

N° d'ordre : 2370

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE

Spécialité : Science et génie des matériaux

par

Séverin TIERCE

**ETUDE DE LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM BRASES
CONSTITUANT LES ECHANGEURS THERMIQUES UTILISES DANS LES
VEHICULES AUTOMOBILES**

soutenue le 22 septembre 2006 devant le jury composé de :

M J. Vereecken	Professeur à Vrije universiteit à Bruxelles	Président du jury
M F. Dalard	Professeur à l'ENSEEG, INP de Grenoble	Rapporteur
M C. Deslouis	Directeur de recherche au CNRS à Paris	Rapporteur
M J. Lacaze	Directeur de recherche au CNRS à Toulouse	Examineur
Mme H. Robidou	Ingénieur chez Valeo à La Suze sur Sarthe	Examinatrice
Mlle N. Pébère	Directrice de recherche au CNRS à Toulouse	Directrice de thèse
Mme C. Blanc	Maître de conférences à l'ENSIACET, INP de Toulouse	Invitée
M C. Casenave	Ingénieur chez Valeo à La Suze sur Sarthe	Invité

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Jean Vereecken, Professeur à l'université de Bruxelles, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury lors de la soutenance.

Je remercie Monsieur Francis Dalard, Professeur à l'ENSEEG à l'INP de Grenoble, d'avoir été rapporteur de ce travail. Ce fut un plaisir de retrouver mon premier enseignant de corrosion à cette occasion et d'avoir une discussion détaillée autour des résultats présentés dans ce manuscrit.

Je remercie Monsieur Claude Deslouis, Directeur de recherche au CNRS à Paris, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Je lui suis très reconnaissant de l'intérêt qu'il a porté à l'étude et des échanges que nous avons eu l'occasion d'avoir tant avant qu'au cours de la soutenance.

J'aimerais également exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jacques Lacaze, Directeur de recherche au CNRS à Toulouse, pour sa participation à ce jury mais surtout pour son investissement personnel dans ce travail et l'ensemble des connaissances qu'il m'a transmis dans le domaine de la métallurgie au cours de l'étude.

Je tiens à remercier Mme Herveline Robidou, Ingénieur chez Valeo à La Suze sur Sarthe, pour sa participation à ce jury et pour son rôle clef à l'interface entre Valeo et le CIRIMAT durant ces trois ans.

Je remercie Monsieur Christian Casenave, Ingénieur chez Valeo à la Suze sur Sarthe, pour sa participation à ce jury et pour les nombreuses données connues chez Valeo qu'il m'a transmises tout au long de l'étude.

Je remercie également Monsieur David Vaumousse, Ingénieur chez Valeo à la Suze sur Sarthe, pour son implication dans cette étude ainsi que Monsieur Christophe Chevallier, Ingénieur et Manager chez Valeo à la Suze sur Sarthe, pour avoir lancé ce projet de thèse et pour la confiance qu'il m'a ensuite accordée au cours de l'étude.

Je remercie également Madame Christine Blanc, Maître de conférence à l'ENSIACET à l'INP de Toulouse, pour sa participation à ce jury et pour l'ensemble des échanges que nous avons eu au cours de l'étude. Je souhaiterais ici mettre l'accent sur son dynamisme et son investissement personnel dans les différents sujets abordés au cours de ce travail. J'associe à ces remerciements Monsieur Georges Mankowski, Maître de conférence à l'ENSIACET à l'INP de Toulouse, pour m'avoir fait partager une partie de son expérience et pour les précieux conseils dont il a pu me faire part au cours de ces trois ans.

Je remercie l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au laboratoire pour le bon vivre qui règne au CIRIMAT auquel ont contribué ou contribuent, sans distinction de rang ni d'âge, Yannick, Alex, Jean Baptiste et Jean Baptiste, Raluca, Nadia, Simon, Séb, Eric, Bernard, Rocio, Nakarin, Marie Christine, Emilie, Véronique, Aymeric, Grégory, Mayerling, Julien, Fabienne, Christel, Catherine, Loïc et Dominique.

Enfin, je remercie Mademoiselle Nadine Pébère, Directrice de recherche au CNRS à Toulouse, qui a dirigé cette thèse. Je voudrais lui faire part du plaisir que j'ai eu à travailler durant trois ans à ses côtés et la remercier pour son encadrement. Sa connaissance des méthodes électrochimiques m'a été d'un grand secours et a constitué une importante source d'enrichissement pour moi. Je voudrais également mettre l'accent sur la grande autonomie qu'elle m'a permis et ses encouragements à aborder le sujet de recherche sous les différents angles présentés dans ce manuscrit. Enfin, je voudrais saluer sa disponibilité et sa gentillesse en toutes circonstances qui sont, sans conteste, la base d'un échange de qualité.

