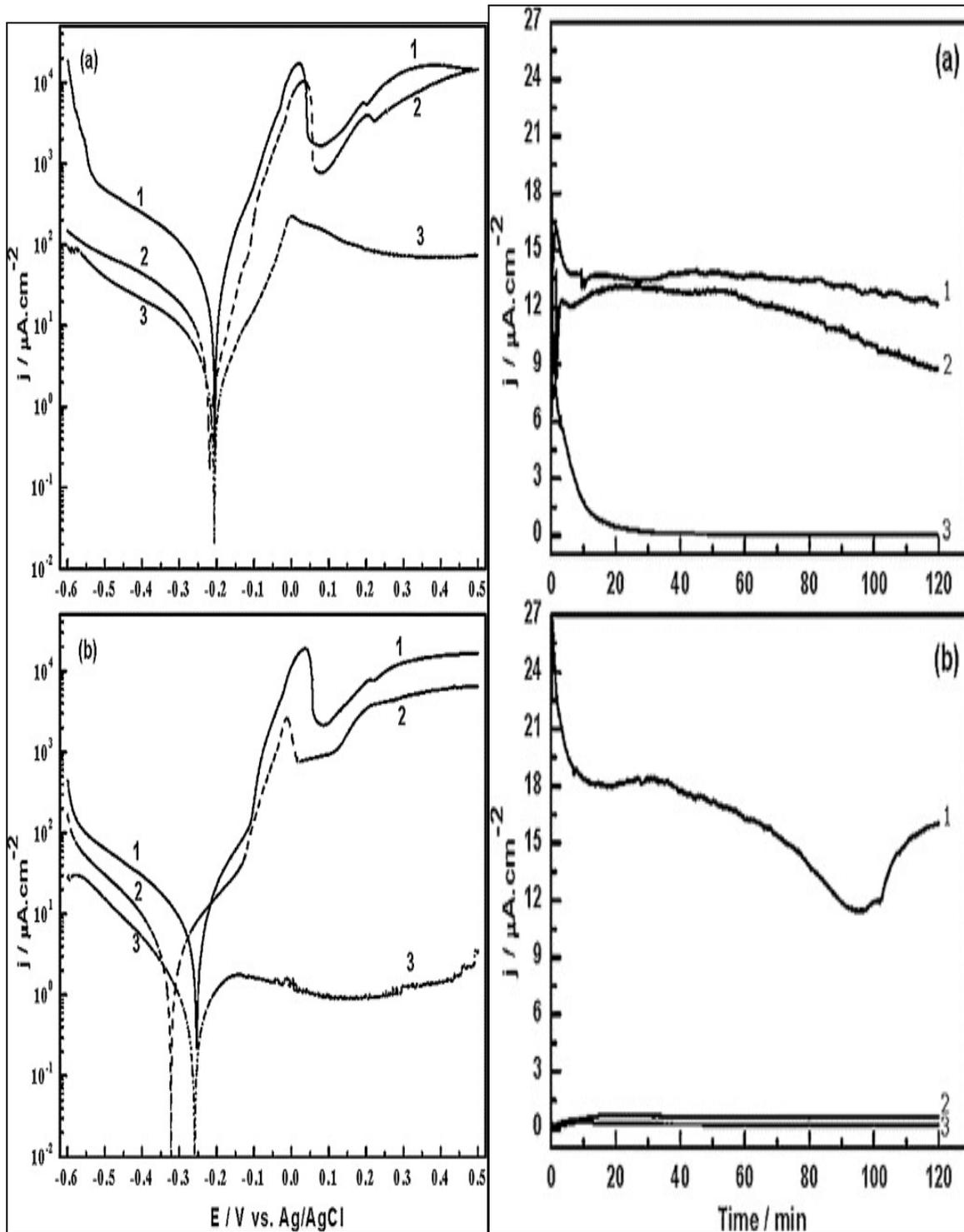


Figure III-13. Essais potentiodynamique et chronoampérométrique (à 350 mV) sur du cuivre : (a) après 0, (b) 50h, (1) immergé dans une solution 3.5% NaCl agitée, (2) 0.5, (3) 1 mM de PTAT [71].

Tao *et al.* (2007) [73] ont étudié le mécanisme de corrosion d'un tube de cuivre nanocristallin dans deux types de solution : NaOH et H₂SO₄. Les essais potentiodynamiques et l'observation en microscope optique, montrent que dans la solution H₂SO₄, le Cu comporte une forte densité de joints de grains qui rendent la surface plus active, ce qui correspond à une bonne résistance à la corrosion. Dans NaOH, on observe la formation d'une couche passive (Fig. III.14).

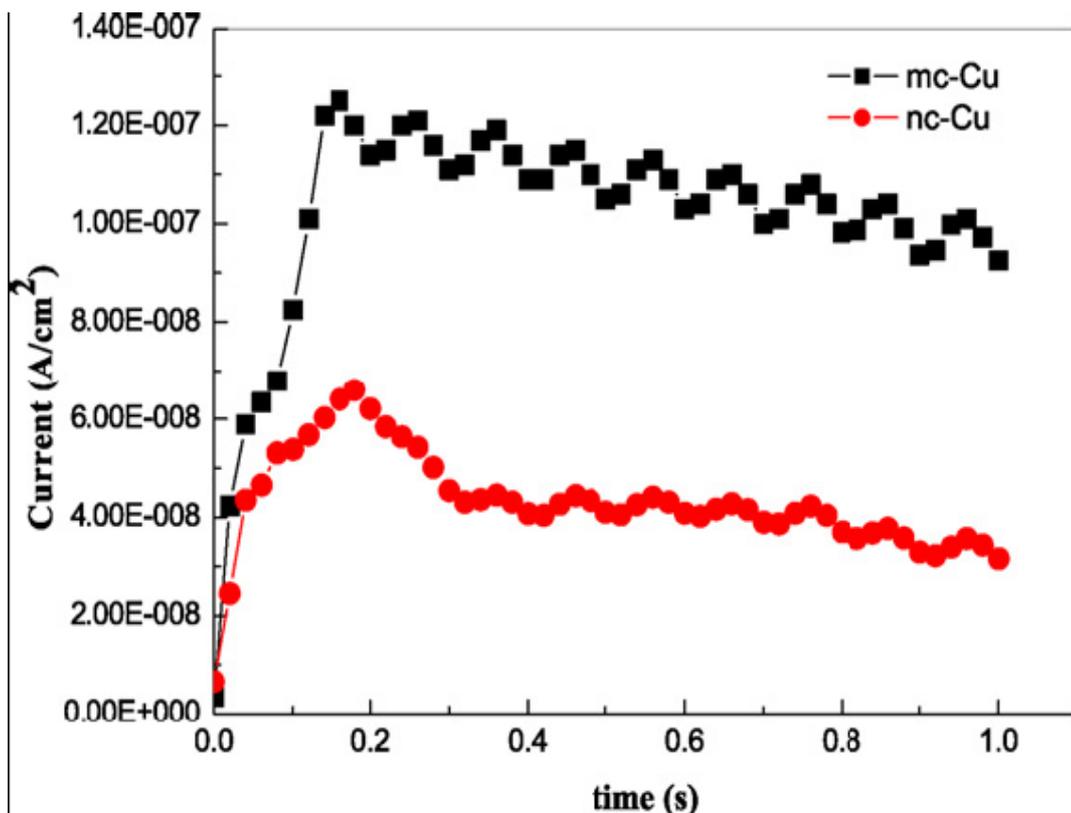


Figure III-14. Variation de la densité de courant de nano (56nm) et micro (2µm) cristaux de cuivre immergés dans une solution NaOH (0.1M) [73].

Tadeja *et al.* (2007) [74] ont comparé le comportement à la corrosion des alliages ternaire Cu-18Ni-20Zn et binaire Cu-20Ni, Cu-20Zn dans une solution NaCl (0.05M), et ont constaté que tous les alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion par formation d'une couche protectrice (Fig. III.15).

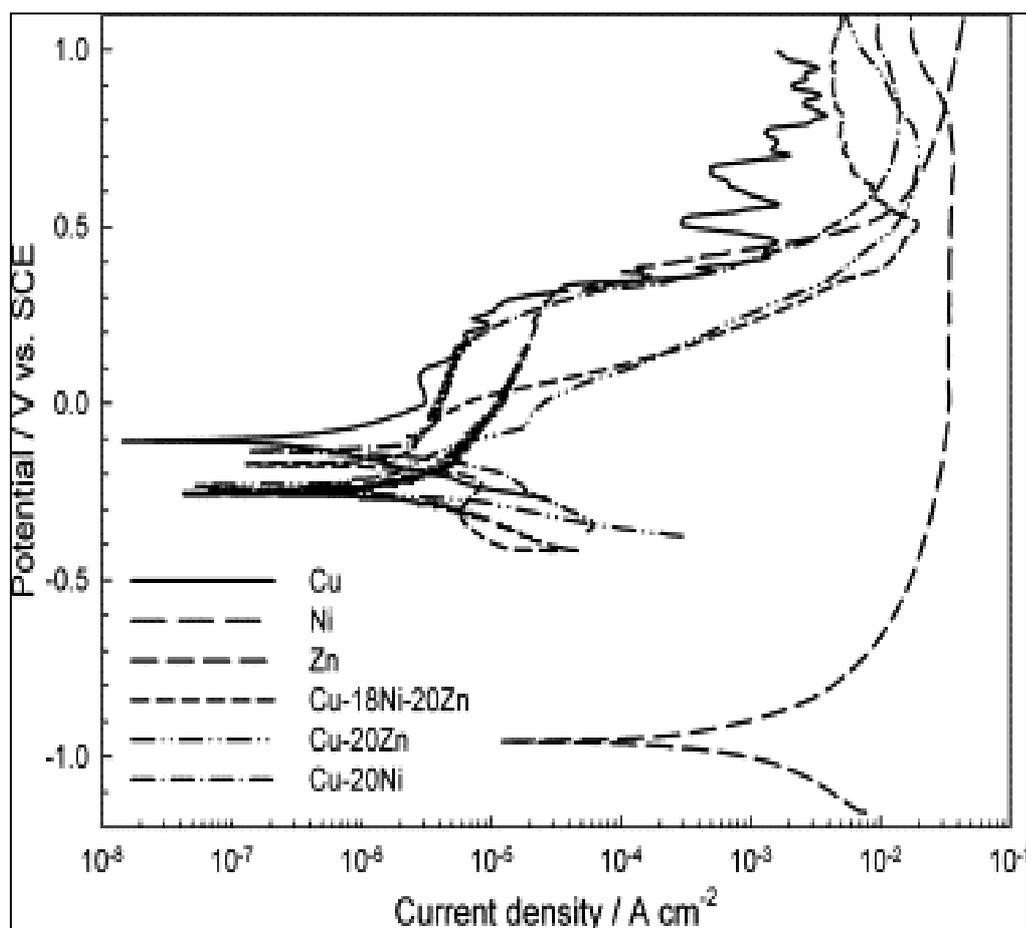


Figure III-15. Courbes potentiodynamiques de Cu, Zn, Ni, Cu-18Ni-20Zn, Cu-20Zn et Cu-20Ni dans une solution 0.05M NaCl (1 mV/s) [74].

Herrasti *et al.* (2007) [75] ont étudié le rôle du polypyrrole (PPY) sur la protection du cuivre dans une solution NaCl (3.5%). Il confirme par des essais électrochimiques que la présence de polypyrrole (PPY) à la surface du cuivre donne lieu à une bonne résistance à la corrosion (Fig.III.16 et 17, Tab. III.2).

Tableau III-2. Résultats des valeurs de la résistance de polarisation [75].

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p (Ω /cm ²)
Cu	4	2.39 E-2	72.45	35.17	430.9
VC	243	2.23 E-4	430.6	36.04	46188.3
CP	236	1.09 E-5	188.6	27.07	944954.1
CA	121	4.75 E-5	432.09	24.03	225382.9

Où: VC: film réalisé par voltamétrie cyclique (0.4 à -1V, 10mV/s, 50 cycles),
 CP: film obtenu par chronopotentiométrie (8mA, 400s),
 CA: film obtenu par chronoampérométrie à 400s.

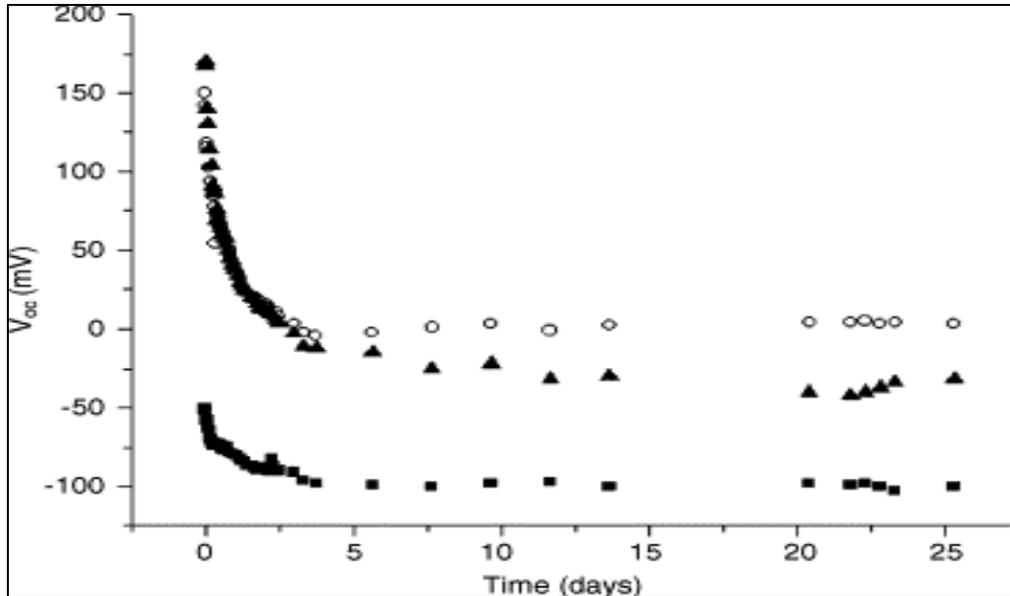


Figure III-16. Evolution du potentiel libre du : (■) Cu, (▲) film réalisé par voltamétrie cyclique, (○) film réalisé par chronopotentiométrie (8 mA, 400s), dans une solution 3.5% NaCl+PPY [75].

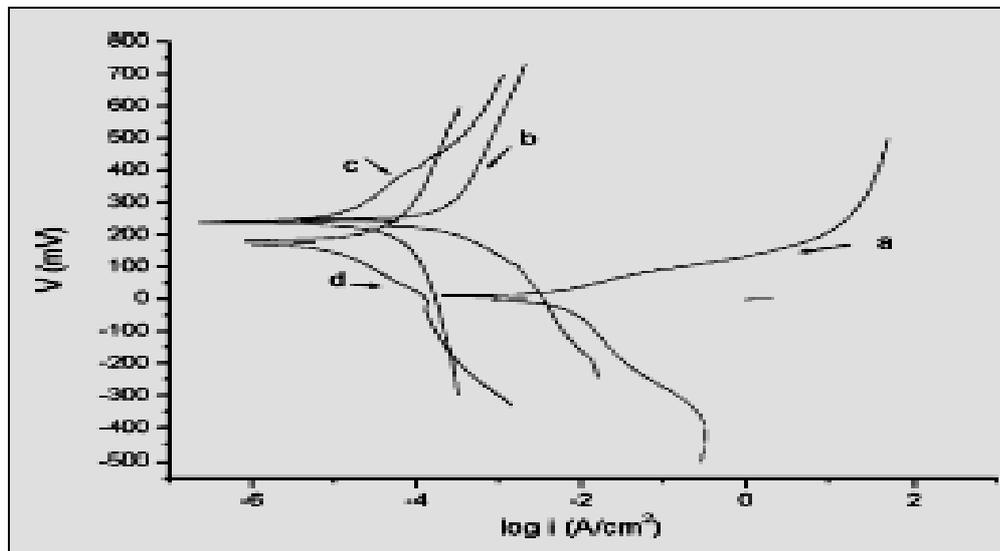


Figure III-17. Courbes de polarisation potentiodynamique sur du cuivre pur dans une solution à 3.5% de NaCl: (a) Cu, (b) film réalisé par voltamétrie cyclique (0.4 à -1V, 10mV/s, 50 cycles), (c) film obtenu par chronopotentiométrie (8mA, 400s); (d) film obtenu par chronoampérométrie à 400s [75].

Rosa *et al.* (2007) [76] ont étudié l'effet de la corrosion atmosphérique marine (NaCl, 0.1M Na₂SO₄) sur le cuivre pur par différentes techniques: méthodes électrochimiques (Fig. III.18), SEM, ESEM et EDX. Ils constatent que le cuivre et ses alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion et une faible perte de masse dans les solutions marines contenant un faible pourcentage d'ions Cl⁻ et ceci par formation d'un film d'oxyde protecteur.

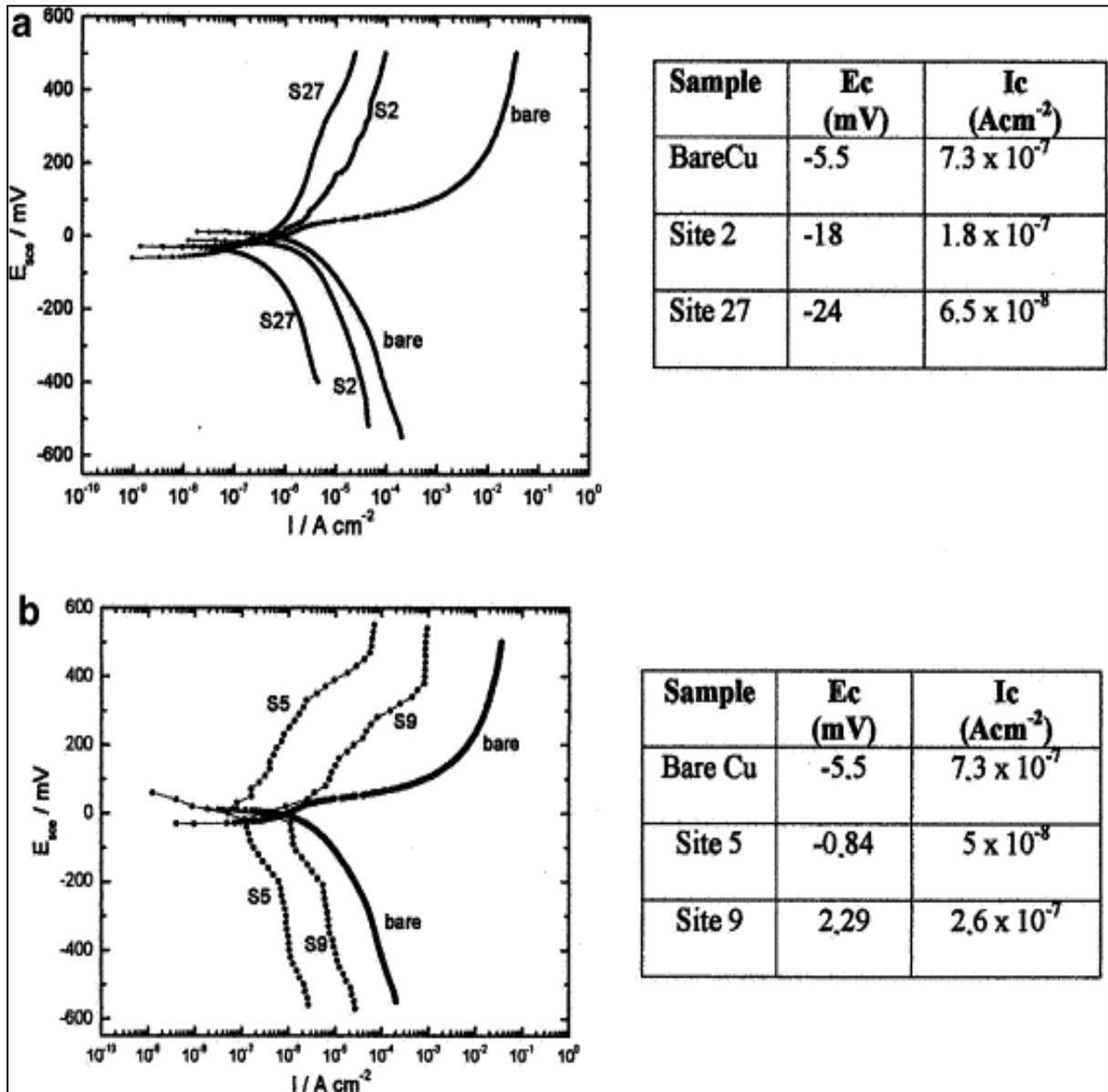


Figure III-18. Polarisation électrochimique du cuivre immergé dans une solution 0.1 M Na₂SO₄: (a) atmosphère marine (sites 2 et 27) après 24 mois d'exposition, (b) atmosphère marine industriel (sites 5 et 9) après 11 mois d'exposition [76].

CHAPITRE IV

MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

I- PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'élaboration de l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag a été effectuée par fusion dans un dispositif où règne un vide poussé (vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} Torr) à partir de matériaux Cu et Ag de pureté 99.999% pendant une heure à 1050 °C pour permettre la fusion du mélange constituant l'alliage. Ensuite, les lingots sont refroidis dans le four. Au terme de ces opérations, ils sont découpés sous forme de pastilles de 1cm² de section pour les essais électrochimiques.

L'élaboration de l'alliage Cu-15 % mass. In a été faite selon la même procédure, d'après le diagramme d'équilibre.

II- TRAITEMENTS THERMIQUES

Pour mettre en évidence l'effet de la corrosion sur ces alliages qui subissent la précipitation discontinue, on réalise d'abord un traitement d'homogénéisation aux températures (760 – 640 °C) pendant (32 – 132h) pour les deux systèmes Cu-6,5 % mass. Ag et Cu- 15 % mass. In respectivement, suivi par un traitement de vieillissement à la température de 400 °C pendant différents temps de maintien (2, 4, 8, 25 et 61h).

Les traitements sont réalisés dans un four sous vide primaire (pour éviter en principe l'oxydation des échantillons), suivi immédiatement par une trempe rapide à l'eau pour l'homogénéisation, d'une part, et le refroidissement lent dans l'air pour le traitement de vieillissement, d'autre part. Les températures de fusion, d'homogénéisation et de vieillissement sont choisies d'après le diagramme d'équilibre.

III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

III.1- MICROSCOPIE OPTIQUE

L'analyse micrographique se fait au moyen d'un microscope OLYMPUS de type B X 51M (Fig. IV-1) qui permet de déterminer l'évolution de la microstructure avec des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 1000 fois. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour leur donner l'aspect "miroir", après enrobage à chaud dans de la résine, les échantillons subissent un polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (230, 400, 500, 600, 800, 1000 et 1200), puis à l'alumine (3, 12, 24 et 48 heures). Après chaque étape, on place les échantillons dans un bac à ultrasons pendant 5 mn (pour l'élimination des particules abrasives). Ils sont séchés à l'air comprimé. Ils ont ensuite été attaqués chimiquement par des réactifs appropriés (Tab. IV.1).

Tableau IV-1. Les différents réactifs chimiques utilisés.

Alliage	Réactif d'attaque	Temps d'attaque
Cu-6,5 % mass. Ag	acide nitrique (HNO ₃ , 52.5%) dilué (50 %). ammoniaque aqueuse + eau oxygénée (50 %).	4 à 5 s
Cu-15% mass. In	acide nitrique (HNO ₃ , 52.5%) dilué (50 %).	2 min



Figure IV-1. Microscope optique OLYMPUS BX51M.

III.2- MICRODURETE VICKERS

Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut l'être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges. La norme de dureté Vickers a été adoptée en 1952 et la microdureté en 1969. Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur (Fig. IV-2) sous une charge constante (300 gf) durant 15 secondes. L'indenteur à une forme pyramidale en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136°.

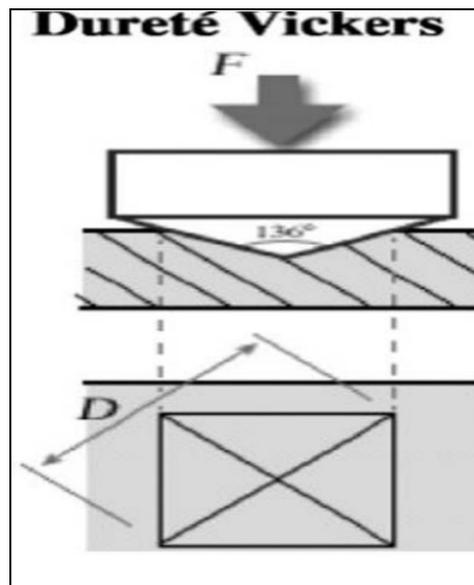


Figure IV-2. L'empreinte de microdureté Vickers.

Les essais ont été effectués à l'aide du microduromètre semi-automatique de type ZWICK (Fig. IV-3) qui est relié à un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée. Il est connecté à un ordinateur permettant l'obtention automatique des valeurs de microdureté Hv. La dureté Vickers (Hv) est calculée à partir de la formule suivante :

$$H_v = \frac{F}{S} \dots\dots\dots (1)$$

$$S = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\sin 136^\circ / 2} \dots\dots\dots (2)$$

Donc $H_v = 1,8544m / d^2 \dots\dots\dots (3)$

m: la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur.

F : la force exercée en kgf %;

S : la surface indentée en mm².

F : est la force exercée en kgf %;

S : la surface indentée en mm².

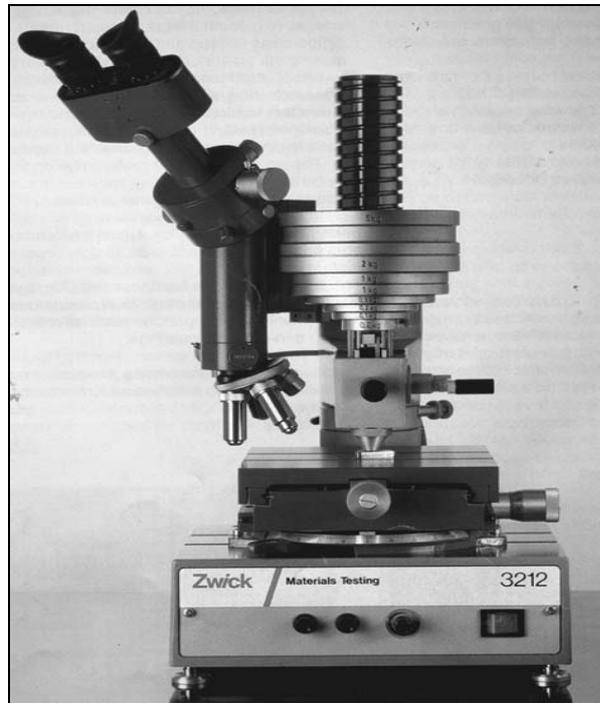


Figure IV-3. Microduromètre ZWICK.

III.3- DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but d'accéder à des informations qualitatives et quantitatives sur les différentes phases étudiées. La structure cristalline ainsi que l'évaluation des paramètres de mailles des phases sont autant d'informations facilement accessibles par cette méthode. Si l'on considère un ensemble de plans réticulaires $\{hkl\}$ équidistants de d (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de Bragg est respectée c'est à dire: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$. Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux qui sont θ (l'angle d'incidence du faisceau X par rapport à la famille de plan $\{hkl\}$) et λ (longueur d'onde de la radiation utilisée). Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans $\{hkl\}$, la longueur d'onde incidente a été fixée et la variable prise en compte est donc l'angle θ .

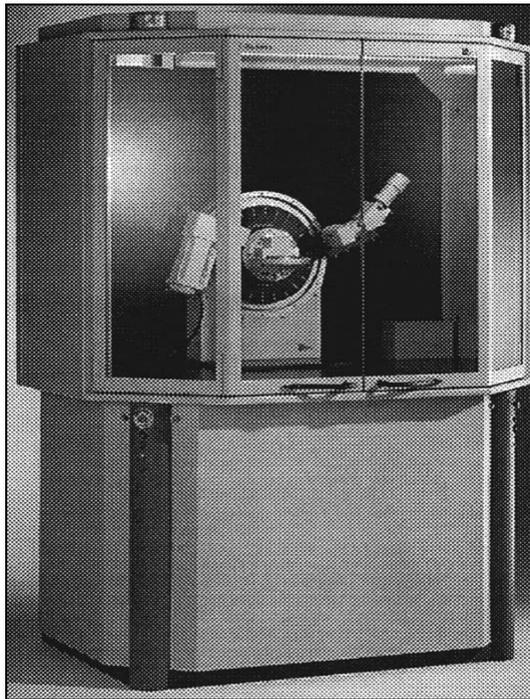


Figure IV-4. Diffractomètre Siemens D8 Advance.

Nous avons utilisé un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Advance (Fig. IV-4). Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ($I = 20 \text{ mA}$ et $V = 35 \text{ KV}$). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 120° (2θ).

III.4- ESSAIS ELECTROCHIMIQUES

III.4.1- Cellule électrochimique

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type EG&G 283 (Fig. IV-8) connecté à un ordinateur et à une cellule (modèle Tacussel CEC/TH) à trois électrodes de contenance 400 ml (Fig. IV-7).

Les trois électrodes sont : une contre électrode de platine, une électrode au calomel saturé choisie comme électrode de référence, et l'électrode de travail qui est notre échantillon (alliages: Cu-6,5% mass. Ag, Cu-15% mass. In).

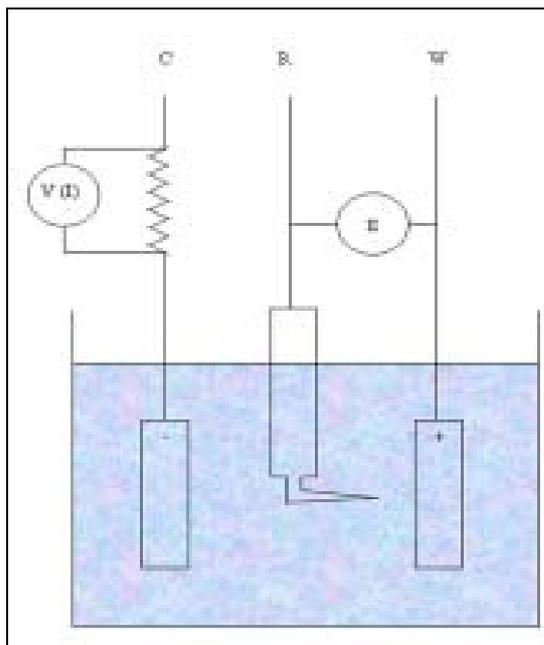


Figure IV-5. Montage d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

W: électrode de travail, **R:** électrode de référence, **C:** contre électrode [77].

1- Electrode de référence

L'électrode de référence (Fig. IV-6) est le deuxième composant-clé de toute cellule voltamétrique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures voltamétriques.

Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont :

- l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E/\text{ENH} = 241 \text{ mV}$; c'est une électrode de référence très utilisée en pratique. Elle est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée [78].
- l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E/\text{ENH} = 199 \text{ mV}$.

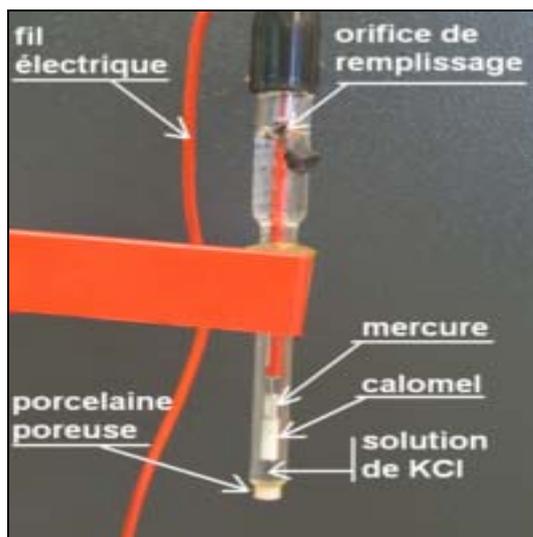


Figure IV-6. Électrode de référence au calomel saturé [78].

2- Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone [78].

3- Electrode de travail

L'électrode de travail est constituée par le matériau d'étude, celui dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons [78].

III.4.2- Préparation de la solution

La solution utilisée pour nos essais électrochimiques est NaCl à 3 % (pH=7.3 à la température ambiante). Elle est préparée par dissolution de 30g de NaCl en poudre cristallisée dans un litre d'eau distillée. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et à l'air libre avec une vitesse de balayage fixée à 1 mV/s.



Figure IV-7. Cellule Tacussel CEC/TH [79].



Figure IV-8. Potentiostat- galvanostat de type EG&G 283.

III.4.3- Les essais électrochimiques

1- Courbes chronopotentiométriques E (t)

Un métal plongeant dans une solution acquiert un potentiel de stabilisation dans la solution en l'absence de polarisation. L'établissement de ces courbes permettent donc de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'évaluer l'état d'équilibre du système.

2- Courbes de polarisation I(E)

a/ Principe

On impose à l'électrode de travail (l'échantillon) un potentiel variable en fonction du temps et l'on enregistre le courant correspondant. Plusieurs techniques de balayage et d'exploitation des courbes peuvent être utilisées. Généralement, on commence par tracer la courbe de polarisation globale, du domaine cathodique vers le domaine anodique puis on traite la courbe obtenue selon la méthode de Tafel si la cinétique de réaction n'est pas limitée par un processus diffusionnel. L'obtention du courant de corrosion dans ce cas, permet éventuellement de déduire la vitesse de corrosion du métal en perte de poids par unité de surface (perte d'épaisseur) au moyen de la loi de Faraday.

b/ Avantages et inconvénients de la technique

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion. Elle est suffisamment sensible pour déterminer les fortes vitesses de corrosion. Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non le potentiel d'équilibre thermodynamique.

3- Mesure de la résistance de polarisation

a/ Principe

Mesurer la résistance de polarisation consiste à effectuer un balayage d'une dizaine de millivolts ΔV (un intervalle de [-20, +20] mV) autour du potentiel naturel et de déterminer le courant Δi correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p ($\Omega \cdot m^{-2}$). Elle est définie par la formule de Stern et Geary :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{B_a \times B_c}{B_a + B_c} \times \frac{1}{2.3 \times i_{corr}} \dots\dots\dots (4)$$

Dans ce cas, la surtension appliquée est relativement faible, alors aucun des deux courants anodique et cathodique ne sera négligeable devant l'autre.

b/ Avantages et inconvénients de la méthode

Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe.

L'interprétation de ces mesures est souvent délicate, d'une part du fait de la détermination des coefficients de Tafel B_a et B_c et d'autre part, de son application limitée principalement au mécanisme d'activation.

4-Droites de Tafel

La méthode de Tafel est employée pour mesurer le courant de corrosion i_{corr} , qui peut être déterminé graphiquement, ou bien en utilisant la relation de Stern Gerry, qui est fonction de la résistance de polarisation et des pentes de Tafel B_a et B_c .

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

I- ALLIAGE Cu-6,5% MASS. Ag

I.1- ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Pour étudier le comportement à la corrosion des alliages traités, nous avons réalisé plusieurs essais de type électrochimique : chrono-potentiométrique, potentiodynamique, droite de Tafel et résistance de polarisation, selon les conditions expérimentales choisies. Tous les essais sont réalisés à la même vitesse de balayage (1mV/s); cette dernière a une grande influence sur l'ensemble des processus électrochimiques (les réactions partielles anodique et cathodique) : une vitesse trop rapide, qui ne permettrait pas aux réactions (se produisant aux différents potentiels imposés) de se stabiliser, serait susceptible de masquer certains processus, donc la vitesse de balayage doit être limitée par la réaction partielle la plus lente. D'un autre côté, l'agitation de la solution constitue aussi un paramètre important dans les études de corrosion, car elle provoque l'homogénéisation de la solution dans la cellule, en plus de favoriser le mouvement des espèces chargées vers l'interface métal/solution et la diffusion de l'oxygène.

I.1.1- Courbes potentiel – temps

L'évolution du potentiel en fonction du temps permet de déterminer l'état stable de l'électrode de travail dans une solution en absence de polarisation : un potentiel d'équilibre dit " potentiel de corrosion E_{corr} " est atteint après un certain temps.

Les courbes $E = f(t)$ présentent l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert du cuivre pur (choisi comme référence), de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 32h à 760 °C trempé à l'eau, et vieilli 2h à 400 °C (l'état initial de précipitation), puis 25h à 400°C (état intermédiaire), et enfin 61h à 400 °C (état

d'équilibre) dans la solution à 3% de NaCl (Fig. V-1 et V-2). Signalons que nous avons également effectué des traitements de vieillissement de 4h et 8h à 400°C.

Tous les essais électrochimiques ont été réalisés d'abord avec la solution à l'état stagnant (sans agitation), puis ensuite, en imprimant un mouvement de convection à la solution au moyen d'un barreau aimanté, ce qui provoque par ce brassage, une diffusion importante d'oxygène à l'intérieur de la solution.

- En absence d'agitation:

Nous avons reporté dans le tableau V-1 les potentiels pris par les échantillons précédemment cités et qui sont respectivement égaux à: -200 mV , -217 mV , -210 mV , -215 mV , -191 mV, -186 mV. Les potentiels libres figurant dans ce tableau sont donnés à 20 mV près (lissage des courbes). Signalons la présence de fluctuations lors de l'essai qui ont entachées les valeurs des potentiels d'erreurs relativement importantes.

Le potentiel d'interface métal/solution est sensiblement plus noble dans le cas de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag vieilli 61h à 400 °C que l'état homogénéisé (Fig. V-1). Ce potentiel diminue légèrement avec la durée du vieillissement.

Rappelons que les essais effectués démarrent 15 min après l'immersion, ainsi, nous pouvons supposer que l'interface n'a pas encore subi des grandes modifications.

- En présence d'agitation:

La figure V-2 montre que l'agitation influe sur le potentiel de corrosion, qui le déplace vers des potentiels plus négatifs. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour l'alliage Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 32h à 760 °C. Par contre, à l'état de vieillissement (61h à 400 °C), pendant l'agitation, le potentiel se déplace vers les valeurs plus positives.

Comme nous le constatons déjà, l'effet des traitements effectués, à savoir homogénéisation et vieillissement à différentes durées, ainsi que les conditions expérimentales (aération ou non) conduisent à une modification remarquable du comportement du matériau étudié vis-à-vis des phénomènes de corrosion qui s'établissent dans le milieu chloruré. Il faut s'attendre à des mécanismes corrosionnels spécifiques. Il faut donc bien avoir à l'esprit que nous sommes en

présence, après les traitements subis, d'un nouveau matériau avec une microstructure et état de surface différents.

Tableau V-1. Les potentiels libres des échantillons dans une solution NaCl (3%).

Traitements thermiques	E_{corr} (mV/ECS)	
	Sans agitation	Avec agitation
Cuivre pur (référence)	-200	-254
Cu-6,5 % mass. Ag homogénéisé 32h à 760 °C	-217	-231
Cu-6,5 % mass. Ag vieilli 2h à 400 °C	-210	-226
Cu-6,5 % mass. Ag vieilli 25h à 400 °C	-191	-227
Cu-6,5 % mass. Ag vieilli 61h à 400 °C	-186	-147

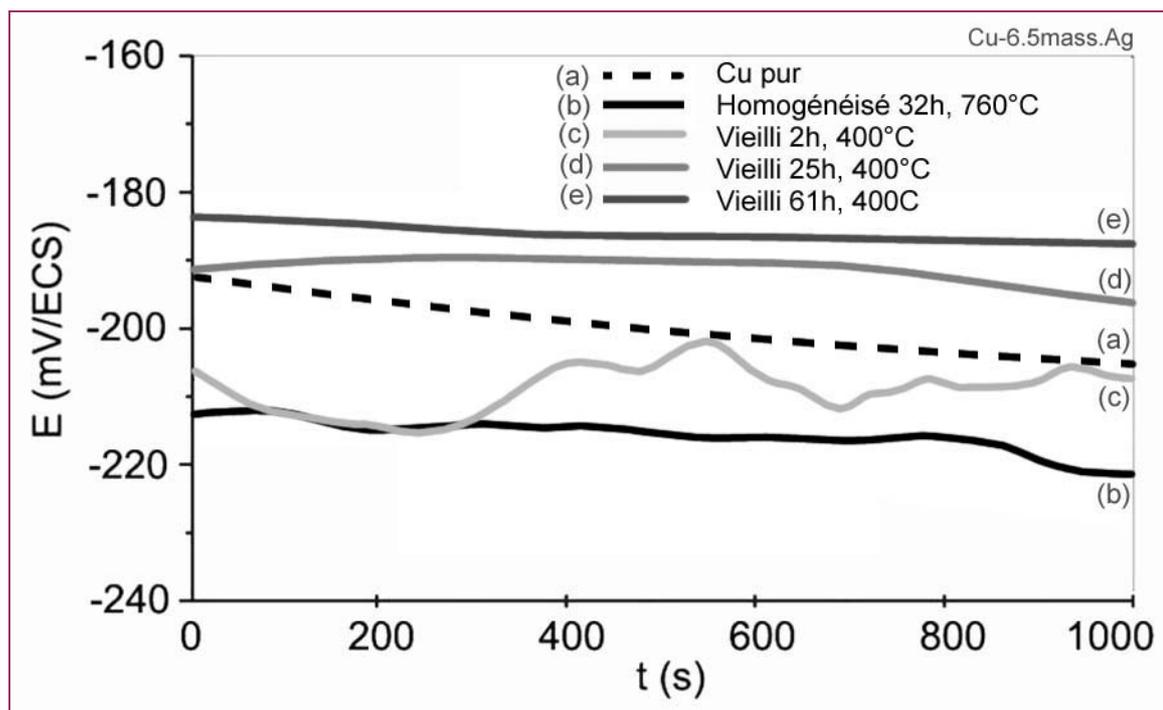


Figure V-1. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps de : (a) cuivre pur, (b) Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 32 h à 760°C, (c) Cu-6,5% mass. Ag vieilli 2 h, (d) 25h, (e) 61h à 400 °C dans une solution NaCl à 3% sans agitation.