Table des matières

I	Contexte de l'étude	21
II	Synthèse bibliographique	27
II.1	Le brasage des alliages d'aluminium	29
II.1.1	Métal de base pour le brasage fort	29
II.1.2	Métal d'apport pour le brasage fort	29
II.1.3	Les procédés de brasage fort	30
II.1.3.1	Le brasage fort avec flux	30
II.1.3.2	Le brasage fort sans flux	31
II.1.4	Le brasage selon le procédé Nocolok [®]	32
II.2	Microstructure des alliages d'aluminium avant le brasage	33
II.2.1	Microstructure de l'alliage AA3003	33
II.2.2	Microstructure de l'alliage AA4343	34
II.3	Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage	34
II.3.1	Répartition du métal fondu et formation des joints de brasure	35
II.3.2	Phénomènes de dissolution partielle du matériau d'âme	35
II.3.3	Diffusion du silicium du métal fondu vers le matériau d'âme	37
II.3.4	Microstructure résultant de la resolidification du métal fondu	38
II.4	Généralités sur la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse	40
II.4.1	Immunité de l'aluminium	40
II.4.2	Dissolution de l'aluminium	40
II.4.3	Passivation de l'aluminium	41
II.4.4	Processus de corrosion localisée pour l'aluminium et ses alliages	42

II.4.4.1	Influence de la mise en contact de deux matériaux différents . . .	42
II.4.4.2	Influence de la microstructure du matériau	42
II.4.4.3	Influence de certaines espèces en solution	43
II.4.4.4	Influence des dépôts à l'interface matériau - solution	44
II.4.4.5	Influence de la vitesse de circulation du fluide	44
II.5	Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium contenant les éléments <i>Mn</i> , <i>Si</i> et <i>Fe</i>	44
II.5.1	Influence du manganèse	44
II.5.2	Influence du silicium	46
II.5.3	Influence du fer	46
II.5.4	Influence combinée de <i>Fe</i> , <i>Si</i> et <i>Mn</i>	46
II.6	Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés	47
II.6.1	Initiation de la corrosion dans le placage résiduel	48
II.6.2	Propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau	48
II.7	Composition et propriétés des liquides de refroidissement	49
II.7.1	Processus de dégradation des liquides de refroidissement	50
II.8	Résistance à la corrosion des métaux en milieu eau-éthylène glycol	52
II.8.1	Influence sur la corrosion des espèces provenant de la dégradation de l'éthylène glycol	52
II.9	Synthèse du chapitre II	53
III	Méthodes d'étude et conditions expérimentales	55
III.1	Techniques de microscopie	57
III.1.1	Microscopie optique	57
III.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
III.1.3	Microscopie électronique en transmission (MET)	58
III.1.4	Profilométrie optique interférentielle haute résolution	59
III.2	Méthodes électrochimiques	60
III.2.1	Chronopotentiométrie	61
III.2.2	Chronoampérométrie	61

TABLE DES MATIÈRES

III.2.3	Voltampérométrie	61
III.2.4	Milieux d'étude	62
III.2.4.1	Solubilité de l'oxygène	62
III.2.4.2	Evaluation du courant limite de réduction de l'oxygène	64
III.2.5	Cellule électrochimique	68
III.2.6	Choix et préparation des solutions	69
III.3	Mesures de variation de masse	70
III.4	Techniques spectrométriques	70
III.4.1	Spectrométrie de masse des ions secondaires	70
III.4.2	Spectrométrie d'émission optique à plasma	71
III.5	Développement d'un banc de mesures électrochimiques en circulation	72
IV	Matériaux	75
IV.1	Microstructure avant le brasage	77
IV.2	Microstructure après le brasage	80
IV.2.1	Microstructure dans le matériau de cœur	80
IV.2.2	Microstructure dans le joint de brasage	81
IV.2.3	Microstructure dans la "bande dense en précipités"	82
IV.2.4	Microstructure dans le placage résiduel	85
IV.2.5	Identification des phases en présence	88
IV.2.6	Calculs des séquences de resolidification du joint de brasure et de la couche de placage résiduel	91
IV.2.7	Observation de la couche résiduelle de flux Nocolok [®]	93
IV.3	Synthèse du chapitre IV	95
V	Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié	97
V.1	Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel	99
V.1.1	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na ₂ SO ₄	99
V.1.2	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 0,01 M NaCl	101
V.2	Caractérisation de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel	104

V.3	Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	109
V.4	Synthèse du chapitre V	115
VI	Propagation de la corrosion dans le matériau brasé	117
VI.1	Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé	120
VI.1.1	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4	120
VI.1.2	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$	124
VI.2	Discussion sur les mécanismes de propagation de la corrosion	128
VI.3	Corrélation entre les mécanismes de propagation proposés et les faciès de corrosion générés en service	129
VI.4	Synthèse du chapitre VI	131
VII	Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé	133
VII.1	Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion	137
VII.1.1	Influence des ions sulfates	137
VII.1.2	Influence des ions chlorures	137
VII.1.3	Influence de [Fe]	140
VII.1.4	Influence de [Cu]	145
VII.1.5	Influence des produits de dégradation de l'éthylène glycol	149
VII.1.5.1	Influence du mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	150
VII.1.5.2	Influence de chacun des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	152
VII.1.6	Influence de la combinaison de plusieurs espèces	155
VII.1.6.1	Influence de [Fe] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	155
VII.1.6.2	Influence de [Cu] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	156
VII.1.7	Discussion	159
VII.2	Influence du dépôt de flux Nocolok [®] résiduel à la surface du matériau brasé	161

TABLE DES MATIÈRES

VII.3	Influence de la vitesse de circulation du fluide	163
VII.4	Synthèse du chapitre VII	164
VIII	Optimisation du nouveau test de corrosion	167
VIII.1	Optimisation de la composition de la solution	169
VIII.2	Premier essai réalisé sur un banc de corrosion conventionnel	173
VIII.2.1	Cycle thermique	173
VIII.2.2	Vitesses de circulation	174
VIII.2.3	Résultats obtenus au cours de l'essai	174
VIII.3	Optimisation des conditions de circulation	175
VIII.4	Résultats obtenus au cours du nouveau test de corrosion	176
VIII.5	Synthèse du chapitre VIII	177
IX	Conclusions générales	179