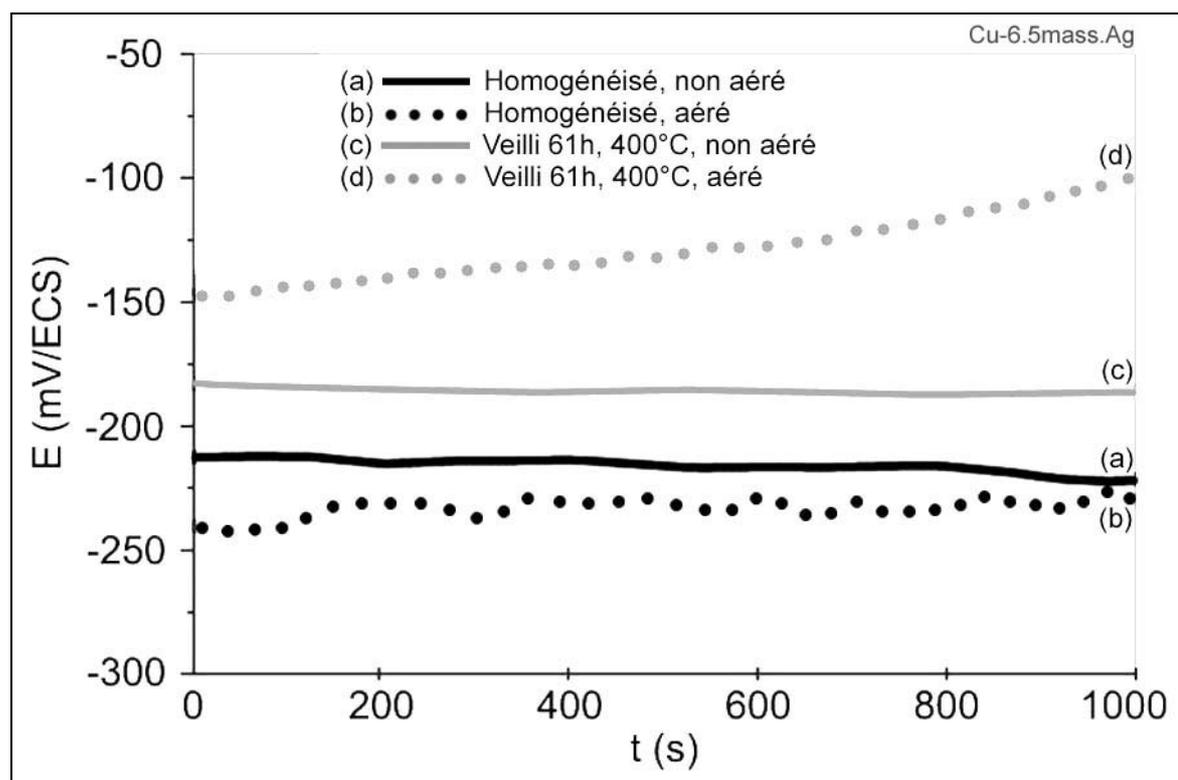


Figure V-2. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des l'alliages: Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 32 h à 760°C: (a) sans, (b) avec agitation, et Cu-6,5% mass. Ag vieilli 61 h à 400 °C: (c) sans, (d) avec agitation, dans une solution NaCl à 3%.

I.1.2- Courbes potentiodynamiques

On commence par le tracé de la courbe globale (les branches cathodique et anodique) dans un intervalle de balayage en potentiels autour du potentiel de corrosion déterminé en circuit ouvert (ou à l'abandon). Nous notons que la variation entre le potentiel (E_{corr}) à ($i = 0$) et le potentiel à l'abandon est relativement faible, induisant que l'on peut considérer que le potentiel d'équilibre est pratiquement stationnaire. Cette courbe permettra également, lorsque le processus réactionnel est contrôlé par des réactions de transfert de charges, de déterminer la valeur du courant de corrosion i_{corr} à partir de la loi de Tafel.

Les figures V-3 et V-4 présentent l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé $I = f(E)$ de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag selon le traitement appliqué.

a/ En absence de l'agitation, à l'état homogénéisé 32h à 760 °C, on observe un palier de passivation qui s'étend sur une centaine de mV. Ce film passif persiste encore pour le traitement de vieillissement d'initiation des précipités (2h à 400°C). Il disparaît ensuite avec l'augmentation du temps de maintien pour lequel la densité du courant anodique croît brutalement d'un facteur de l'ordre de 10^4 , ce qui explique l'influence de la précipitation. D'ailleurs, l'observation visuelle atteste de la dissolution importante de l'alliage. Pour un temps de maintien prolongé de 61h à 400 °C, pour lequel la densité des précipités est très importante, le courant anodique diminue sensiblement, en même temps que l'anoblissement du potentiel. Ceci peut être expliqué par la réduction du rapport zones anodiques/zones cathodiques à la surface de l'échantillon: une précipitation dense a donc tendance à réduire la vitesse de corrosion. Vraisemblablement, la nature des produits de corrosion qui apparaissent lors de ces essais potentiodynamiques est complexe, ceci du fait des différents décrochements observés sur les branches anodiques qui sont liés à la formation de différentes espèces, dont la détermination nécessite d'autres techniques. Finalement, il est clair que le matériau à l'état homogénéisé résiste mieux à la corrosion que lorsqu'il subit un traitement de vieillissement (Fig.V-3), ce qui est d'ailleurs confirmé par les valeurs de R_p (Tab. V.2).

b/ L'aération par agitation de la solution influe sur le potentiel de corrosion dans tous les types de traitement, le potentiel de corrosion se décale vers les valeurs négatives, preuve que le produit de corrosion a tendance à se former plus tôt qu'en absence d'agitation. Avec l'augmentation du potentiel imposé, le courant de dissolution anodique augmente très fortement (0.1 mA/cm^2 à partir 100 mV) dans le cas de l'échantillon homogénéisé, de l'ordre de 100 par rapport à l'état sans agitation, ce qui est clairement montré sur la figure V-5, en échelle linéaire. Par contre, dans le cas de l'échantillon vieilli 61h à 400 °C, après une augmentation du courant anodique jusqu'à 0.1 mA/cm^2 (au potentiel -100mV), le courant décroît ensuite pour se stabiliser, à partir de -25mV, et former un palier de passivation très net avec un courant de l'ordre $0.3 \mu\text{A}$, soit un pic d'activité s'étalant sur environ 75mV. Manifestement, l'effet de l'oxygène est ici important puisque apparemment, dans ce domaine d'activité, se sont formés des produits de corrosion (complexes d'oxydes, par exemple) qui assure la protection de la surface. (Fig. V-4).

Comme cela a été observé en absence d'agitation, là aussi, on remarque que toutes les courbes potentiodynamiques établies comportent des décrochements correspondant à une augmentation subite du courant anodique faisant apparaître des paliers certainement liés à formation de réactions spécifiques aux domaines de potentiels imposés.

Tableau V-2. Valeurs R_p et i_{corr} de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag dans une solution NaCl à 3%.

	Sans agitation				Avec agitation			
	R_p ($M\Omega.cm^2$)	β_c (mV/déc.)	β_a (mV/déc.)	i_{corr} (nA)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	β_c (mV/déc.)	β_a (mV/déc.)	i_{corr} (nA)
Homogénéisé 32 h à 760 °C	7	100	102	3	5	99	98	5
Vieilli 2h à 400 °C	4	102	99	5	7	102	100	3
Vieilli 4h à 400 °C	4	99	101	6	5	101	100	5
Vieilli 8h à 400 °C	5	99	100	4	3	99	100	7
Vieilli 25h à 400 °C	4	101	99	5	3	99	100	7
Vieilli 61h à 400 °C	3	99	99	6	7	93	102	3

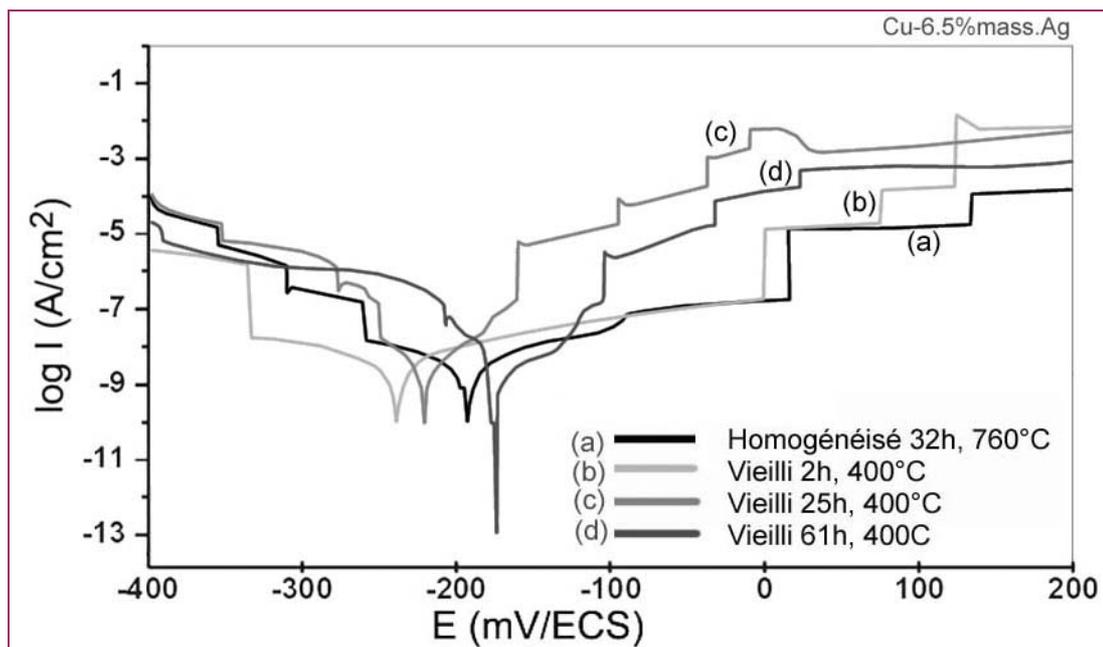


Figure V-3. Courbes de polarisation de l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag : (a) homogénéisé 32h à 760 °C, trempé à l'eau, et (b) vieilli 2h, (c) 25h, (d) 61h à 400 °C immergé dans une solution 3% de NaCl, en absence d'aération ($v=1\text{mV/s}$).

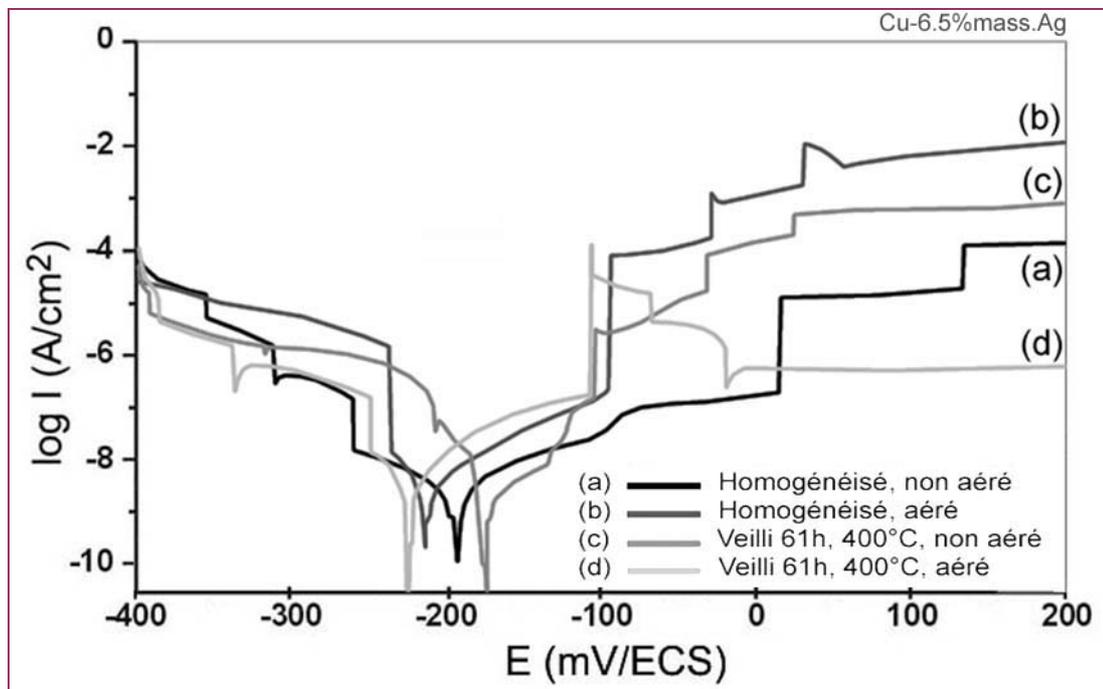


Figure V-4. Courbes de polarisation de l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag homogénéisé 32h à 760 °C et trempé à l'eau : (a) sans, (b) avec agitation, et vieilli 61h à 400 °C, (c) sans, (d) immergé dans une solution à 3 % NaCl, avec agitation ($v=1\text{mV/s}$).

I.1.3- Courbes de polarisation cyclique

L'essai consiste à effectuer un balayage en potentiel du domaine cathodique vers le domaine anodique (l'intervalle de potentiel déterminé), puis retour instantané vers le domaine cathodique.

Les courbes de polarisation cyclique peuvent donner des informations utiles sur la reconstitution du film passif par la détermination du potentiel de repassivation (E_{rp}).

L'examen des courbes de polarisation cyclique (Fig. V-5 et V-6) établies pour le traitement d'homogénéisation ainsi que les états vieillis à 400°C pendant 2h (initiation des précipités), 25h (état intermédiaire) et 61h (état dense des précipités) montrent que :

- Dans tous les cas, que ce soit en présence ou en absence d'agitation, le potentiel retour est plus noble que celui à l'aller.
- L'intervalle de potentiel entre les potentiels d'équilibre aller et retour, est sensiblement plus faible en présence d'agitation, à l'exception de l'échantillon vieilli 61h.
- Concernant le courant de corrosion, il reste très faible, tant à l'aller qu'au retour ($< 10^{-7} A/cm^2$).
- D'une manière générale, la courbe de polarisation cathodique retour présente un courant élevé, augmentant souvent par paliers, ce qui semble indiquer que plusieurs types d'espèces chimiques se réduisent successivement, à des potentiels déterminés, sans pour autant que la surface soit exempte d'oxydes, comme nous le constatons au terme des essais où l'on observe un état de surface corrodée.

La courbe de polarisation cyclique de l'échantillon vieilli pendant 61h, présente plusieurs particularités à la différence des autres courbes :

- il existe un palier de passivation qui s'étale de -100 mV au potentiel de transpassivité égal à 350 mV, soit une plage de 450 mV environ.
- la courbe montre une boucle d'hystérésis positive très nette, avec un potentiel de repassivation évalué à -25mV.

La figure V-7 correspond à la courbe de polarisation en absence d'aération représentée sur la figure V-6a, mais tracée en l'échelle linéaire. On constate l'apparition d'un pic d'activité autour de 0V, sur un domaine d'environ 50 mV, suivi d'une décroissance sensible du courant anodique (voir les commentaires du §

I.1.2.b) dont la valeur se conserve lors du balayage retour jusqu'au domaine d'activité, qui chute aussitôt au potentiel d'équilibre.

Tableau V-3. Présentation des résultats établis à partir des courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-6,5%mass. Ag.

	Sans agitation				Avec agitation			
	E_{corr} (aller) (mV)	E_{corr} (retour) (mV)	i_{corr} (aller) (nA)	i_{corr} (retour) (nA)	E_{corr} (aller) mV	E_{corr} (retour) mV	i_{corr} (aller) (nA)	i_{corr} (retour) (nA)
Homogénéisé 32h à 760 °C	-179	-56	5	4	-199	-123	4	3
Vieilli 2h à 400°C	-196	-87	3	3	-188	-125	3	2
Vieilli 4h à 400°C	-204	-30	5	4	-217	-99	5	3
Vieilli 8h à 400°C	-198	-114	3	5	-189	-149	1	7
Vieilli 25h à 400°C	-181	-77	3	3	-227	-122	3	3
Vieilli 61h à 400°C	-176	-65	2	4	-208	-49	3	1

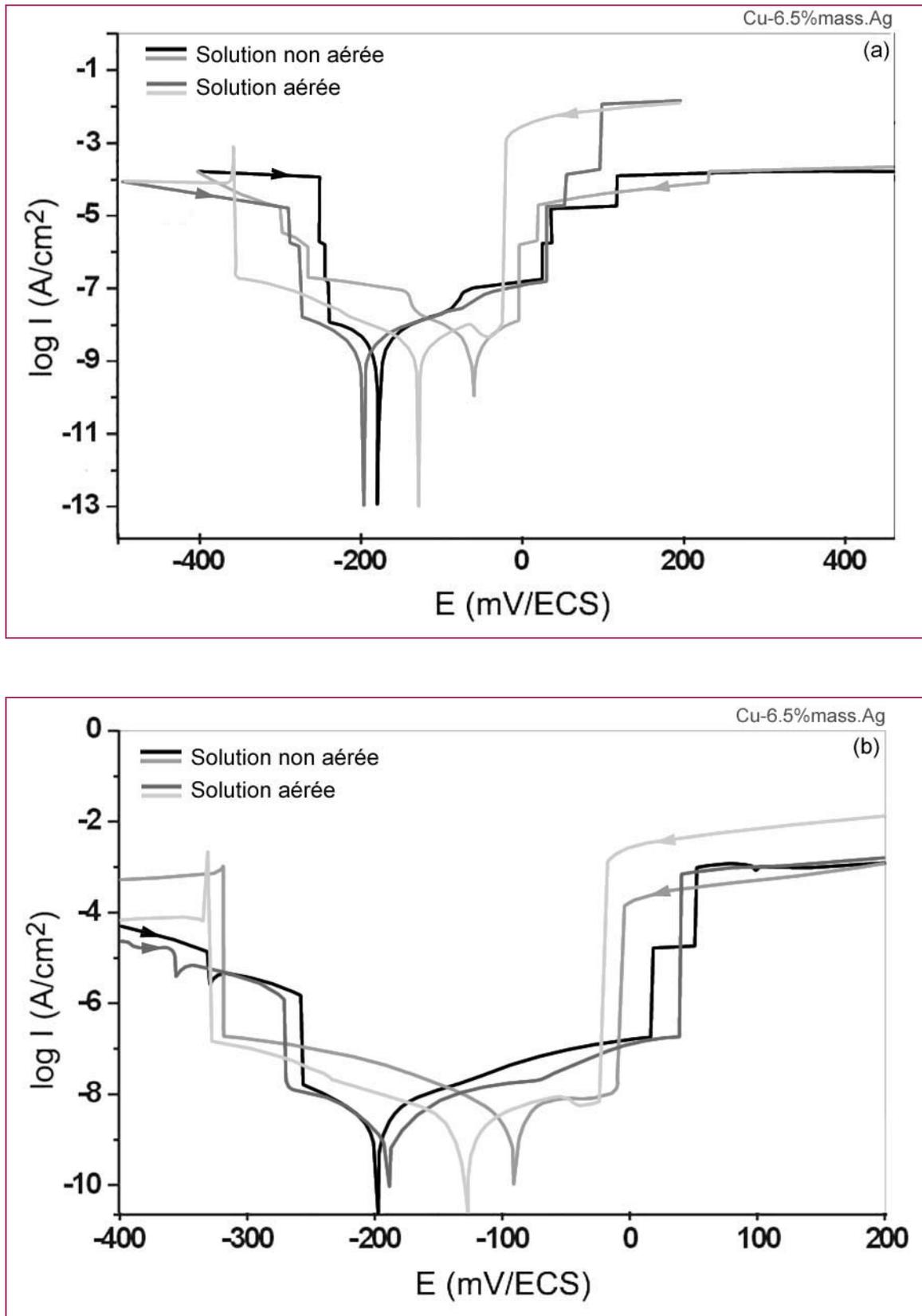


Figure V-5. Courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag: (a) homogénéisé 32h à 760 °C et trempé à l'eau, (b) vieilli 2h à 400°C immergé dans une solution à 3% de NaCl (1mV/s).

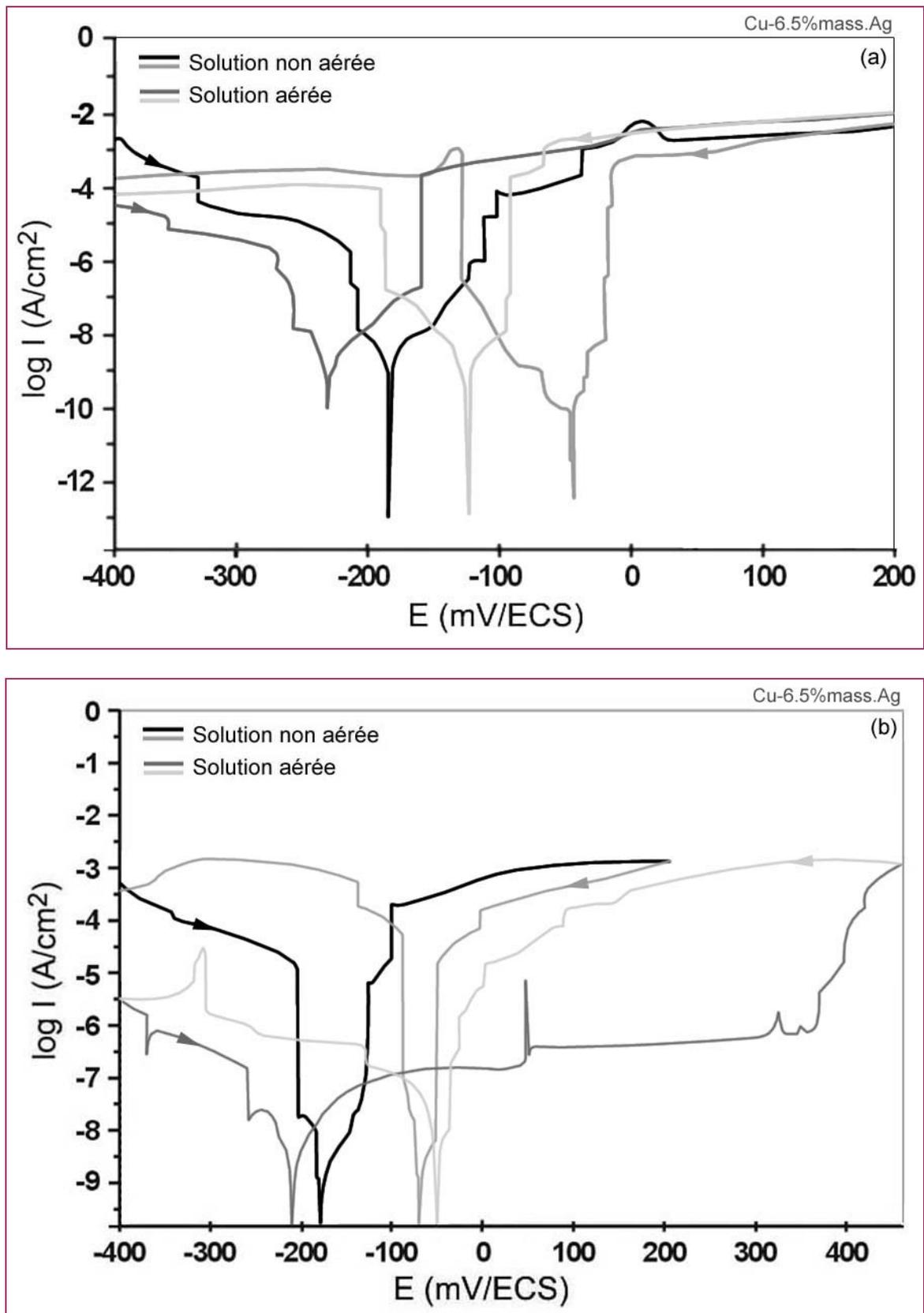


Figure V-6. Courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag : (a) vieilli 25h, (b) 61h à 400°C immergé dans une solution à 3% de NaCl (1mV/s).

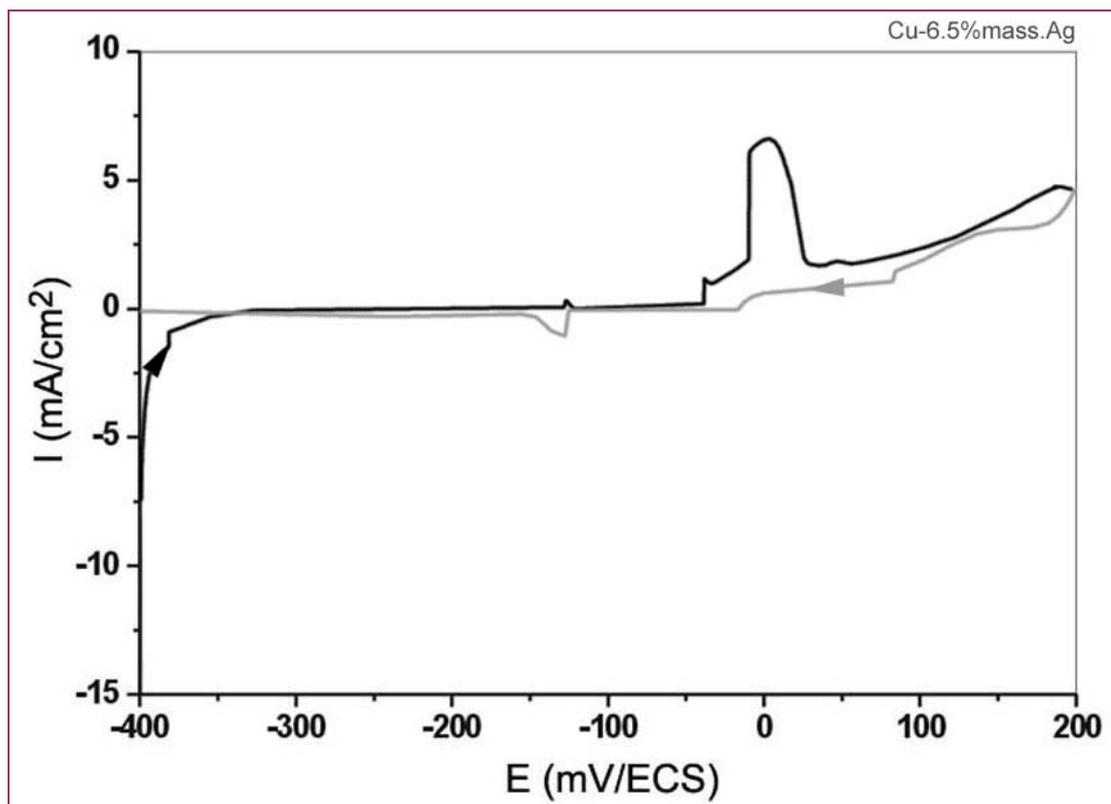


Figure V-7. Courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag vieilli 25h à 400°C immergé dans une solution à 3% de NaCl (1mV/s), en échelle linéaire.

I.2- ETUDE EN MICROSCOPIE OPTIQUE

La microscopie optique nous a permis d'observer l'état de surface des échantillons avant et après les essais potentiodynamiques.

La microstructure d'un échantillon homogénéisé et trempé est formée de grains de tailles différentes avec des macles à l'intérieur des grains et quelques oxydes apparaissent sur la surface (Fig.V-8a et V-8b).

Après que l'échantillon homogénéisé et trempé ait été immergé dans la solution aérée NaCl à 3%, pour subir l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s, 30 min), sa surface présente une corrosion uniforme. On remarque en certains endroits la présence d'une forme de corrosion localisée (Fig. V-8c et V-8d).

La microstructure de l'échantillon qui a subi un traitement thermique de vieillissement à 400 °C pendant différents temps de maintien (2h, 4h) montre la formation des cellules de précipités sur les joints des grains (Fig. V-9a).

Après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V), on remarque un début de corrosion généralisée qui semble s'initier à partir de cellules de corrosion (Fig. V-9b).

Par contre, lorsque la durée du temps de vieillissement augmente, le processus de corrosion consiste en un mécanisme de formation de piqûres. C'est ce que l'on observe à 4h (figure IV-10b) et que l'on a également observé à 61h. D'ailleurs, nous avons signalé (fig.V.4), pour le vieillissement de 61h, la présence d'un palier de passivation avec une hystérésis largement positive (sensibilité à la piquration).

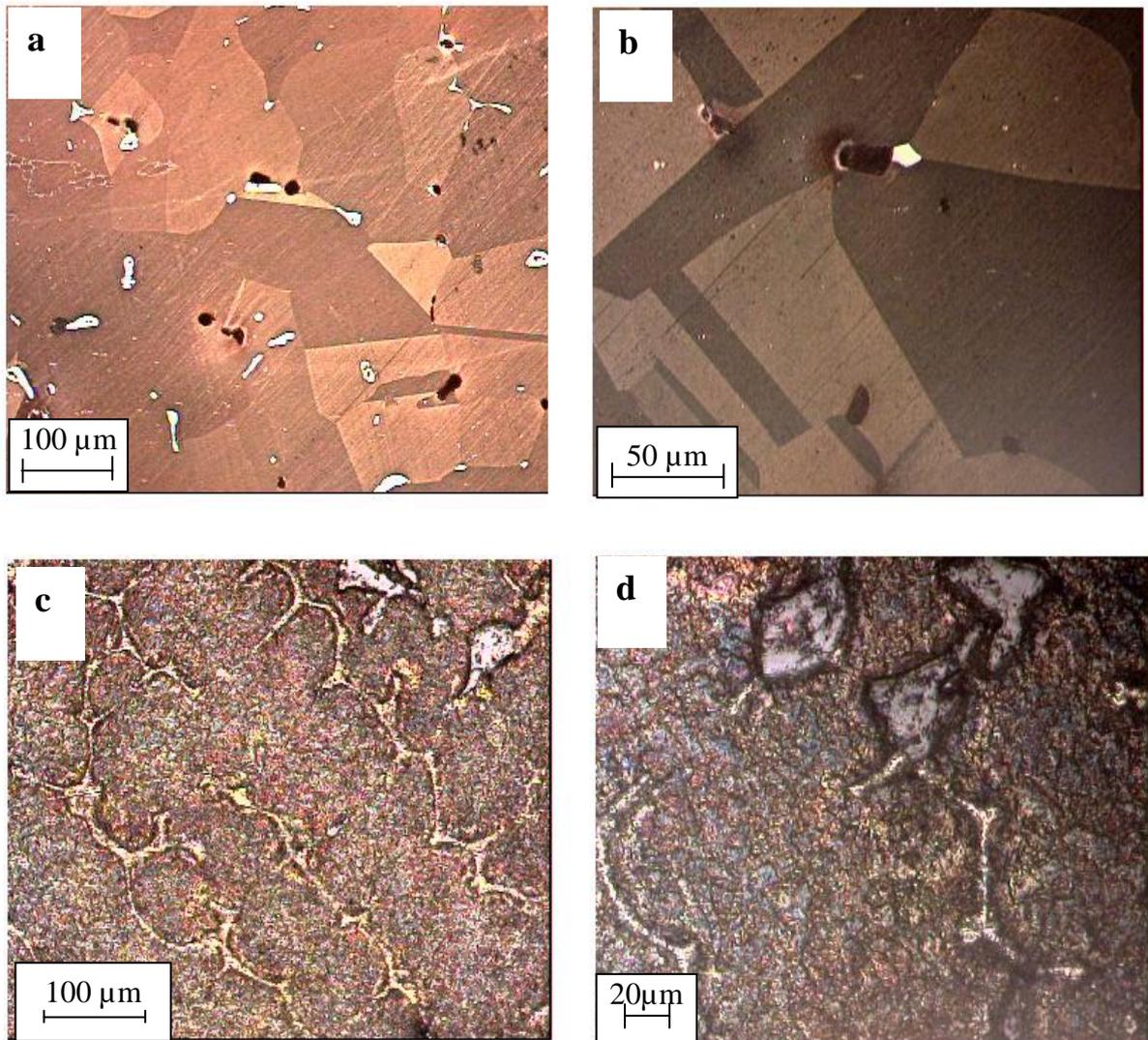


Figure V-8. Microstructure de l'alliage Cu – 6,5 % mass. Ag homogénéisé 32h à 760°C, trempé à l'eau : (a, b) avant, (c, d) après l'essai de potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s), avec agitation.

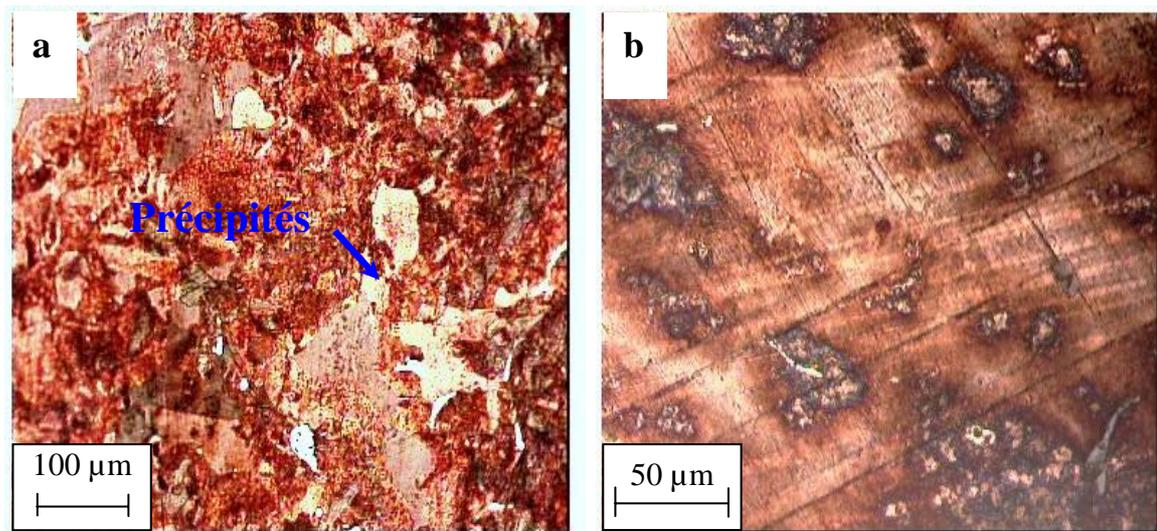


Figure V-9. Microstructure de l'alliage Cu – 6,5 % mass Ag vieilli 2h à 400 °C :
(a) avant, (b) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s), avec agitation.

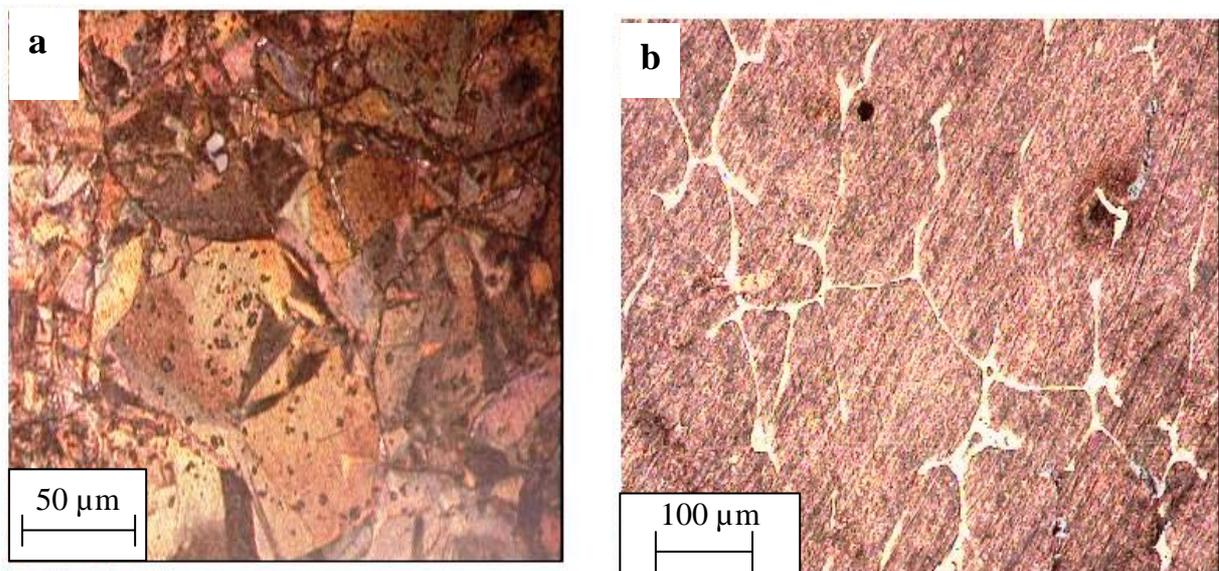


Figure V-10. Microstructure de l'alliage Cu – 6,5 % mass Ag vieilli 4h à 400°C :
(a) avant, (b) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s), avec agitation.

I.3- ESSAIS DE MICRODURETE

La microdureté en fonction du temps de vieillissement à 400°C (Fig. V-11) augmente par rapport à l'état homogénéisé et trempé ($H_v \cong 83 \text{ N/mm}^2$). Cette microdureté atteint une valeur maximale au-delà du maintien de 25h puis diminue jusqu'à atteindre la valeur $H_v \cong 141 \text{ N/mm}^2$ pour le maintien de 61h à 400 °C. L'interprétation que l'on pourrait attribuer à ce phénomène consiste à supposer qu'au fur et à mesure que la durée de vieillissement augmente, la quantité de la phase précipitée sur les joints de grains augmente d'un état à gros grains (état homogénéisé) vers un état où la formation des précipités sous forme de fines lamelles contenues dans des cellules est de plus en plus avancée, c'est-à-dire que pour un temps donné, cette réaction s'achève et donne la quantité maximale de cellules qui peut se former pour 6.5% d'Ag à l'état d'équilibre. Ce temps correspondrait au maximum de durcissement de cet alliage. Au-delà, si l'on prolonge le maintien à 400°C, le fait que la dureté chute, cela pourrait signifier que l'espace interlamellaire augmente d'abord par coalescence des lamelles, ensuite vers une transformation de la structure lamellaire en une structure globulaire.

Pour les alliages immergés dans une solution NaCl à 3% et polarisée potentiodynamiquement (de -0.4 à 0.2 V), la microdureté augmente légèrement d'une manière quasi-uniforme à cause des produits de corrosion formés (couche non compacte et de faible épaisseur), mais globalement, c'est le même phénomène que l'on observe : augmentation puis diminution avec le temps de vieillissement.

Tableau V-4. Les valeurs de microdureté des alliages Cu-6,5% mass. Ag dans une solution NaCl (3%).

L'alliage Cu-6,5% mass. Ag	Microdureté H_v (N / mm ²)	
	Avant l'essai	Après l'essai
Homogénéisé 32h à 760 °C	82.6	85.4
Vieilli 2h à 400 °C	91.5	94.0
Vieilli 4h à 400 °C	111.2	119.6
Vieilli 8h à 400 °C	123.7	151.0
Vieilli 25h à 400 °C	220.3	240.0
Vieilli 61h à 400 °C	140.7	180.0

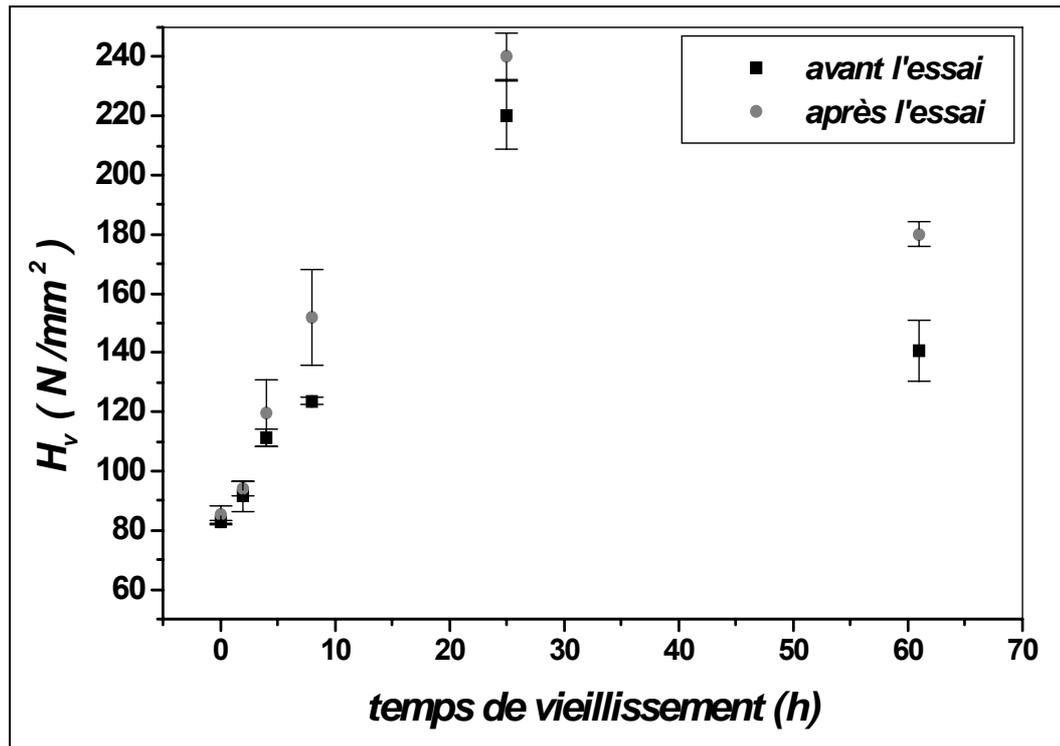


Figure V-11. Evolution de la microdureté avec le temps de vieillissement de l'alliage Cu-6,5 % mass. Ag : (a) avant, (b) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1 mV/s) dans une solution NaCl à 3%, avec agitation.

I.4- ANALYSE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

Le spectre de rayons X du cuivre pur après l'essai potentiodynamique entre -0.4V à 0.2V dans la solution NaCl 3% (Fig. V-12b) montre l'apparition d'un nouveau pic de diffraction correspondant au chlorure cuivreux (**CuCl**) et qui donne lieu à un durcissement structural.

Les spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag homogénéisé 14h à 760°C et trempé (Fig. V-13a), montrent bien les pics qui apparaissent et qui correspondent à la solution solide sursaturée avec un petit décalage par rapport à la position des pics de diffraction du cuivre pur ce qui peut s'expliquer par l'addition de l'argent [16].

Le spectre de l'alliage qui subit un traitement de vieillissement de 4h à 400 °C, montre des pics correspondant à la solution solide d'équilibre (Fig. V-13b).