Liste des figures

I.1	Evolutions des prix (a) de l'aluminium et (b) du cuivre depuis 1998 [Lme06]. . .	23
I.2	Micrographies obtenues en microscopie optique présentant les faciès de corrosion dans l'épaisseur des tubes de radiateurs brasés AA4343/AA3003/AA4343 générés (a) en service et (b) au cours du test OY.	25
II.1	Diagramme de phases binaire calculé du système $KF - AlF_3$ [Lau02].	34
II.2	Comparaison des profils obtenus par le calcul et du profil observé pour la surface libre d'un joint brasé élaboré avec l'alliage AA4343 comme métal d'apport [Zel01].	35
II.3	Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la dissolution du matériau d'âme qui se produit au niveau des brasures [Sku01].	36
II.4	Micrographie obtenue en microscopie optique d'une tôle brasée sur une seule face montrant la Bande Dense en Précipités (BDP) appelée sur la figure "interface layer" [Mar93].	38
II.5	Graphe présentant les coefficients de diffusion de différents éléments dans l'aluminium [Alu83].	39
II.6	Diagramme d'équilibre potentiel (en V/ENH) - pH du système aluminium-eau à 25 °C [Pou63].	41
II.7	Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la corrosion préférentielle de la BDP après 6 semaines de test SWAAT (Sea Water Acetic Acid Test) [Mar93].	49
II.8	Diagramme binaire du système eau-éthylène glycol présentant les variations du liquidus en fonction de la teneur en éthylène glycol [Enc93].	50
III.1	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la profilométrie optique interférentielle haute résolution [Bar97].	60
III.2	Teneurs en oxygène dissous évaluées à saturation dans les milieux eau-éthylène glycol en fonction de la température et de la composition du mélange.	63

III.3	Variations de la viscosité des mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.5 en fonction de la température et de la composition du mélange. . .	65
III.4	Variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.4 en fonction de la température et de la composition du mélange.	66
III.5	Variations de $\log(i_{lim_{O_2}} \delta)$ dans les mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.3 en fonction de la température et de la composition du mélange.	67
III.6	Schéma du montage de la cellule électrochimique.	68
III.7	Schéma du banc de mesures électrochimiques.	72
III.8	Photographies (a) de l'ensemble du montage de mesures électrochimiques en circulation dans sa configuration à cinq systèmes de mesures, (b) des pièces usinées pour connecter les tubes, (c) d'un d'assemblage de trois tubes constituant un système de mesure et (d) de la pièce permettant d'insérer l'électrode de référence dans le circuit.	73
IV.1	Micrographies obtenues en microscopie optique (a) de la section d'un tube au niveau d'une ondulation avant le brasage (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller) et (b) d'une section partielle d'un tube détaillant la microstructure des alliages de cœur et de placage avant le brasage (sans attaque).	78
IV.2	Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés (15 kV, 19 mm) d'une section partielle d'un tube détaillant la microstructure des alliages de cœur et de placage avant le brasage.	79
IV.3	Micrographie obtenue en microscopie optique d'une section d'un tube brasé au niveau d'une ondulation (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller). .	80
IV.4	Micrographie obtenue en microscopie optique de la structure de grain du matériau de cœur dans une section de tube à la suite du brasage (60 s d'attaque métallographique à l'acide chromique).	81
IV.5	Micrographies obtenues en microscopie optique (a) dans le joint de brasage montrant typiquement le type de microstructure présente au centre du joint et (b) à proximité des dendrites d'aluminium.	82
IV.6	Micrographie obtenue en microscopie optique d'une section partielle d'un tube brasé (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller).	82
IV.7	Micrographies obtenues au MET (a) dans l'alliage de coeur loin de la BDP et (b) dans une région de la BDP proche du placage résiduel.	83