Après un essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V) de l'alliage Cu-6,5% mass. Ag ayant subi un traitement d'homogénéisation et de vieillissement, l'analyse par diffraction de rayons X ne fournit aucune information sur les produits de corrosion, probablement à cause de la durée de balayage en rayons X insuffisante (1h).

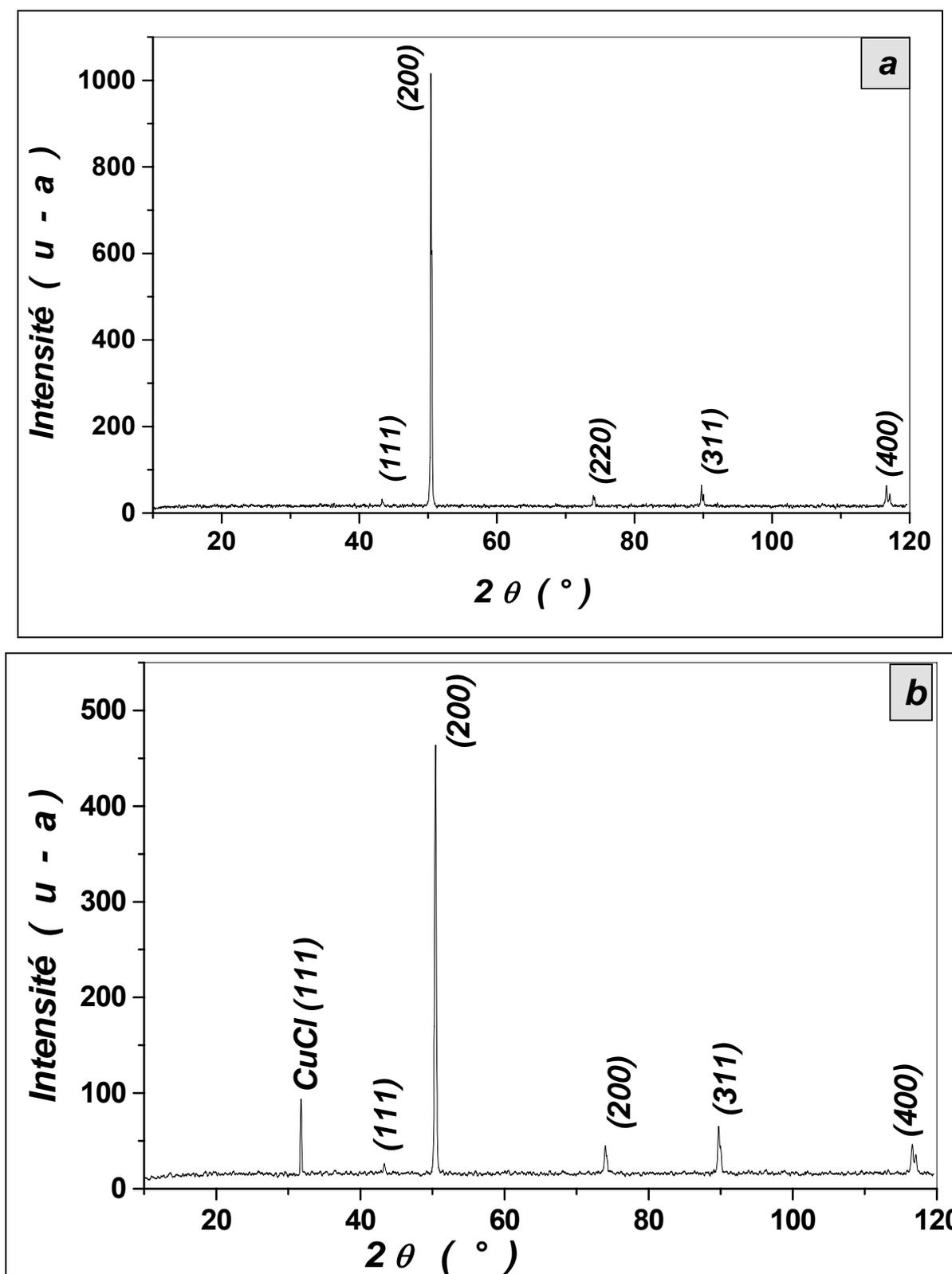


Figure V-12. Spectres de diffraction des rayons X du cuivre pur : (a) avant, (b) après un essai potentiodynamique (-0.4 a 0.2 V, 1mV/s) dans une solution NaCl à 3%, avec agitation.

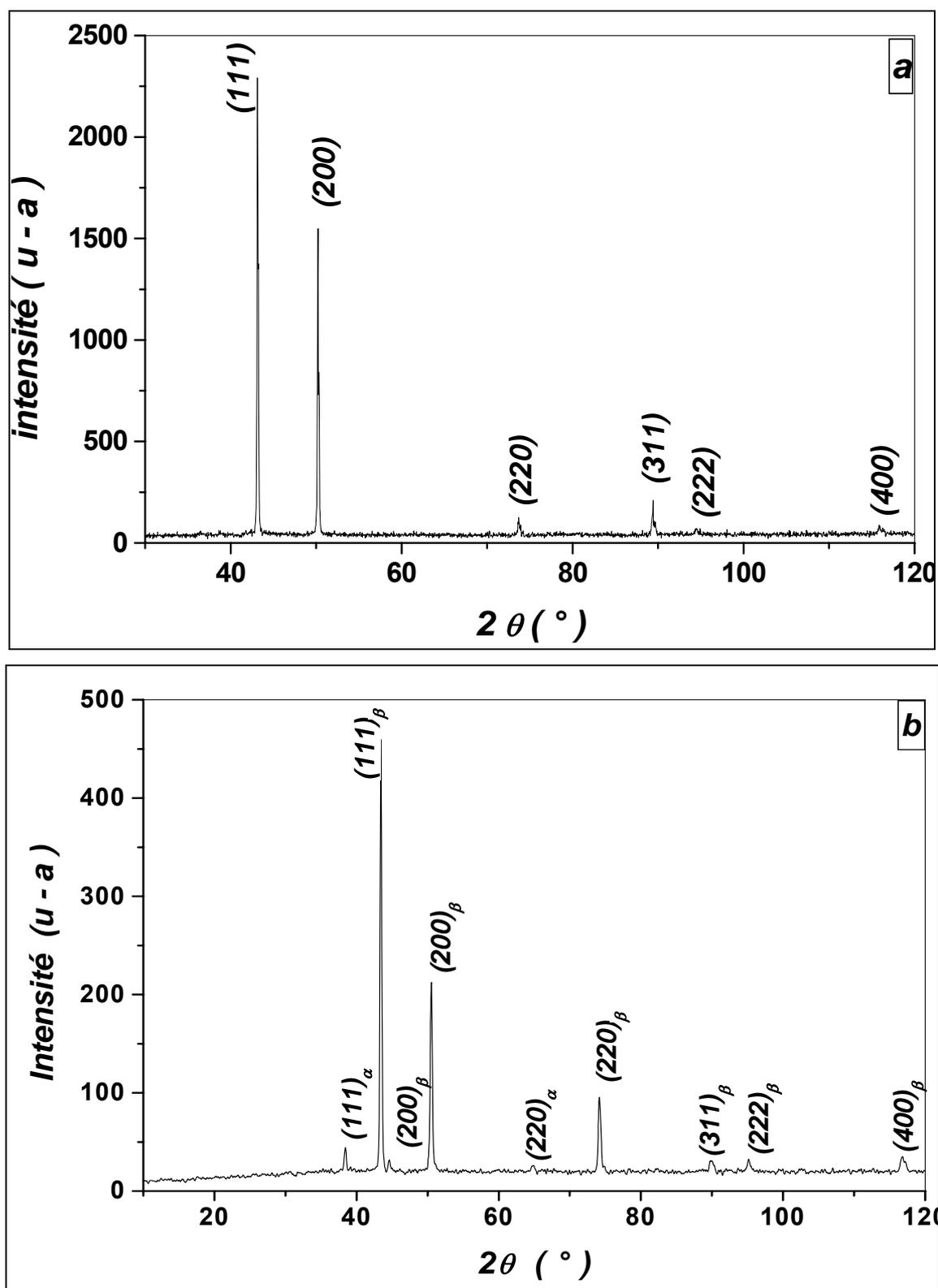


Figure V-13. Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Cu – 6,5 % mass. Ag: (a) homogénéisé 14h à 760 °C et trempé, (b) vieilli 4h à 400 °C après l'essai potentiodynamique (-0.4 a 0.2 V, 1mV/s) dans une solution NaCl à 3%, avec agitation.

II- ALLIAGE Cu-15% MASS. In

II.1- ETUDE ELECTROCHIMIQUE

II.1.1- Courbes potentiel – temps

Les courbes d'évolution des potentiels libres en fonction du temps des échantillons Cu-15% mass. In homogénéisée 132h à 640 °C, trempés à l'eau, puis vieillis à 400 °C pendant 4h, 25h et 61h et ensuite immergés dans une solution à 3% de Na Cl sont présentées dans la figure V-14. Les potentiels libres figurant dans le tableau V-5 sont donnés à 20 mV près (lissage des courbes). Signalons là aussi la présence de fluctuations.

L'effet du vieillissement conduit à un anoblissement du potentiel d'abandon, dans ce milieu stagnant, par rapport à l'état homogénéisé, nettement visible dans le cas de l'échantillon totalement vieilli (61h à 400°C).

La diffusion de l'oxygène par convection vers la surface de l'échantillon entraîne un décalage du potentiel d'équilibre vers les potentiels plus négatifs dans le cas de l'alliage homogénéisé et trempé, ainsi que pour les échantillons vieillis dans les états intermédiaires (Fig. V-15). Par contre, pour l'échantillon totalement vieilli, le potentiel s'anoblit à l'état aéré: il passe de -160 mV à -75 mV, soit environ une centaine de millivolts.

Comme nous l'avons bien souligné dans le cas de l'alliage Cu-Ag, insistons ici également, à partir des essais précédemment effectués, sur le fait qu'il faut s'attendre à une réponse en corrosion du matériau traité sensiblement différente selon les traitements thermiques et les conditions expérimentales.

Tableau V-5. Potentiels libres des alliages Cu-15% mass. In dans une solution NaCl (3%).

Cu-15% mass. In	E_{corr} (mV/ECS)	
	Sans agitation	Avec agitation
Homogénéisé 132h à 640 °C	-222	-252
Vieilli 2h à 400 °C	-225	-240
Vieilli 4h à 400 °C	-202	-255
Vieilli 25h à 400 °C	-201	-224
Vieilli 61h à 400 °C	-162	-75

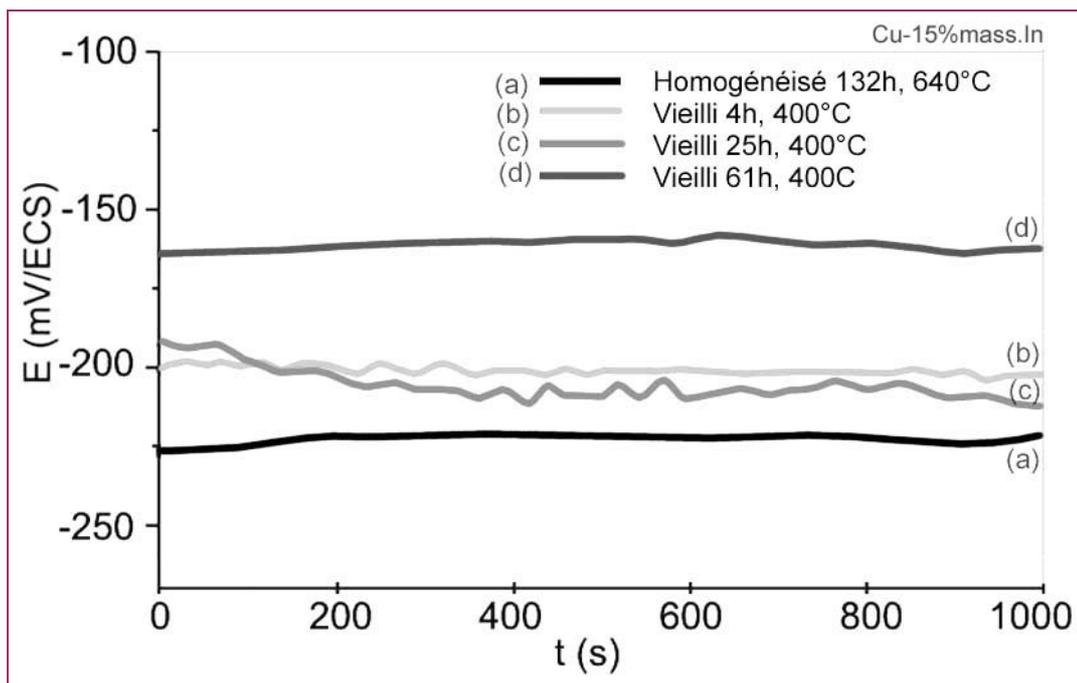


Figure V-14. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps de l'alliage Cu-15% mass.In dans une solution stagnante NaCl à 3%: (a) homogénéisé 132h à 640 °C, (b) vieilli 4h, (c) vieilli 25h, (d) vieilli 61h à 400 °C.

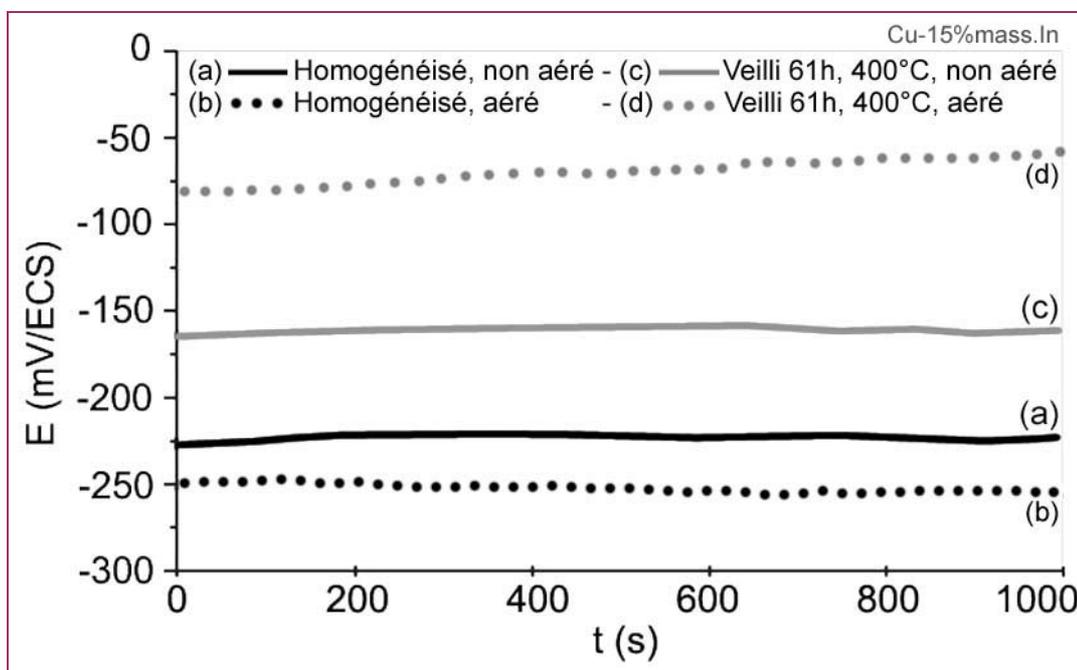


Figure V-15. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps de l'alliage Cu-15% mass. In : homogénéisé 132h à 640 °C : (a) avec et (b) sans agitation ; Vieilli 61h à 400 °C : (c) avec et (d) sans agitation, dans une solution NaCl à 3%.

II.1.2- Essais de polarisation

L'examen de la courbe de polarisation $I = f(E)$ montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'alliage Cu-15% mass. In (Fig. V-16 et V-17).

Sans agitation : L'état homogénéisé se caractérise par un domaine passif très étendue (Fig.V.16a), environ 300 mV, ceci en absence d'agitation. Il apparaît ensuite qu'avec l'augmentation du temps de vieillissement, ce palier diminue à l'état d'initiation des précipités (fig. V.16b), disparaît à l'état intermédiaire (fig. V.17a), pour enfin augmenter lorsqu'on atteint l'état de vieillissement final de 61h à 400°C (fig.V.17b). Tout comme l'échantillon précédemment étudié, Cu-6.5%Ag, on constate l'apparition, dans l'état homogénéisé et vieilli durant 61h, un pic d'activité sur le palier de passivation. L'existence d'un domaine transpassif apparaît nettement lors de l'initiation des précipités (Vieilli 2h) : le potentiel transpassif est de 0V avec un palier de diffusion d'environ 10 mA/cm². Le cas intermédiaire présente certaines particularités par rapport aux états suivants : pour une faible polarisation anodique (de l'ordre de 60 mV), le courant augmente brutalement puis va vers une stabilité croissante jusqu'à 1 mA/cm², en passant par des états intermédiaires d'oxydation (décrochements).

Concernant les potentiels d'équilibre de notre système, signalons en particulier que celui-ci, en circuit ouvert, est plus noble dans l'état d'homogénéisation que l'état de vieillissement à 61h, signifiant que les oxydes formés sont certainement plus stables dans le premier cas.

Avec agitation : L'agitation de la solution influe sur le potentiel de corrosion, le courant de corrosion et le courant anodique.

Le potentiel de corrosion se décale vers les valeurs négatives, (peut-être à l'exception de l'état intermédiaire), d'une manière plus remarquable à l'état d'homogénéisation (de l'ordre de 100 mV).

L'effet de l'oxygène se manifeste très clairement sur la courbe de polarisation anodique où l'on constate la disparition du palier de passivation dans l'état homogénéisé et vieilli 2h, alors qu'il persiste, en diminuant sensiblement, dans le cas vieilli 61h. De plus, dans ce dernier cas, le pic d'activité signalé plus haut, existe dans un domaine de potentiel plus étroit, signifiant que les produits de corrosion, plus stables, se sont formés plus rapidement grâce à la diffusion de l'oxygène.

Par contre, pour l'état intermédiaire, l'effet de l'agitation n'a semble-t-il pas un effet très marquant : globalement, la courbe de polarisation ne varie pas tellement.

Tableau V-6. Valeurs de R_p et i_{corr} de l'alliage Cu-15% mass. In dans la solution NaCl 3%.

Paramètres de corrosion	Sans agitation				Avec agitation			
	R_p ($M\Omega/cm^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (nA)	R_p ($M\Omega/cm^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (nA)
Homogénéisé 132 h à 640 °C	11	99	103	2	10	100	100	2
Vieilli 2h à 400 °C	7	99	99	3	7	96	97	3
Vieilli 4h à 400 °C	5	101	100	4	7	100	98	3
Vieilli 8h à 400 °C	5	100	102	4	7	98	98	3
Vieilli 25h à 400 °C	3	93	95	6	5	99	98	4
Vieilli 61h à 400 °C	4	97	101	6	4	100	95	5

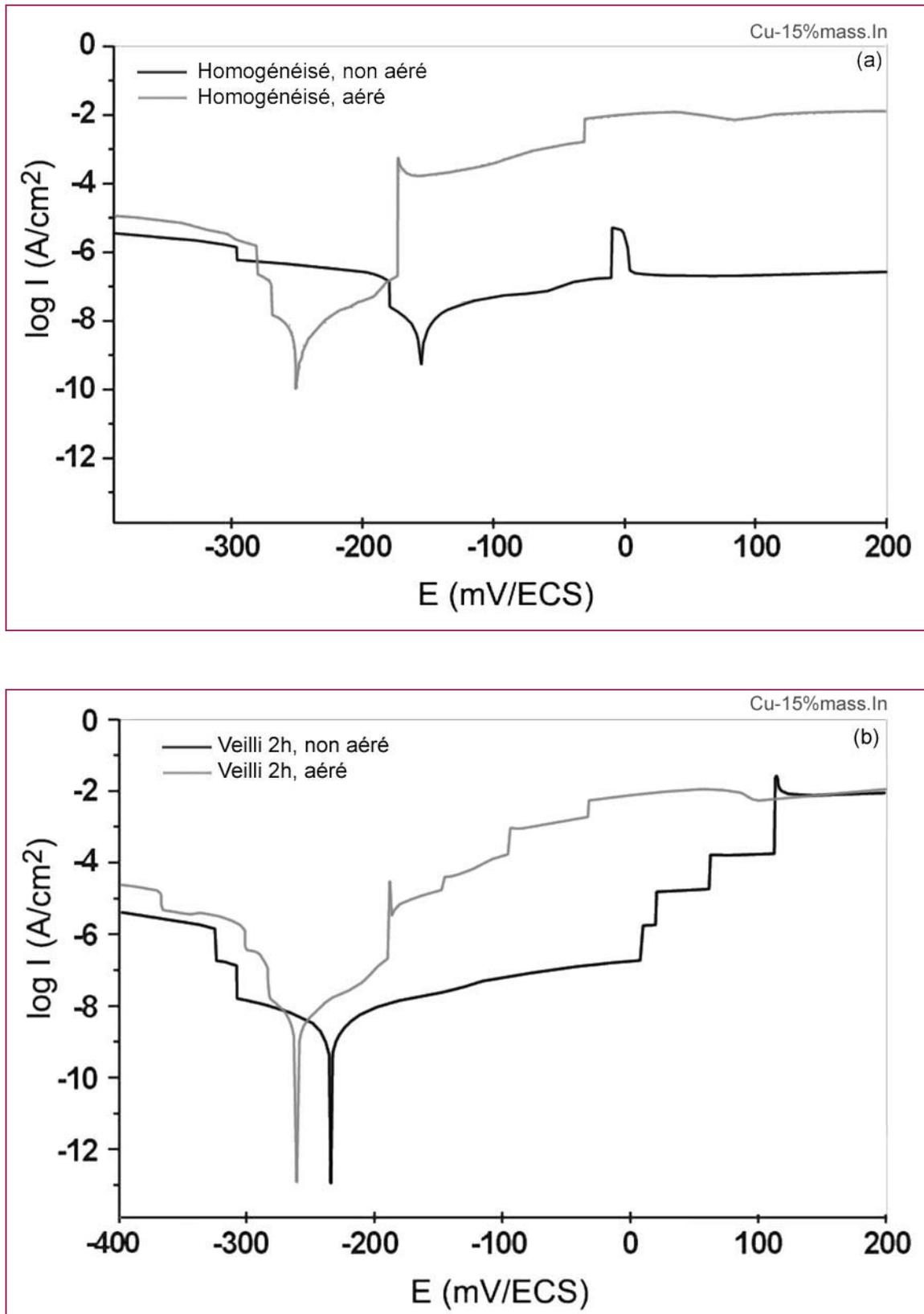


Figure V-16. Courbes potentiodynamiques de l'alliage Cu-15% mass. In: (a) homogénéisé 132h à 640 °C et trempé, (b) vieilli 2h à 400 °C immergé dans une solution à 3 % de NaCl ($v=1mV/s$).

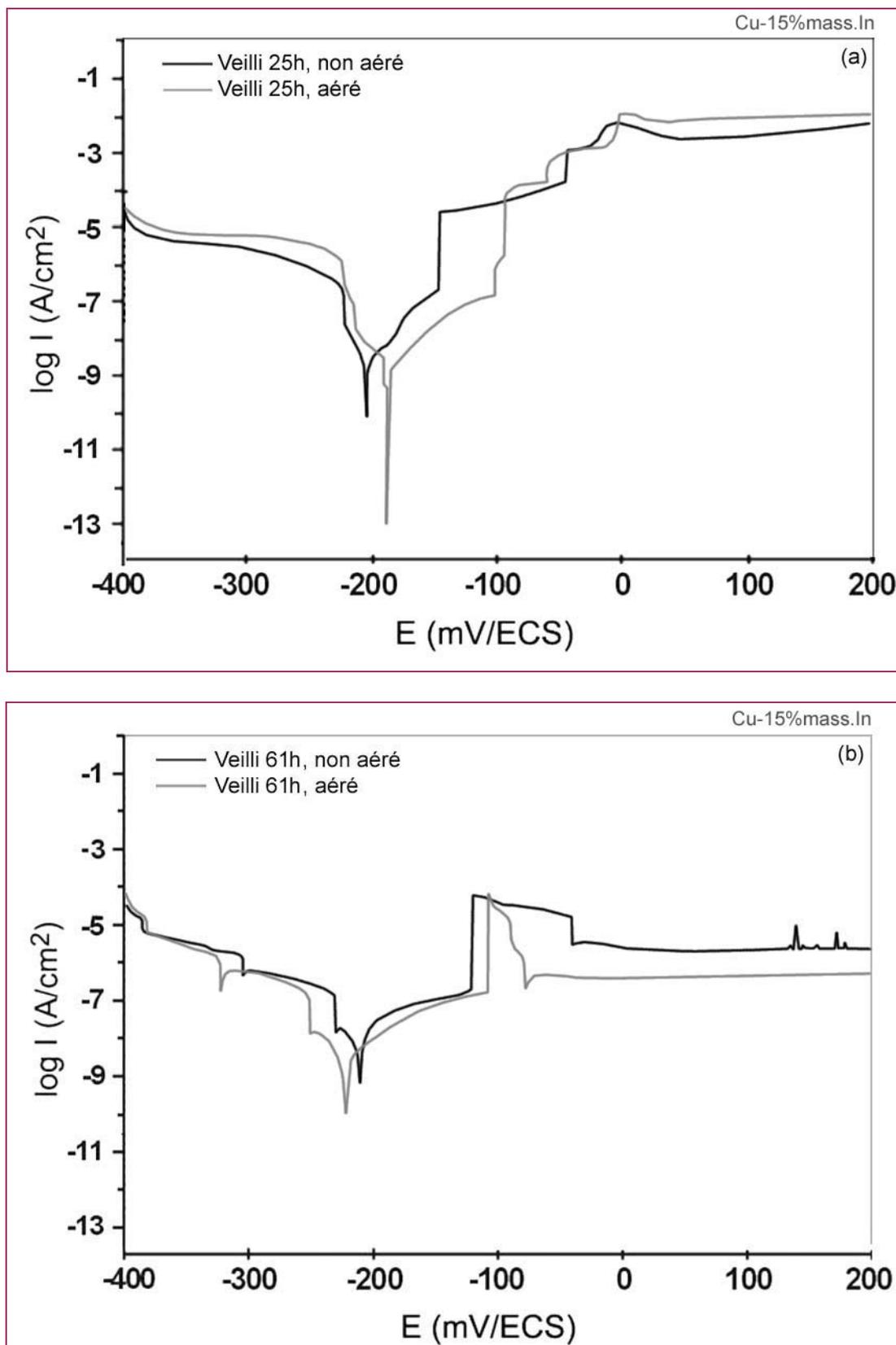


Figure V-17. Courbes potentiodynamiques de l'alliage Cu-15% mass. In: (a) vieilli 25h, (b) vieilli 61h, immergé dans une solution à 3% de NaCl ($v=1\text{mV/s}$).

II.1.3- Courbes de polarisation cyclique

L'évolution des courbes de polarisation cyclique (Fig. V-18 et V-19) montrent clairement que dans le cas de l'alliage Cu-15% mass. In vieilli 61h à 400 °C l'existence d'une boucle hystérésis positive remarquable, relativement aux autres états, avec une forte densité de courant anodique retour.

- Etat désaéré : Le potentiel d'équilibre retour est nettement plus noble qu'à l'aller avec une différence de potentiel d'environ 150 mV (tab.V.7). A l'état de formation des précipités (2h) et l'état intermédiaire (25h), lors du balayage retour, on observe l'apparition d'un pic d'activité cathodique qui précède un palier de diffusion cathodique. Signalons que la surface de l'échantillon au terme des essais effectués, montre une forme de corrosion par piqûres : à l'oeil vu, l'état de surface demeure brillant.

- Etat aéré : Quand on agite la solution, l'écart entre les potentiels aller et retour, reste du même ordre de grandeur que précédemment, soit environ 150mV.

On note un décalage des potentiels vers des valeurs plus positifs à l'aller dans les états vieillis à la différence de l'état homogénéisé.

En échelle linéaire (Fig. V-20), on observe l'apparition d'un pic cathodique correspondant à la réduction des réactions anodiques précédentes. Son intensité diminue à l'état vieilli 61h, pour lequel nous avons une grande boucle d'hystérésis, ce qui montre que la résistance de corrosion est plus élevée à l'état d'homogénéisation.

Tableau V-7. Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation cyclique des alliages.

	Sans agitation				Avec agitation			
	E_{corr} (aller) (mV)	E_{corr} (retour) (mV)	i_{corr} (aller) (nA)	i_{corr} (retour) (nA)	E_{corr} (aller) (mV)	E_{corr} (retour) (mV)	i_{corr} (aller) (nA)	i_{corr} (retour) (nA)
Homogénéisé 132h à 640 °C	-172	-63	2	3	-212	-105	3	2
Vieilli 2h, 400°C	-212	-100	3	4	-203	-104	4	2
Vieilli 4h, 400°C	-177	-84	5	3	-183	-103	4	3
Vieilli 8h, 400°C	-227	-103	6	5	-194	-172	5	7
Vieilli 25h, 400°C	-223	-92	6	5	-179	-89	6	5
Vieilli 61h, 400°C	-210	-11	5	7	-166	-64	2	4

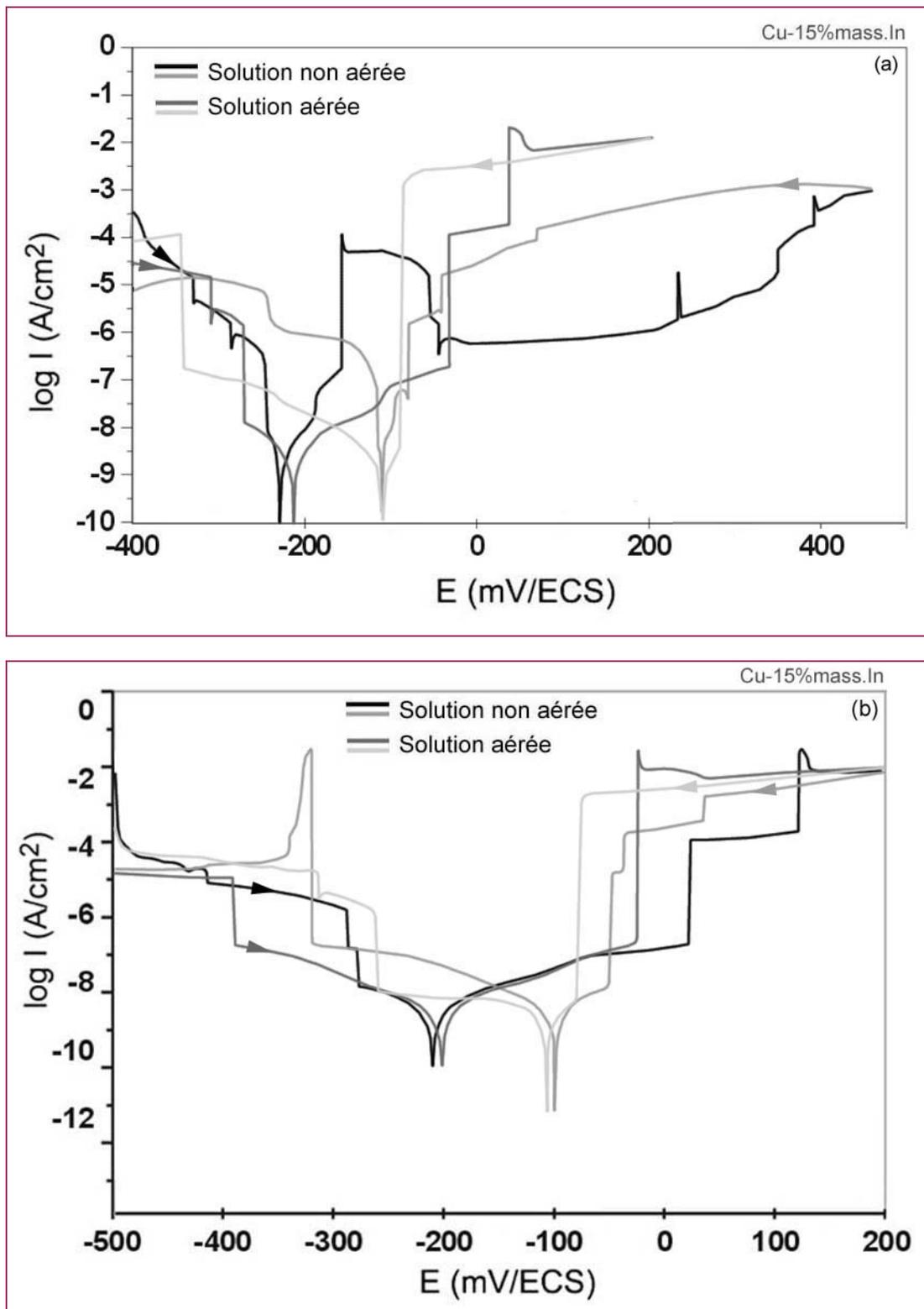


Figure V-18. Courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-15% mass.In : (a) homogénéisé 132h à 640 °C et trempé à l'eau, (b) vieilli 2h à 400 °C immergé dans une solution à 3% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).

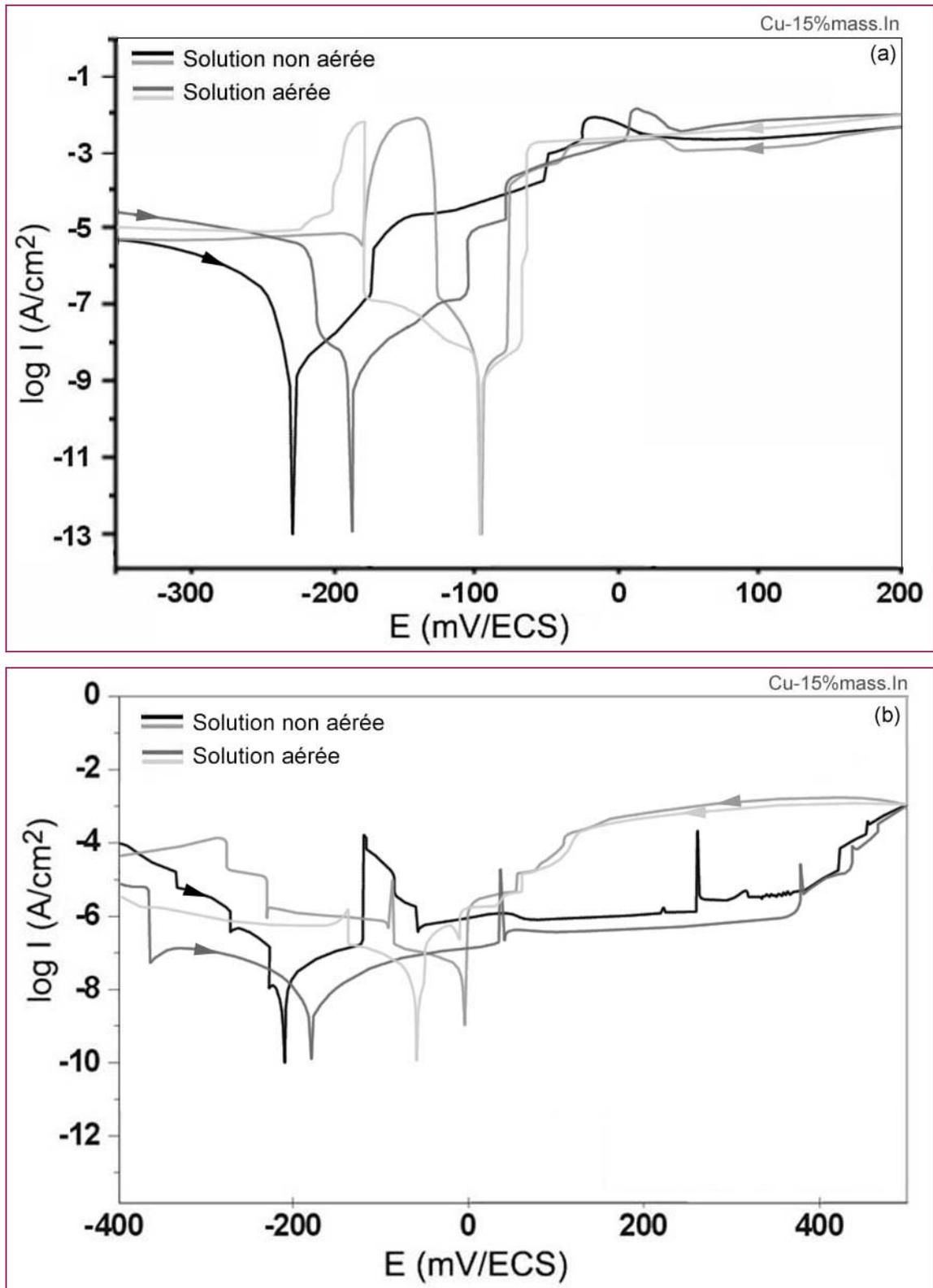


Figure V-19. Courbes de polarisation cyclique de l'alliage Cu-15% mass. In :
(a) vieilli 25h, (b) vieilli 61h à 400 °C immergé dans une solution à 3% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).

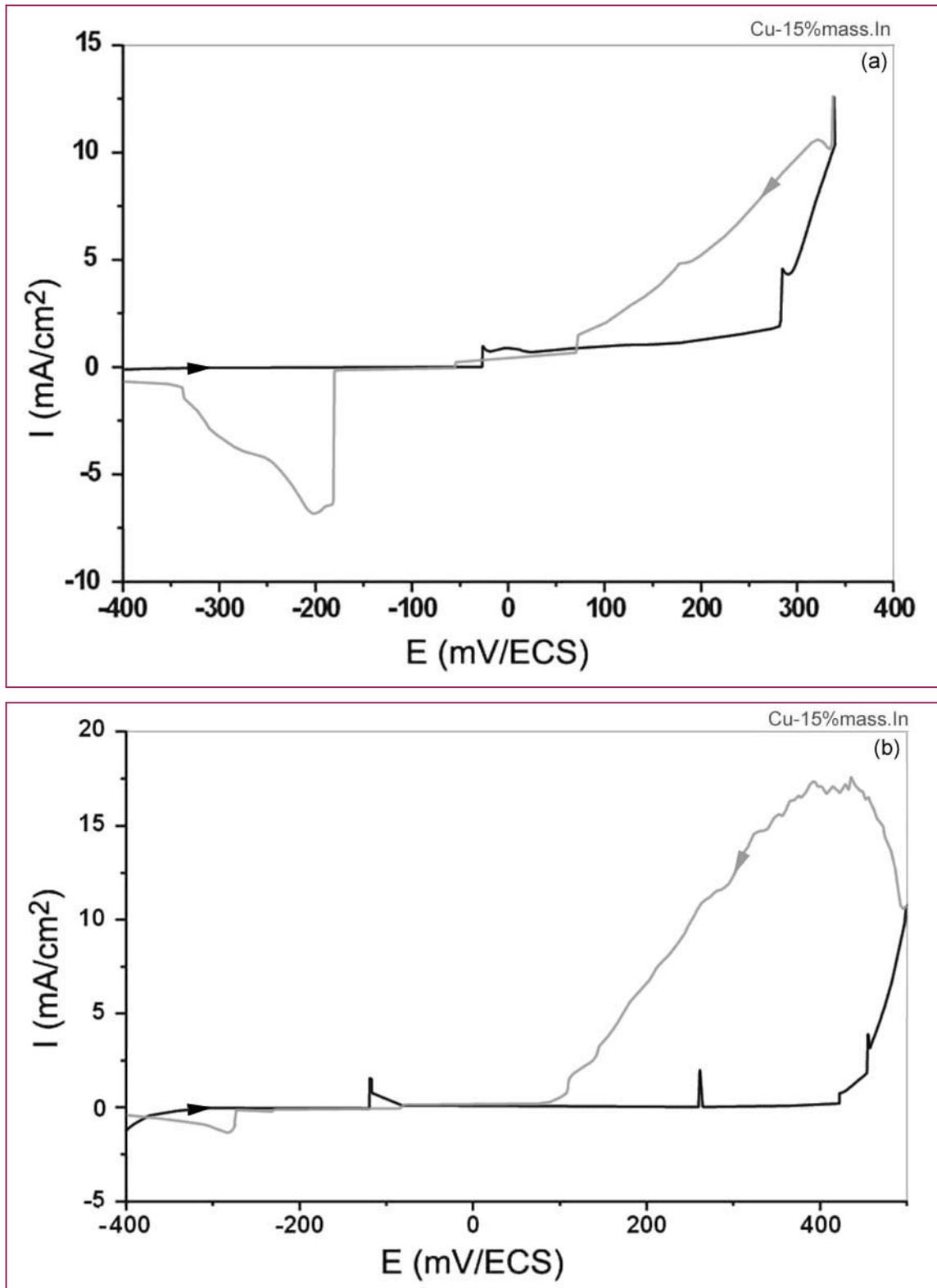


Figure V-20. Courbes de polarisation cyclique en échelle linéaire de l'alliage Cu-15% mass.In : (a) homogénéisé 132h à 640 °C et trempé à l'eau, (b) vieilli 61h à 400°C immergé dans une solution à 3% de NaCl aérée (vitesse de balayage: 1mV/s).

II.2- ETUDE EN MICROSCOPIE OPTIQUE**- Etat homogénéisé 132h/640°C**

L'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé 132h à 640°C et trempé à l'eau présente une microstructure homogène caractéristique d'un système monophasé avec une taille de grains variable, comprenant des macles à l'intérieur des grains (Fig. V-21a et V-21b).

Après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2V, 1mV/s, 30 min), en milieu NaCl 3% agité, on observe un type de corrosion par piqûres. En parallèle, il s'est produit une légère corrosion superficielle selon l'orientation cristallographique (à l'identique d'une simple attaque chimique) (Fig. V-21c et V-21d). Cette micrographie atteste de la bonne résistance à la corrosion de ce matériau pris à l'état homogénéisé 132h à 640°C, comme cela est confirmé par l'essai de polarisation effectué.

Etat vieilli 4h/400°C

Au cours du vieillissement de 4h à 400°C, on observe la formation de précipités sur les joints de grains comme des cellules contenant des lamelles fines (Fig. V-22a et V-22b). Après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2V, 1mV/s) dans la solution agitée, l'échantillon subit une corrosion de type généralisé, ce qui correspond effectivement aux essais potentiodynamiques pour lesquels on obtient un fort courant anodique autour de 200 mV (Fig. V-22c et V-22d).