LISTE DES FIGURES

IV.8	Micrographies obtenues au MET dans une zone limitrophe entre la BDP et le matériau de coeur non affecté par la diffusion du silicium montrant d'une part (a) de petits précipités dans le grain d'aluminium et des précipités de taille plus importante au joint de grain et d'autre part (b) un précipité grossier dans un grain d'aluminium.	84
IV.9	Micrographies de la surface du placage résiduel montrant la structure hétérogène du placage resolidifié obtenue (a) en microscopie optique et (b) au MEB (15 kV, 19 mm, tilt 64°).	85
IV.10	Micrographie obtenue en microscopie optique de deux sections partielles de tube positionnées face à face permettant de détailler la forme et la profondeur des vallées dans le placage résiduel.	86
IV.11	Micrographies obtenues au MEB de la surface du placage résiduel détaillant la microstructure (a) dans les vallées (15 kV, 19 mm) et (b) sur les grains d'aluminium (15 kV, 19 mm, tilt 45°).	87
IV.12	Projection des surfaces de liquidus du diagramme quaternaire $Al - Mn - Fe - Si$ limitée au coin riche en aluminium proposée par Barlock et Mondolfo [Bar75]. . .	89
IV.13	Sections isoplèthes $Al - Si$ partielles du système $Al - Mn - Fe - Si$ dans le coin riche en aluminium calculées pour 0,1 % en masse de Fe et deux teneurs massiques différentes en Mn : (a) 0,15 % et (b) 0,5 %.	93
IV.14	Cinétiques de solidification calculées avec le modèle de Scheil pour des alliages contenant 8 % en masse de Si , 0,1 % en masse de Fe et deux teneurs massiques différentes en Mn : 0,15 % et 0,5 %.	94
IV.15	Micrographie obtenue au MET montrant les résidus de flux Nocolok [®] présents à l'extrême surface du matériau brasé.	94
V.1	Courbes de polarisation obtenues pour le placage résiduel dans des solutions contenant 0,1 M Na_2SO_4 (a) sans éthylène glycol à trois températures : (■) : 10 °C, (□) : 50 °C et (●) : 90 °C et (b) à 90 °C pour différentes teneurs en éthylène glycol : (●) : 0 % EG, (□) : 30 % EG, (■) : 60 % EG, (○) : 80 % EG.	100
V.2	Courbes de polarisation obtenues pour le placage résiduel dans des solutions contenant 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$ (a) sans éthylène glycol à trois températures : (■) : 10 °C, (□) : 50 °C et (●) : 90 °C et (b) à 90 °C pour différentes teneurs en éthylène glycol : (●) : 0 % EG, (□) : 30 % EG, (■) : 60 % EG, (○) : 80 % EG.	102
V.3	Courbes de polarisation obtenues pour l'aluminium pur en solution aqueuse à 30 °C contenant (■) : 0.1 M Na_2SO_4 et (□) : 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M $NaCl$. . .	104

V.4	Profils en trois dimensions obtenus dans des zones contenant des aiguilles de silicium ((a) et (b)) et une particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ ((c) et (d)) avant immersion ((a) et (c)), et après 90 <i>min</i> d'immersion dans l'eau désionisée à température ambiante ((b) et (d)).	105
V.5	Micrographies obtenues en microscopie optique (a,b et c) et au MEB (15 <i>kV</i> , <i>Wd</i> = 19 <i>mm</i>) (d) montrant l'état de la réactivité au niveau d'une particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ après différents temps d'immersion dans l'eau désionisée à température ambiante : (a) 0 <i>h</i> , (b) 1 <i>h</i> , (c) 3 <i>h</i> et (d) 150 <i>h</i>	107
V.6	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant l'état de la réactivité au niveau d'une particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ après 10 <i>h</i> d'immersion dans différents mélanges eau-éthylène glycol à température ambiante : (a) 0 %, (b) 25 %, (c) 50 % et (d) 55 % d'éthylène glycol.	108
V.7	Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 <i>M</i> de sulfate de sodium à 30 °C pour (■) : l'aluminium pur, (●) : le placage résiduel et (○) : les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	110
V.8	Cartographies de spectroscopie de masse des ions secondaires réalisées au niveau de la surface du placage résiduel montrant la distribution des éléments Al, Si, Mn et Fe dans les premières couches atomiques (5 s de bombardement ionique à 80 $\mu A.cm^{-2}$) pour un échantillon fraîchement brasé (a) et pour un échantillon brasé et immergé durant 10 h dans l'eau désionisée à température ambiante (b).	111
V.9	Cartographies de spectroscopie de masse des ions secondaires réalisées au niveau de la surface du placage résiduel montrant la distribution des éléments Al, Si, Mn et Fe sous les couches superficielles (45 s de bombardement ionique à 80 $\mu A.cm^{-2}$) pour un échantillon fraîchement brasé (a) et pour un échantillon brasé et immergé durant 10 <i>h</i> dans l'eau désionisée à température ambiante (b).	113
V.10	Suivi du potentiel libre au cours du temps en solution aqueuse contenant 0,1 <i>M</i> de sulfate de sodium à 30 °C pour (■) : l'aluminium pur et (○) : les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	114
V.11	Micrographies obtenues au MEB (15 <i>kV</i> , <i>Wd</i> = 19 <i>mm</i>) montrant les attaques de corrosion dans le placage résiduel suite à une immersion de 150 <i>h</i> dans de l'eau désionisée à température ambiante.	116
VI.1	Micrographie obtenue au microscope optique rappelant la structure stratifiée du matériau brasé (60 <i>s</i> d'attaque métallographique au réactif de Keller).	119
VI.2	Représentation schématique de la structure multicouche du système étudié.	119

LISTE DES FIGURES

VI.3	Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium pour (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur à différentes températures (a) : 10 °C, (b) : 50 °C, (c) : 90 °C.	121
VI.4	Courbes de polarisation obtenues à 90 °C pour : (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur dans différents mélanges eau-éthylène glycol (EG) contenant 0,1 M de sulfate de sodium (a) : 30 % EG, (b) : 60 % EG, (c) : 80 % EG.	123
VI.5	Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 0,01 M de chlorure de sodium pour (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur à différentes températures (a) : 10 °C, (b) : 50 °C, (c) : 90 °C.	125
VI.6	Courbes de polarisation obtenues à 90 °C pour : (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur dans différents mélanges eau-éthylène glycol (EG) contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 0,01 M de chlorure de sodium (a) : 30 % EG, (b) : 60 % EG, (c) : 80 % EG.	127
VI.7	Représentation schématique de l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel.	128
VI.8	Représentation schématique de la propagation superficielle de la corrosion envisagée dans la couche la plus réactive : le placage résiduel.	129
VI.9	Représentation schématique de la propagation caverneuse de la corrosion envisagée en tenant compte des interactions entre les différentes couches.	129
VI.10	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant des sections de tubes brasés corrodés en service (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller) : (a) corrosion superficielle, (b), (c) et (d) corrosion caverneuse.	130
VII.1	Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) l'eau désionisée et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures.	138
VII.2	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non décapés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans l'eau désionisée et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures.	139
VII.3	Diagrammes de prédominance des espèces solubles du fer (II) et du fer (III) en solution aqueuse à 25 °C.	140
VII.4	Evolution du pH d'une solution aqueuse de fer (II) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.3.	141

VII.5	Evolution du pH d'une solution aqueuse de fer (III) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.6.	143
VII.6	Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25 °C proposé par Pourbaix [Pou63].	143
VII.7	Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25 °C proposé par Chivot [Chi04].	144
VII.8	Diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre (II) en solution aqueuse à 25 °C.	145
VII.9	Evolution du pH d'une solution aqueuse de cuivre (II) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.11.	146
VII.10	Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu].	147
VII.11	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non décapés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu].	148
VII.12	Diagramme E-pH du cuivre dans l'eau à 25 °C proposé par Pourbaix [Pou63].	149
VII.13	Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol.	150
VII.14	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non décapés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol.	151
VII.15	Suivi des variations de masse du matériau brasé dans des solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures avec (a) 500 ppm de glycolates, (b) 250 ppm de formiates, (c) 50 ppm d'oxalates et (d) 100 ppm d'acétates.	153
VII.16	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface du matériau brasé non décapé (a) avant immersion et après 4 semaines d'immersion dans des solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures avec (b) le mélange des carboxylates, (c) 500 ppm de glycolates, (d) 250 ppm de formiates, (e) 50 ppm d'oxalates et (f) 100 ppm d'acétates.	154

LISTE DES FIGURES

VII.17	Suivi des variations de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans des solutions contenant (a et c) 354 ppm d'ions chlorures et (b et d) 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol. . . .	157
VII.18	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons (a et b) d'aluminium pur et (c, d et e) du matériau brasé (a et c) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, (b, d et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol sachant que les échantillons (b et d) ont été observés avant le décapage des produits de corrosion et (e) après décapage.	158
VII.19	Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la section d'un échantillon de matériau brasé immergé pendant 7 semaines dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol (après décapage des produits de corrosion).	159
VII.20	Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M Na_2SO_4 et 0,01 M $NaCl$ à 30 °C pour (□) : l'aluminium pur poli et (●) : l'aluminium pur ayant subi le traitement thermique du brasage en présence de flux Nocolok®.	162
VII.21	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface des électrodes (a) d'aluminium pur poli et (b) d'aluminium pur ayant subi le traitement thermique du brasage en présence de flux Nocolok® après le tracé des courbes de polarisation présentées sur la figure VII.20.	162
VII.22	Bilan des densités de courant de corrosion relevées pour le matériau brasé (placage résiduel) au cours du temps lors des expériences réalisées sur le banc de mesures électrochimiques en circulation avec une solution aqueuse contenant 0,1 M Na_2SO_4 dans différentes conditions : (○) : 0,5 $m.s^{-1}$ - 40 °C, (●) : 1,5 $m.s^{-1}$ - 40 °C, (□) : 0,5 $m.s^{-1}$ - 80 °C et (■) : 1,5 $m.s^{-1}$ - 80 °C.	164
VIII.1	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée en service.	169
VIII.2	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 1.	171
VIII.3	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 2.	171

VIII.4	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 3.	172
VIII.5	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours du premier essai réalisé sur un banc de corrosion multi-postes standard.	175
VIII.6	Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée générée au cours du nouveau test de corrosion.	176
IX.1	Micrographies obtenues en microscopie optique montrant des sections de tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée générée (a) en service, (b) au cours du test OY et (c) au cours du nouveau test de corrosion.	183

Liste des tableaux

II.1	Domaine de fusion et température maximale de brasage des principaux alliages assemblés par brasage fort [Tec06].	30
II.2	Composition, domaine de fusion et domaine de brasage des principaux alliages d'apport pour le brasage fort [Tec06].	30
II.3	Potentiels de corrosion (E_{corr}) de différents alliages d'aluminium et composés intermétalliques contenant les éléments Al , Mn , Fe et Si	45
II.4	Valeurs des pKa des couples acido-basique liés aux acides carboxyliques issus de la dégradation de l'éthylène glycol [Hcp82].	51
IV.1	Composition moyenne mesurée pour l'alliage de coeur AA3003 modifié et l'alliage de placage AA4343 avant le brasage (% massique).	78
IV.2	Teneurs minimum et maximum en Mn , Fe et Si (% atomique) et rapport $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ mesurés par spectroscopie dispersive en énergie pour les cinq types de phases $Al - Mn - Fe - Si$ détectés.	87
IV.3	Teneurs atomiques et structures cristallographiques proposées par quelques auteurs pour les phases $Al - Mn - Fe - Si$ présentes dans le coin riche en aluminium du système quaternaire $Al - Mn - Fe - Si$	90
VII.1	Composition moyenne d'un antigel dégradé définie à partir des analyses de liquides de refroidissement dégradés en service [Val05].	135
VII.2	Teneurs en $[Al]$ mesurées par spectrométrie d'émission optique à plasma dans différentes solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures utilisées pendant 7 semaines pour les expériences de perte de masse.	155
VII.3	Sélection des espèces susceptibles d'être utilisées pour l'antigel dégradé de synthèse parmi les espèces dosées dans les liquides de refroidissement dégradé [Val05].	160
VIII.1	Composition des solutions testées pour l'optimisation de la composition du liquide dégradé synthétique qui sera utilisé pour le test de corrosion.	170