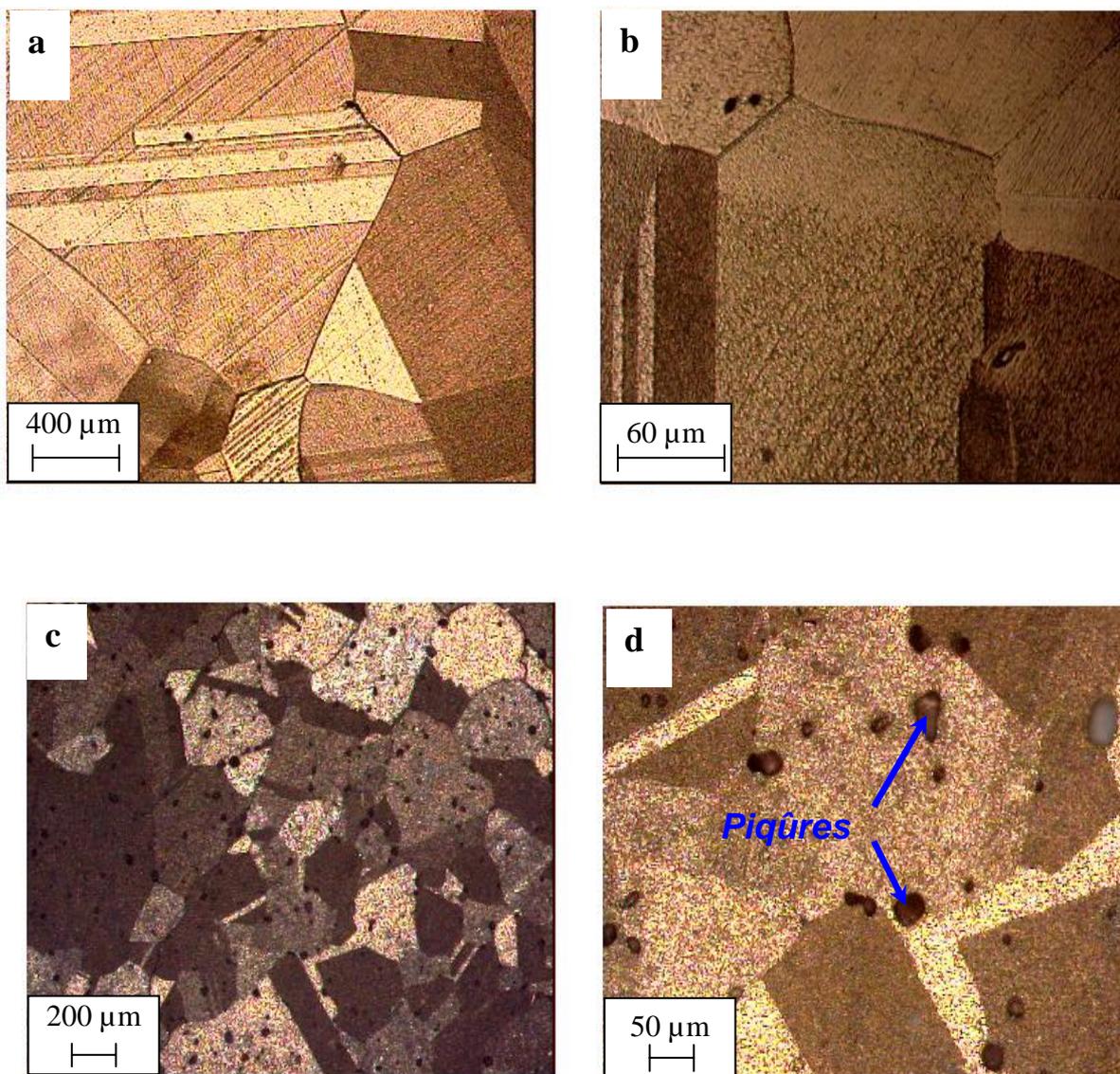


Figure V-21. Microstructure de l'alliage Cu – 15 % mass. In homogénéisé 132 h à 640°C, trempé à l'eau : (a) avant, (b) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s), immergé dans une solution à 3% de NaCl agitée.

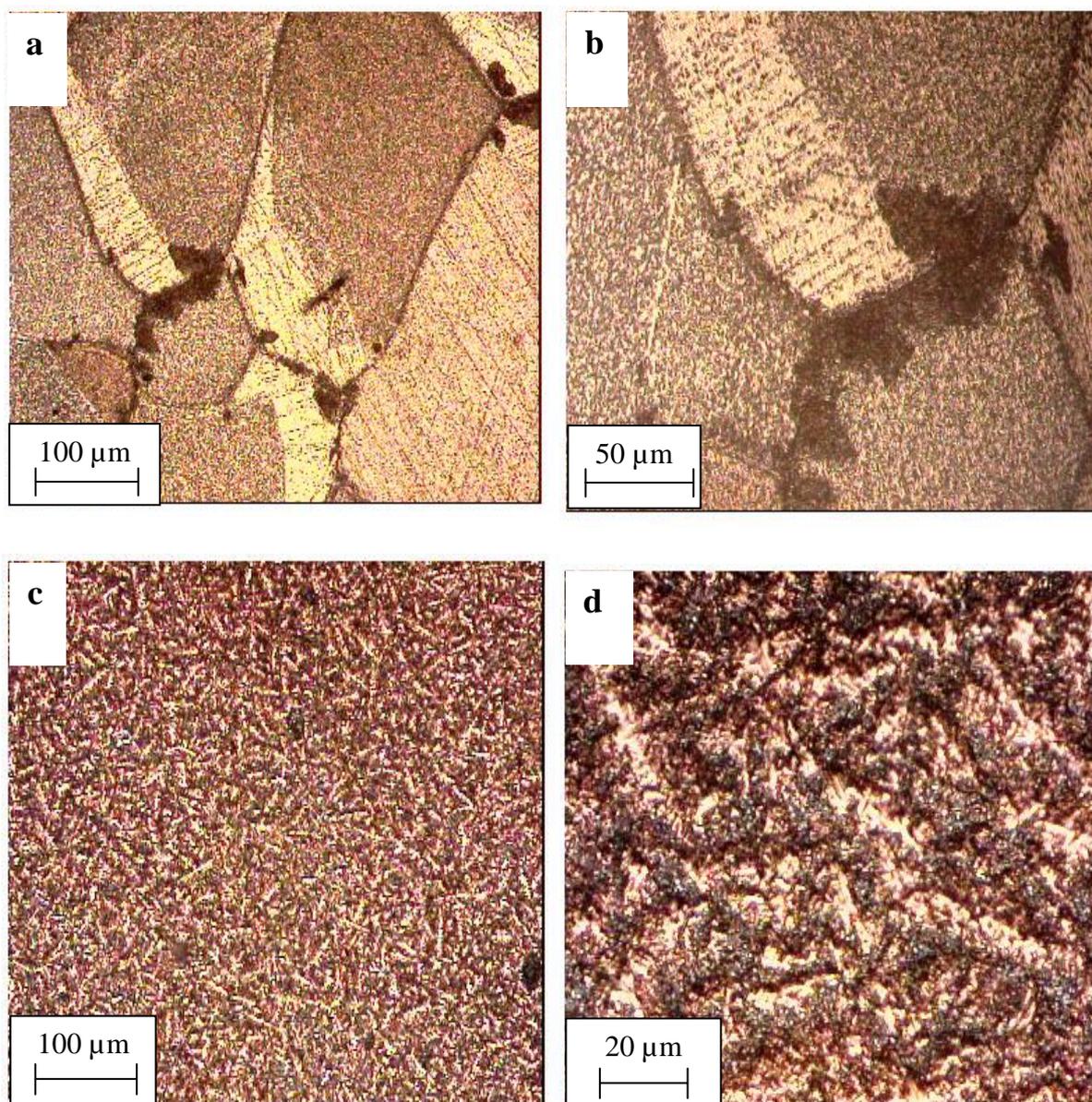


Figure V-22. Microstructure de l'alliage Cu – 15 % mass In vieilli 4h à 400 °C: a et b) avant, (c et d) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s), immergé dans une solution à 3% de NaCl agitée.

II.3- ESSAIS DE MICRODURETE

Pour l'alliage Cu-15% mass. In homogénéisé et trempé, la valeur de microdureté est égale à 107 N/mm² puis elle augmente ensuite en fonction du temps de vieillissement jusqu'à une valeur maximale correspondant au traitement de 25 h à 400 °C, elle diminue jusqu'à atteindre l'état d'équilibre des précipités (maintien 61h à 400 °C). Une interprétation analogue à celle présentée pour l'alliage Cu-6.5% mass. Ag peut être donnée également.

Sur les alliages traités thermiquement et soumis à l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s) dans une solution à 3% de NaCl agitée pendant 30 min, on observe la même évolution des valeurs de la microdureté qu'avec l'alliage Cu-Ag, avec un durcissement remarquable. La présence des oxydes sur la surface, élève sensiblement la dureté de matériau (Fig. V-23).

Tableau V-8. Valeurs de la microdureté de l'alliage Cu-15% mass. In dans une solution de NaCl (3%).

	Microdureté H _v (N / mm ²)	
	Avant l'essai	Après l'essai
Homogénéisé 132h à 640 °C	106.5	112.3
Vieilli 2h à 400 °C	149.8	194.8
Vieilli 4h à 400 °C	168.6	257.5
Vieilli 8h à 400 °C	223.3	357.9
Vieilli 25h à 400 °C	484.9	550.5
Vieilli 61h à 400 °C	188.7	236.6

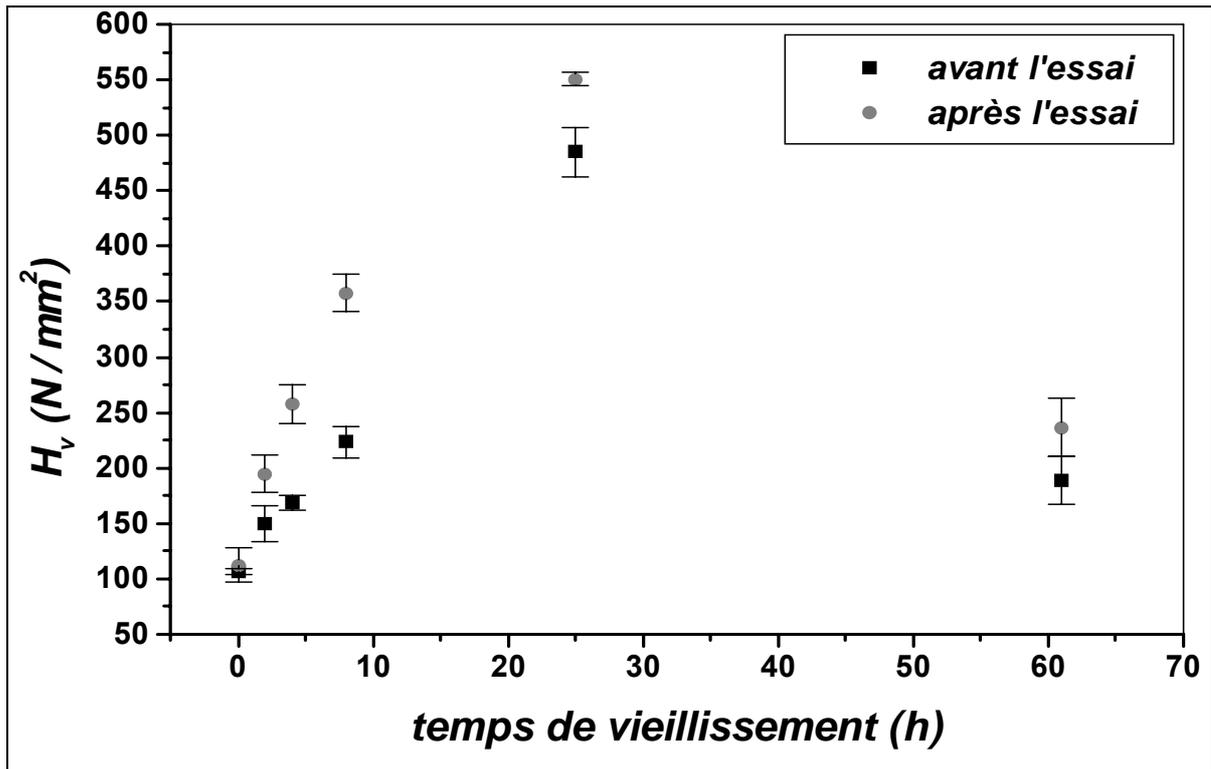


Figure V-23. Mesures de la microdureté de l'alliage Cu -15 % mass In : (a) avant, (b) après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s) immergé dans une solution à 3% de NaCl agitée.

II.4- ANALYSE EN DIFFRACTION DES RAYONS X

Des analyses par diffraction des rayons X de l'alliage Cu-15 % mass. In, nous n'avons pu tirer aucune information, ni sur la formation de la nouvelle phase (la phase précipitée) ni sur les oxydes qui se forment sur la surface après l'essai potentiodynamique.

Le spectre de l'échantillon homogénéisé 132h à 640 °C et trempé (Fig. V-24a), montrent les pics correspondant à la solution solide sursaturée, avec un léger décalage par rapport à la position des pics de diffraction du cuivre pur, ce qui peut s'expliquer par l'addition de l'élément In.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage vieilli 2h à 400 °C après l'essai potentiodynamique (-0.4 à 0.2 V, 1mV/s) immergé dans une solution à 3% de NaCl agitée pendant 30 min, montre seulement les pics correspondant à la phase α , mais pas ceux de la solution solide d'équilibre ni les pics relatifs aux oxydes formés (Fig. V-24b).

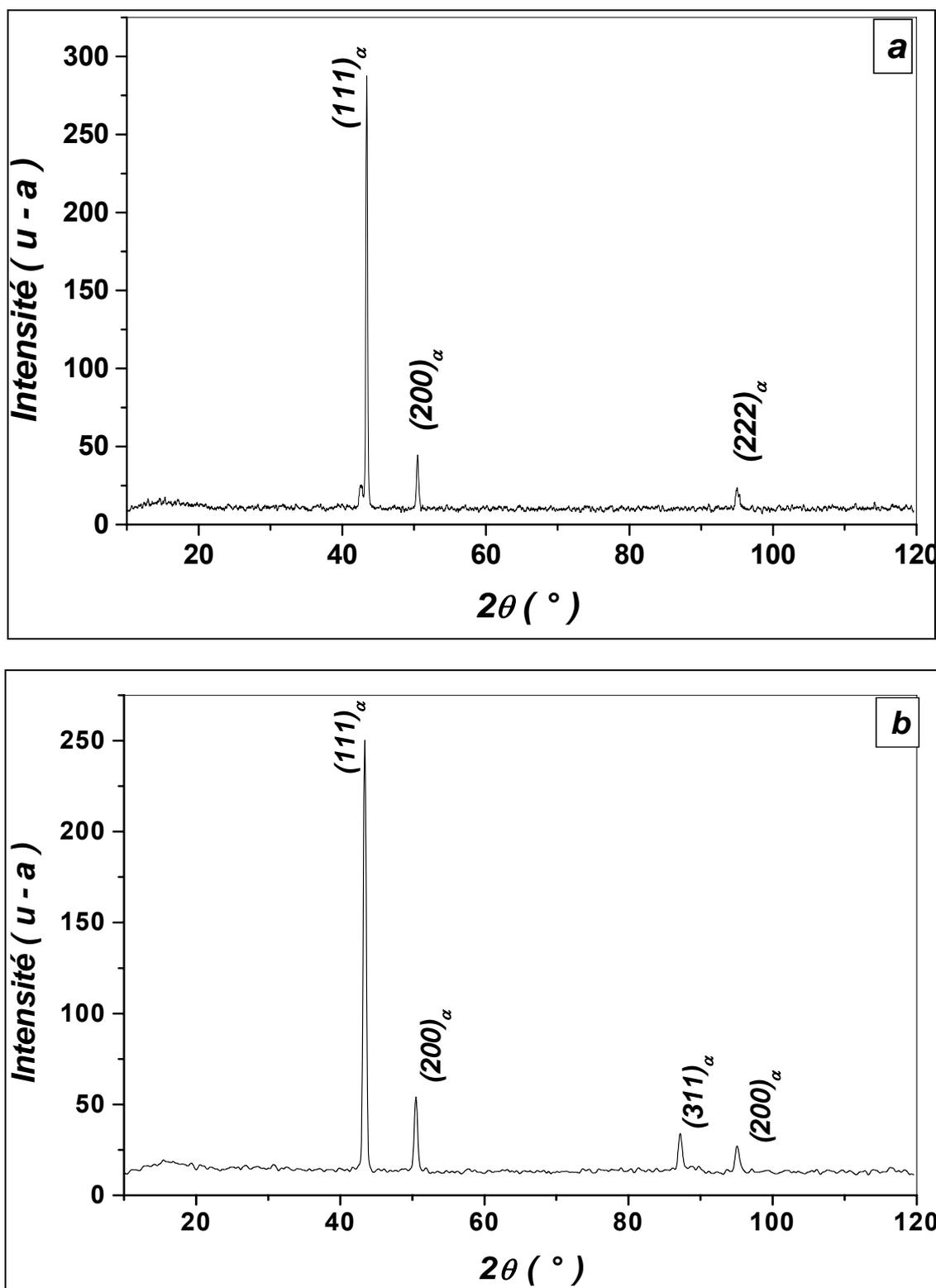


Figure V-24. Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Cu - 15 % mass. In : (a) homogénéisé 132h à 640 °C, trempé à l'eau, et (b) vieilli 2h à 400°C, après l'essai potentiodynamique (-0.4 a 0.2 V, 1mV/s) dans une solution NaCl (3%) agitée.

III- COMPARAISON ENTRE LES DEUX ALLIAGES

III. 1- Courbes potentiel – temps

La courbe $E = f(t)$ présente l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert des alliages Cu-6,5% mass. Ag et Cu-15% mass. In au cours des traitements d'homogénéisation et de vieillissement, immergés dans une solution stagnante NaCl à 3% (Fig. V-25).

La figure V.25 montre clairement la position relative des potentiels d'équilibre des alliages Cu-Ag et Cu-In étudiés : pour chacun, le matériau pris dans son état vieilli durant 61h (précipitation maximale) possède un potentiel naturel dans la solution NaCl 3% plus noble que dans l'état homogénéisé. On note également que les potentiels d'équilibre de ces deux matériaux, à l'état homogénéisé, sont très voisins, alors que, dans l'état vieilli, c'est l'alliage Cu-In qui a un potentiel plus noble, donc il est plus oxydant que l'alliage Cu-Ag.

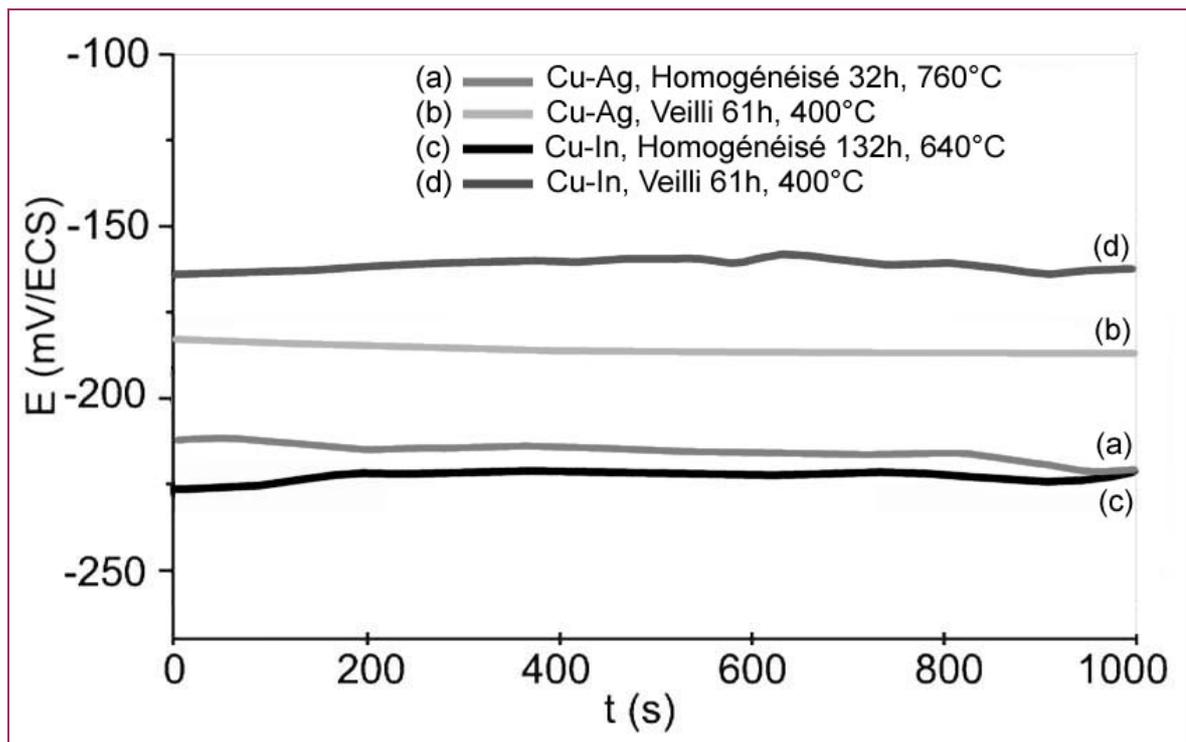


Figure V-25. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps des alliages Cu-6,5 % mass. Ag : (a) homogénéisé 32h à 760 °C, (b) vieilli 61h à 400 °C, et Cu-15% mass. In : (c) homogénéisé 132h à 640 °C, (d) vieilli 61h à 400 °C dans une solution NaCl à 3%, sans agitation.