VIII.2	Composition optimisée du liquide dégradé synthétique qui sera utilisé pour le nouveau test de corrosion.	172
VIII.3	Protocole expérimental mis en œuvre pour le premier essai réalisé sur le banc de corrosion multi-postes.	174
VIII.4	Cycle optimisé proposé pour représenter une journée de dégradation du radiateur de chauffage au cours du nouveau test de corrosion.	176
IX.1	Composition optimisée du liquide dégradé synthétique utilisé pour le nouveau test de corrosion.	183
IX.2	Cycle optimisé proposé pour représenter une journée de dégradation du radiateur de chauffage au cours du nouveau test de corrosion.	183

Chapitre I

Contexte de l'étude

I. Contexte de l'étude

Les alliages d'aluminium sont couramment employés pour la fabrication des échangeurs thermiques utilisés dans l'industrie automobile. S'il présente une conductivité thermique inférieure au cuivre, l'aluminium possède aussi une densité inférieure qui apparaît comme une caractéristique très intéressante dans la course à la réduction de masse et au gain de place à laquelle se livrent les constructeurs automobiles. Les alliages d'aluminium présentent également des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion satisfaisantes pour ce type d'applications. Un dernier point en faveur de l'aluminium réside dans son coût devenu de plus en plus avantageux par rapport au cuivre comme le montre la figure I.1 [Lme06]. Des réductions de coût importantes ont également été réalisées ces dernières années sur le procédé d'assemblage des échangeurs. L'assemblage mécanique des pièces est devenu très minoritaire dans les chaînes de production au profit de l'assemblage par brasage.

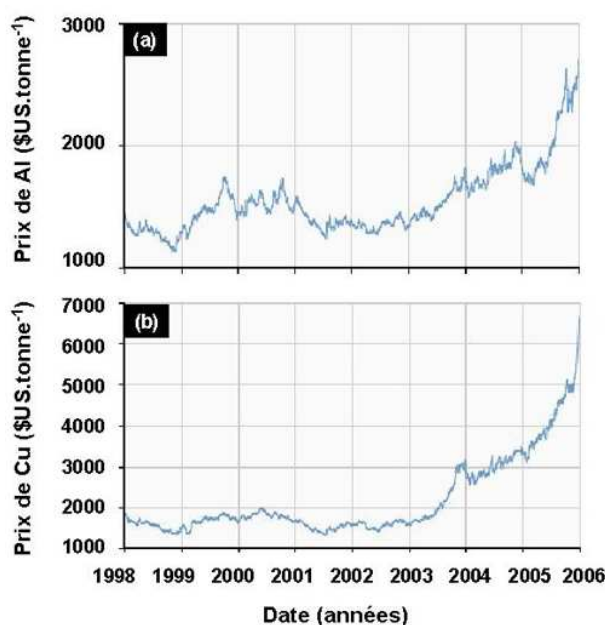


Figure I.1 : Evolutions des prix (a) de l'aluminium et (b) du cuivre depuis 1998 [Lme06].

Les différents éléments des échangeurs brasés sont fabriqués à partir de tôles constituées de deux ou trois couches d'alliages d'aluminium colaminées. Le cœur des pièces est généralement constitué d'un alliage d'aluminium de la série 3XXX tandis que les placages, utilisés comme matériau d'apport pour le brasage, sont des alliages d'aluminium de la série 4XXX. Le brasage est un traitement thermique à une température comprise entre la température de solidus du matériau de cœur et la température de liquidus du placage permettant de fondre ce dernier, d'obtenir un écoulement du métal liquide vers les points de contact entre les pièces et enfin de réaliser l'assemblage grâce à la resolidification du métal liquide lors du refroidissement.

La société Valeo, équipementier automobile français, fabrique des échangeurs thermiques de ce type et est à l'origine de ce travail de recherche. Le but de cette thèse était d'étudier la

résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés utilisés pour fabriquer les radiateurs de chauffage de l'habitacle. L'étude a été plus particulièrement ciblée sur le développement d'un test permettant d'évaluer la résistance à la corrosion initiée à l'intérieur des radiateurs, côté liquide de refroidissement. L'objectif final était le développement d'un test de corrosion permettant de générer dans un laps de temps réduit et dans des conditions proches de celles rencontrées dans une boucle de refroidissement des faciès de corrosion similaires à ceux observés sur des radiateurs défectueux en service. La représentativité des tests de corrosion est un sujet régulièrement discuté lorsqu'il s'agit d'évaluer la durée de vie des matériaux. Depuis plusieurs années, les cahiers des charges de nombreux constructeurs automobiles, notamment au Japon, requièrent de tester la résistance à la corrosion interne des radiateurs de chauffage au moyen d'un essai appelé test OY. Ce test consiste à faire circuler une solution aqueuse contenant 195 ppm d'ions chlorure, 60 ppm d'ions sulfate, 30 ppm d'ions ferriques et 1 ppm d'ions cuivriques à un débit constant de $480 L.h^{-1}$. Il est intéressant de noter que le pH de cette solution est compris entre 2 et 3 au début de l'essai et qu'il évolue ensuite lentement vers la neutralité de façon incontrôlée. Un cyclage thermique est utilisé pour ce test avec un maintien de la température durant 8 h consécutives à $88\text{ }^{\circ}C$ suivi d'une période de 16 h au cours de laquelle la température revient à température ambiante. La figure I.2 présente des micrographies permettant de comparer les faciès de corrosion générés en service et au cours du test OY sur des tubes AA3003 brasés à l'aide d'un alliage d'apport AA4343. Dans la majorité des cas, les attaques de corrosion observées sur les échangeurs corrodés en service sont des cavernes très régulières propagées dans le matériau de coeur en alliage AA3003. En ce qui concerne les attaques de corrosion générées au cours du test OY, il s'agit dans la plupart des cas de corrosion ouverte très irrégulière, propagée dans les trois couches du matériau indépendamment de sa structure multicouche. Le test OY ne constitue donc pas un essai de corrosion représentatif et c'est pour cette raison que Valeo a initié ce projet de recherche. Ce constat a conduit Valeo à se rapprocher du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) afin de développer un partenariat qui a perduré tout au long de la thèse.

Le mémoire de thèse est constitué de sept parties retraçant le cheminement suivi au cours de l'étude pour aboutir au développement d'un nouveau test de corrosion.

Le chapitre II présente une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant la microstructure des alliages d'aluminium brasés, la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium en général et plus particulièrement des alliages d'aluminium brasés. Ce chapitre regroupe également un bilan des travaux concernant la corrosion des métaux dans les milieux eau-éthylène glycol.

Le chapitre III est consacré à la présentation des méthodes et des conditions expérimentales mises en œuvre au cours du travail expérimental.

Le chapitre IV, intitulé "matériaux" regroupe les résultats liés à la microstructure des alliages d'aluminium brasés étudiés. Ce chapitre met en évidence la structure stratifiée du matériau et la

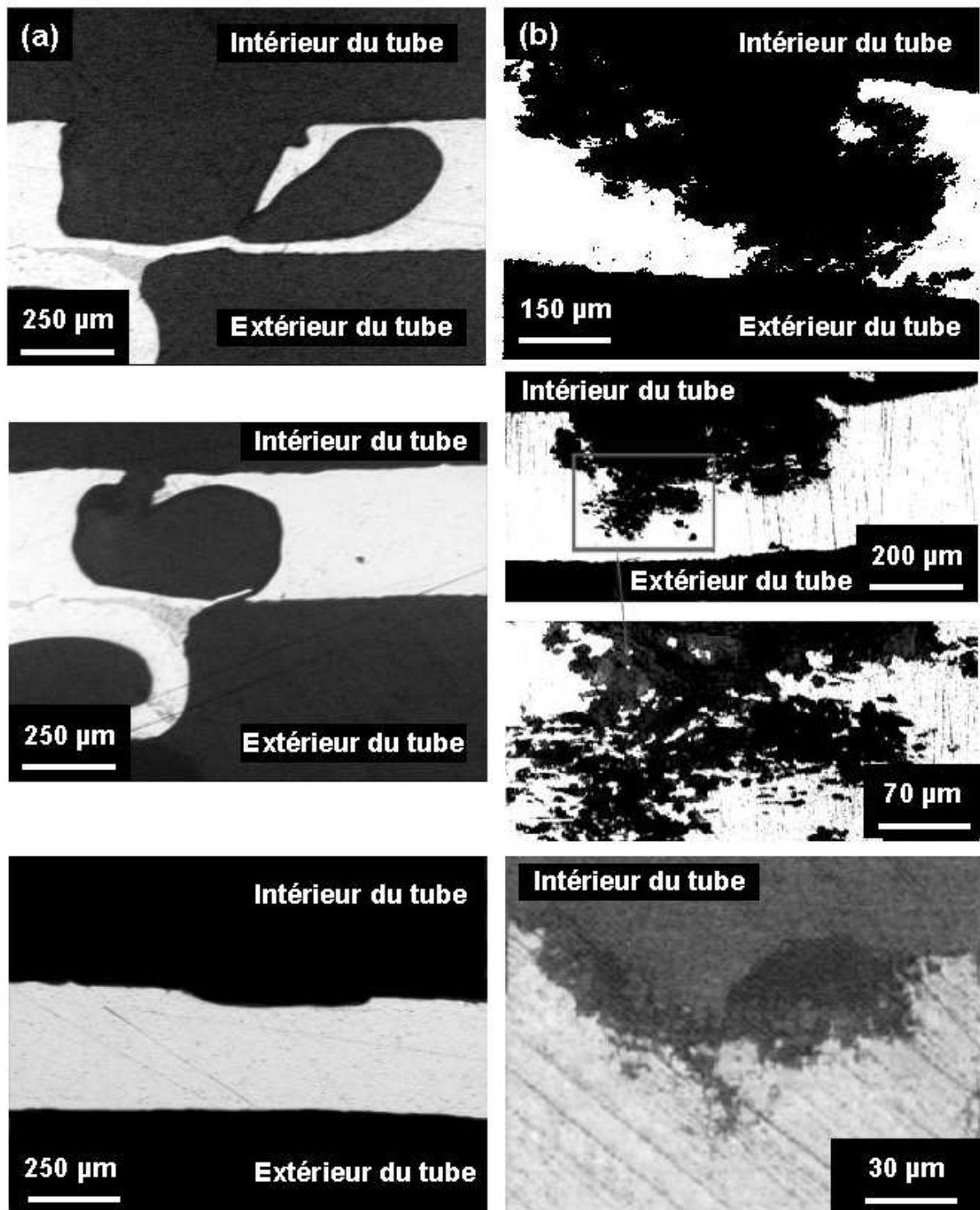


Figure I.2 : Micrographies obtenues en microscopie optique présentant les faciès de corrosion dans l'épaisseur des tubes de radiateurs brasés AA4343/AA3003/AA4343 générés (a) en service et (b) au cours du test OY.

présence de nombreuses hétérogénéités de phase à la suite du brasage.