III. 2- Courbes potentiodynamiques

La figure V-26 présente l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé $I = f(E)$ des alliages Cu-6,5% mass. Ag et Cu-15% mass. In selon le traitement appliqué.

La figure V.26 représente les courbes potentiodynamiques correspondant à nos deux matériaux dans leurs états homogénéisés et vieillis (61h). L'alliage Cu-In se distingue de l'alliage Cu-Ag par le fait qu'il possède, pour ces deux états, un large palier de passivation dénotant une aptitude meilleure à la résistance à la corrosion, ceci du fait de l'existence dans le domaine passif d'une couche d'oxyde relativement protectrice.

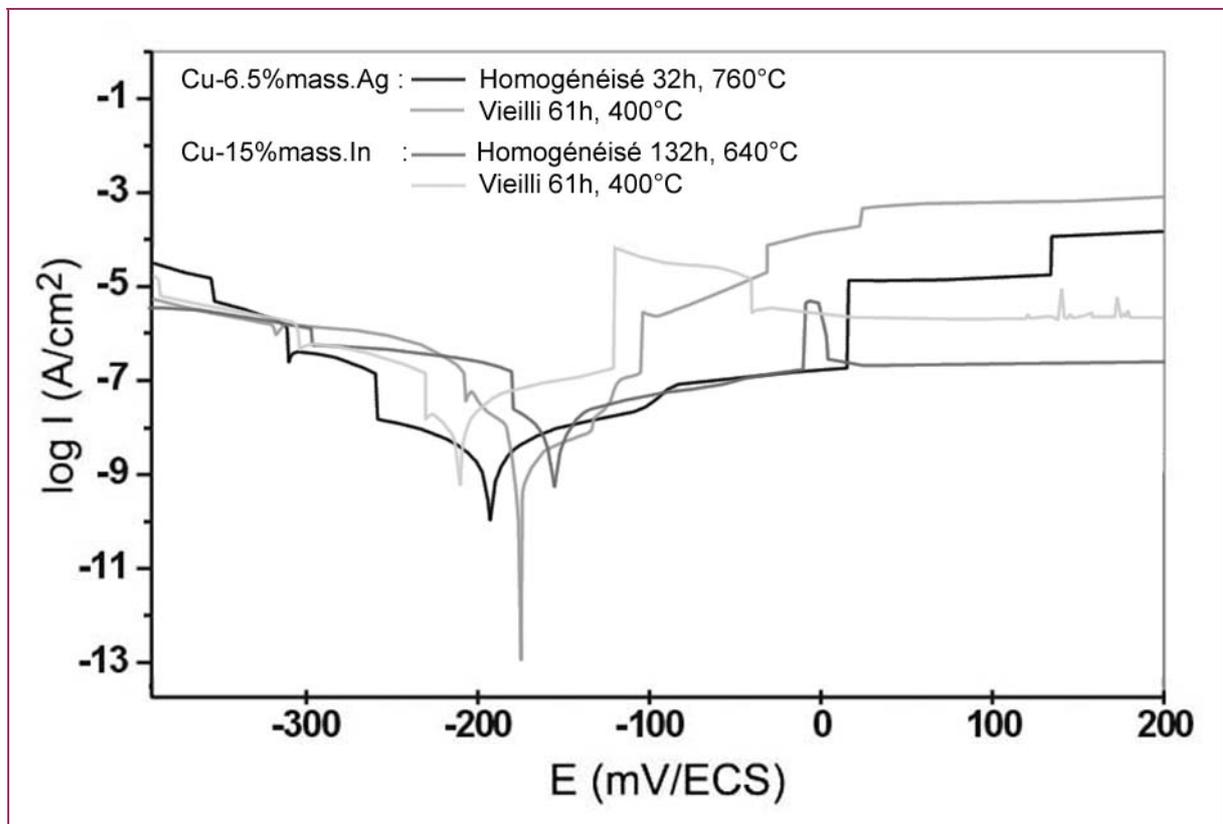


Figure V-26. Courbes de polarisation des alliages Cu-6,5 % mass.Ag, (a) homogénéisé 32h à 760 °C, (b) vieilli 61h à 400 °C et Cu-15% mass.In (c) homogénéisé 132h à 640 °C, (d) vieilli 61h à 400 °C dans une solution stagnante de NaCl à 3% (1mV).

CONCLUSION GENERALE

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Le développement des nouvelles techniques a conduit les chercheurs à étudier, en plus des phénomènes classiques qui sont souvent encore mal connus, le comportement des matériaux traditionnels placés dans des conditions d'utilisation tout à fait inhabituelles, et aussi de chercher des alliages nouveaux résistant à la corrosion, comme les alliages à base de cuivre.

D'autre part, la compréhension des divers aspects des transformations de phases est plus que nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phases à l'état solide, et parmi les plus intéressantes qui ont longtemps attiré de nombreux chercheurs, on peut citer la précipitation discontinue qui se produit lors des traitements de vieillissement menant à une transformation à l'état solide d'une solution sursaturée (phase α_0) en deux phases distinctes β et α apparaissant le plus souvent sous forme de structure lamellaire. Elle se développe à partir d'un joint de grain.

Pour notre part, les traitements de vieillissement ayant une incidence sur les mécanismes de corrosion d'une manière générale, ce mémoire se veut une étude préliminaire combinant traitements thermiques et corrosion électrochimique, réalisée sur des solutions solides des alliages Cu- 6,5% mass. Ag et Cu-15% mass. In qui subissent la précipitation discontinue. Rappelons que nous n'avons pas trouvé dans la littérature scientifique, beaucoup d'études sur cet aspect, se référant aux alliages pré-cités.

Pour suivre le comportement à la corrosion des échantillons traités thermiquement, nous avons largement utilisé les méthodes électrochimiques appuyées par des observations métallographiques, des mesures de microdureté et des analyses aux rayons X. Grâce à ces méthodes, nous avons tenté de donner un aperçu sur les différentes réponses des matériaux traités vis-à-vis d'une solution agressive de NaCl 3%.

CONCLUSION GÉNÉRALE

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

En ce qui concerne le choix des paramètres expérimentaux de l'étude électrochimique, rappelons que la vitesse de balayage doit être choisie la plus faible possible pour permettre l'apparition de la plupart des processus réactionnels qui interviennent à la surface matériau/électrode. Pour notre part, nous avons choisi la vitesse de balayage de 1mV/s.

L'étude électrochimique proprement dite nous permet de conclure que:

- Le tracé des courbes $E=f(t)$ montre que les potentiels de dissolution sont plus nobles à l'état des précipités denses qu'à l'état homogénéisé dans une solution stagnante. Cette différence est naturellement attribuée aux précipités dont il serait intéressant de connaître la nature.
- L'agitation de la solution entraîne que les potentiels en circuit ouvert sont plus nobles à l'état de formation des précipités, au contraire de l'état d'homogénéisation, signifiant probablement que l'oxydation du matériau va vers une amélioration de ses propriétés protectrices, cela, dans les deux systèmes d'alliages Cu-6,5% mass. Ag et Cu-15% mass. In.
- Nous constatons également que la densité de courant augmente avec l'augmentation du temps de vieillissement dans le cas de l'alliage Cu-6.5 % mass. Ag contrairement à l'alliage Cu-15 % mass. In qui forme une couche passive compacte à l'état de formation des précipités dans la solution stagnante (vieilli 61h à 400 °C).
- Il faut noter également que l'aération de la solution favorise la formation de la couche passive dans l'état de vieillissement (précipitation discontinue), plus que dans l'état d'homogénéisation.
- La comparaison entre les courbes potentiodynamiques établies lorsque la solution est stagnante révèle que l'alliage Cu-15% mass. In forme une couche passive compacte par rapport à l'alliage Cu-6,5% mass. Ag.
- Les courbes potentiodynamiques confirment la compacité de la couche passive dans les deux systèmes d'alliages, alors qu'à l'état de vieillissement (61h à 400 °C) dans l'alliage Cu-15 % mass. In, on observe parallèlement l'apparition d'un pic d'activité anodique.
- Les valeurs du courant de corrosion i_{corr} calculées graphiquement par la méthode des droites de Tafel, ne montrent pas de grandes variations.

CONCLUSION GENERALE

- La microscopie optique révèle des changements morphologiques ayant eu lieu au cours des traitements de vieillissement autour des joints des grains. Après les essais électrochimiques, des produits de corrosion apparaissent sur la surface des échantillons.
- En particulier, les mesures de microdureté confirment l'existence des oxydes qui précipitent sur la surface des alliages (sensible augmentation de la microdureté).
- L'augmentation de la microdureté au-delà du vieillissement de 25h peut manifestement être associée à la disparition du palier de passivation lors des essais électrochimiques dans NaCl 3% et le mauvais comportement à la corrosion tant pour l'alliage Cu-Ag que Cu-In. Il serait intéressant d'approfondir cet aspect du problème.
- Enfin, il faut noter la détection de la phase précipitée dans le système d'alliage Cu - 6,5 % mass. Ag par diffraction à rayons X.

PRESPECTIVES

Le travail entrepris a abouti à un certain nombre de résultats accompagnés des interprétations avancées à l'aune des expériences réalisées, mais il n'en demeure pas moins que cette étude demande des affinements qui font l'objet de nos perspectives de recherche. En particulier, l'analyse des produits de corrosion, au moyen de la sonde électronique, et de la fluorescence X, les mesures d'impédance électrochimiques en vue de cerner les mécanismes de corrosion, nous aiderons à mieux comprendre l'influence des traitements thermiques appliqués. Par ailleurs, notre intérêt portera également sur la recherche des conditions susceptibles d'améliorer ces matériaux vis-à-vis de la corrosion atmosphérique ou marine, tels que les traitements thermiques.

CORROSION OF SOLID SOLUTIONS OF Cu-6, 5% wt. Ag AND Cu-15% wt. In ALLOY UNDERGO THE DISCONTINUOUS PRECIPITATION

Abstract

Objectif of this work is to study the influence of aging treatment (the discontinuous precipitation) of solid solution of Cu-6,5 % wt. Ag and Cu-15 % wt. In alloys on corrosion mechanism.

Different techniques analyses have been used for to attempt understand the electrochemical corrosion behaviour in these materials.

We mainly used: potentiostat (electrochemical tests), Optical microscopy, microhardness measurements and X-rays diffraction.

We have studied these mechanisms by means of electrochemical tests, and determined characterised parameters of different electrochemical systems studied, with take account the applied of heat treatments and the effect of oxygen: free potential, corrosion potential, corrosion courant, Tafel plots and polarization resistance for treated alloys in electrolyte solution NaCl 3 %.

in particularly, we have put in evidence that these alloys, after homogenous treatment, are well resisted to corrosion specially in solution not eared, because the existence of passivation level leading to formation of compact and adherent protective coating. This latter looks well more performance in the case of Cu-15% wt. In alloy, but the effect of alkaline aerated solution indicated that the influence of ageing treatment (discontinuous precipitation) on corrosion mechanism in the both alloys system.

Keywords: Cu-6, 5%wt. Ag, Cu-15 % wt. In, ageing (discontinuous precipitation), electrochemical corrosion, polarization, NaCl to 3%.

CORROSION DES SOLUTIONS SOLIDES DES ALLIAGES Cu-6,5 % mass. Ag ET Cu-15 % mass. In QUI SUBISSENT LA PRÉCIPITATION DISCONTINUE

Résumé

Ce travail s'est consacré à l'étude de l'influence de traitement de vieillissement (la précipitation discontinue) des solutions solides des systèmes d'alliages Cu-6,5 % mass. Ag et Cu-15 % mass. In sur le mécanisme de corrosion.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées, simples mais rigoureuses, pour tenter comprendre le comportement vis-à-vis de la corrosion électrochimique de ces matériaux. On citera particulièrement : le potentiostat (essais électrochimiques), la microscopie optique, la microdureté, la diffraction des rayons X.

Nous avons étudié ces mécanismes de corrosion au moyen d'essais électrochimiques, et déterminé les paramètres caractéristiques des différents systèmes électrochimiques étudiés, compte tenu des traitements thermiques effectués et de l'effet de l'oxygène : potentiel libre, potentiel de corrosion, courant de corrosion, droites de Tafel, et résistance de polarisation, dans une solution électrolytique de NaCl 3%.

En particulier, nous avons mis en évidence que ces alliages, après le traitement d'homogénéisation, résistent bien à la corrosion vis-à-vis de la solution non aérée, en raison de l'existence d'un palier de passivation qui mène à la formation d'une couche protectrice compacte. Cette dernière semble nettement plus performante dans le cas de l'alliage Cu-15% mass. In. Par contre, l'effet d'aérer la solution alcaline implique une influence du vieillissement (précipitation discontinue) sur le mécanisme de corrosion dans les deux systèmes d'alliages.

Mots clés : Cu-6,5 % mass. Ag, Cu-15 % mass. In, vieillissement, précipitation discontinue, corrosion électrochimique, polarisation, NaCl 3%.

REFERENCES

- [1]- M.H. Khireddine, Cours « Corrosion électrochimique des métaux et alliages », Université Mentouri, Constantine.
- [2]- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>
- [3]- http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_aqueuse.htm
- [4]- <http://www.surfatec.org/traitements/corrosion.htm>
- [5]- <http://www.ucd.ac.ma/ens/aamili/CE.htm>
- [6]- <http://perso.orange.fr/bernard.pironin/aquatech/degradations.htm>
- [7]- <http://iut-tice.ujf-grenoble.fr/gmp/jg/chap02/3schap/c02sc3.htm>
- [8]- D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997)
- [9]- M. Aucouturier, G. Béranger, I.L. Crolet et R. Penelle, la corrosion électrochimique, page 1838.
- [10]- http://zurbaran.ujf-grenoble.fr/TICE/barral/c3_6_pourbaix_cuivre.htm
- [11]- J. Benard, Métallurgie générale, maison et Cie éditeurs, France (1969).
- [12]- P. Janssen Bennynck, M. Piens, Théorie de la corrosion, France (1979).
- [13]- H. Uhlig, corrosion et protection, Edition Dunod, France (1970).
- [14]- J. Burke, La cinétique des changements des phases dans les métaux, Masson, France (1968).
- [15]- W. Kurz, J. P. Mercier et G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, presses polytechniques et universitaires romandes (1995).
- [16]- M. Boufenghour, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2001).
- [17]- D. Duly, J. P. Simon and Y. Brechet, Acta Metall. Mater, 43,1,101(1995).
- [18]- C. Zener, Trans. Aime, 167, 550 (1946).
- [19]- M. Hillert, Jernkont Ann.,141, 757 (1957).
- [20]- M.P. Plus, J.S. Kirkcaldy, Met. Trans., 3, 2777(1972).
- [21]- H. Bohm, Z. Metall., 52, 564(1961).
- [22]- V. A. Philips, Trans. Aime, 230,967(1964).
- [23]- M.N. Thomson, PhD Thesis, University of Cambridge (1971).
- [24]- D.B. Williams, E.P. Butler, Int. Met. Rev. 26, 153 (1981).
- [25]- W. Gust, B. Prede, U. Roll, Z. Metallkd., 68, 117 (1977).
- [26]- J. W. Chan, Acta Met., 7, 18(1959).

REFERENCES

- [27]- E. Hornbogen, Met. Trans., 3, 2717(1972).
- [28]- W. Gust, Phase Transformation, Series 3, N° 11, 1, 1127, the Institute of Metallurgists (Eds), the Chamellon Press (1979).
- [29]- I. Manna, S. K. Pabi and W. Gust, Acta Metal. Mater., 39, 1489(1991).
- [30]- D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkd., 85, 476 (1994).
- [31]- K.N. Tu, D. Turnbull, Acta Met., 15, 369 (1967).
- [32]- K.N. Tu, D. Turnbull, Acta Met., 15, 1317 (1967).
- [33]- R.A. Fournelle, J. B. Clark, Metall. Mater., 39. 1489 (1991).
- [34]- D.Turnbull, H.N Treafis, Acta Met., 343(1955).
- [35]- J.M. Shapiro and J.S. Kirkaldy. Acta Met., Vol. 16, pp. 1239-1252 (1986).
- [36]- K. Lucke, Z. Metallkd., 51, 1 (1961).
- [37]- L. Boumaza, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2005).
- [38]- M. Hachouf, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine (2001).
- [39]- S. Bensaada, thèse de doctorat d'état, université El-Hadj Lakhdar Batna (2005).
- [40]- [Le Centre d'information du Cuivre, Laitons et Alliages](#)
[«http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre »](http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre).
- [41]- [New-Metall développement et distribution de produits semi-finis pour l'industrie, www.cuivre.org](#)
- [42]- J.B. Liu a, L. Menga, Y.W. Zeng ,College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University(2006).
- [43]-http://www.cnam.fr/cacemi/Demonstration/fichiers_site/diagramme/poly5/m5.pdf
- [44]- ASM Handbook Committee, Metals Handbook, American Society for Metals, 8^{ème} Edition (1973).
- [45]- A. Ayadi. Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2006).
- [46]- R. Wirth, H. Gleiter, Acta Metall., 29, 1825 (1981).
- [47]- W. Gust, J. Beuers, J. Steffen, S. Stillz and B. Peredel, Acta Met, 34, 1671 (1986).
- [48]- H. Choutri, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine (1989).
- [49]- Z. Boumerzoug, Thèse de Doctorat d'état, Université de Constantine, (1998).
- [50]- H. Metzner, G. Geber, M. Uhrmacher, and L.Ziegeler, Physical Review Letters, 75, N°5, 31, 862 (1995).
- [51]- D. Hamana, S. Nebti, Z. Boumerzoug and A. Boutefnouchet, Phil. Mag., A, Vol 67, N°5, pp. 1143-1151 (1993).
- [52]- M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys, 590. Mc Graw-Hill (1958).

REFERENCES

- [53]- H. Bohm, Z. Metallkd., 50, 87 (1959).
- [54]- J.M. Shapiro and J.S. Kirkaldy, Acta Met., Vol. 16, pp. 1239-1252 (1968).
- [55]- R.A. Fournelle, J.B. Clark, Met. Trans., A3, p 2757 (1972).
- [56]- S.P. Gupta, Mater Sci. Engin., 84 p 255, (1986).
- [57]- S.P. Gupta, and B. Prasard, Z. Metallkd. Bd. 78, h9 (1987).
- [58]- D. Hamana, R.Halimi, Scripta metal., 19,941 (1985).
- [59]- W. Gust, B. Predel and V. Roll. Acta Metallurgica, Vol 28, pp. 1395-1405 (1980).
- [60]- Z. Boumerzoug, Thèse de Magister, Université de Constantine, (1992).
- [61]- D. Hamana, S. Nebti, Z. Boumerzoug and A. Boutefnouchet, Phil. Mag., A, Vol 67, N°5, pp. 1143-1151 (1993).
- [62]- D. Hamana, Z. Boumerzoug, Z. Metallkd. 85, 7 (1994).
- [63]- Z. Boumerzoug, D. Hamana, Meter. Chem. Phy., Vol 69, (1-3), pp. 10-18, (2001).
- [64]- S. Nebti, Z. Boumerzoug, D. Hamana, T. Laoui and Van der Biest, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.32, N°9, pp. 1453-1458 (1995).
- [65]- W. Gust *et al*, Journal of materials Science, Vol 34, pp. 1815-1821 (1999).
- [66]- Fawzi H. Assaf, Ayman M, Sayed S.Abd El-Rehim, Applied surface Science 187, 18-27(2001).
- [67]- M. Chmielove, J. Seidlerova, Z. Weiss, Corrosion science, 45, 883, 889 (2002).
- [68]- Ayman M. Zaky, Eletrochimica Acta, 51, 2057, 2062 (2005).
- [69]- El-Sayed M. Sherif, A.M. El Shamy, Mostafa M. Ramlab, Ahmed O.H. El Nazhawyb, Materials Chemistry and Physics 102, 231–239 (2006).
- [70]- El-Sayed M. Sherif, Applied Surface Science 252, 8615–8623(2006).
- [71]- El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Journal of Colloid and Interface Science 309, 470–477 (2007).
- [72]- El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins, Journal of Colloid and Interface Science 311, 144–151(2007).
- [73]- S. Tao, D.Y. Li, Wear xxx - xxx–xxx, (2007).
- [74]- Tadeja Kosec, Ingrid Milosev, Materials Chemistry and Physics 104, 44–49 (2007).
- [75]- P. Herrasti, A.I. Del Rio, J. Recio, Electrochimica Acta 52, 6496–6501 (2007).
- [76]- Rosa Vera, Diana Delgado, Blanca M. Rosales, Corrosion Science 49,2329–2350 (2007).
- [77]- http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrode_au_calomel_satur%C3%A9_en_KCl
- [78]- http://www.radiometer-analytical.com/fr_voltalab_cells.asp
- [79]- M. Castel, Partage d'experience, Université de Montpallier (2005).