Le chapitre V est focalisé sur la résistance à la corrosion de la couche superficielle, première couche en contact avec le liquide de refroidissement. Des sites préférentiels pour l'initiation de la corrosion sont identifiés dans cette partie.

Le chapitre VI porte sur les mécanismes de propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau brasé. Parmi les hypothèses formulées, un mécanisme s'avère particulièrement en accord avec les faciès de corrosion générés en service.

Le chapitre VII est consacré à l'étude de l'influence sur la vitesse de corrosion de différents paramètres tels que la composition du milieu et la vitesse de circulation du fluide dans les tubes.

Le chapitre VIII propose une optimisation des conditions expérimentales dans lesquelles se déroulera le nouveau test de corrosion. Les résultats du premier test réalisé sur un banc de corrosion conventionnel sont présentés dans ce chapitre.

Enfin, le chapitre IX présente les conclusions générales de ce travail.

Chapitre II

Synthèse bibliographique

Sommaire

II.1	Le brasage des alliages d'aluminium	29
II.1.1	Métal de base pour le brasage fort	29
II.1.2	Métal d'apport pour le brasage fort	29
II.1.3	Les procédés de brasage fort	30
II.1.3.1	Le brasage fort avec flux	30
II.1.3.2	Le brasage fort sans flux	31
II.1.4	Le brasage selon le procédé Nocolok®	32
II.2	Microstructure des alliages d'aluminium avant le brasage	33
II.2.1	Microstructure de l'alliage AA3003	33
II.2.2	Microstructure de l'alliage AA4343	34
II.3	Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage	34
II.3.1	Répartition du métal fondu et formation des joints de brasure	35
II.3.2	Phénomènes de dissolution partielle du matériau d'âme	35
II.3.3	Diffusion du silicium du métal fondu vers le matériau d'âme	37
II.3.4	Microstructure résultant de la resolidification du métal fondu	38
II.4	Généralités sur la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse	40
II.4.1	Immunité de l'aluminium	40
II.4.2	Dissolution de l'aluminium	40
II.4.3	Passivation de l'aluminium	41
II.4.4	Processus de corrosion localisée pour l'aluminium et ses alliages	42
II.4.4.1	Influence de la mise en contact de deux matériaux différents	42
II.4.4.2	Influence de la microstructure du matériau	42
II.4.4.3	Influence de certaines espèces en solution	43
II.4.4.4	Influence des dépôts à l'interface matériau - solution	44
II.4.4.5	Influence de la vitesse de circulation du fluide	44
II.5	Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium contenant les éléments <i>Mn</i>, <i>Si</i> et <i>Fe</i>.	44
II.5.1	Influence du manganèse	44
II.5.2	Influence du silicium	46
II.5.3	Influence du fer	46
II.5.4	Influence combinée de <i>Fe</i> , <i>Si</i> et <i>Mn</i>	46
II.6	Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés	47
II.6.1	Initiation de la corrosion dans le placage résiduel	48
II.6.2	Propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau	48

II.7	Composition et propriétés des liquides de refroidissement	49
II.7.1	Processus de dégradation des liquides de refroidissement	50
II.8	Résistance à la corrosion des métaux en milieu eau-éthylène glycol	52
II.8.1	Influence sur la corrosion des espèces provenant de la dégradation de l'éthylène glycol	52
II.9	Synthèse du chapitre II	53

II.1. Le brasage des alliages d'aluminium

Ce chapitre propose une revue de connaissances concernant le procédé de fabrication des échangeurs et les microstructures observées par différents auteurs pour les alliages d'aluminium brasés. Le thème de la corrosion des alliages d'aluminium est abordé en général, puis des travaux relatifs à la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés sont présentés. Des données concernant la nature et quelques propriétés des liquides de refroidissement sont ensuite recensées. Enfin, la corrosion des métaux en milieu eau-éthylène glycol est brièvement évoquée dans la dernière partie de ce chapitre.

II.1 Le brasage des alliages d'aluminium

L'ouvrage des Techniques de l'Ingénieur [Tec06] offre une vue générale du procédé d'assemblage par brasage. Le brasage y est décrit comme "une opération qui consiste à assembler deux pièces métalliques à l'aide d'un métal d'apport à l'état liquide ayant une température de fusion inférieure à celle des pièces à réunir et mouillant le métal de base qui ne participe a priori pas, par fusion, à la construction du joint". Deux types de brasage sont distingués pour l'aluminium et ses alliages :

- le brasage fort utilisant un métal d'apport dont la température de fusion est supérieure à $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans ce cas, le métal d'apport est un alliage d'aluminium.
- le brasage tendre utilisant un métal d'apport dont la température de fusion est inférieure à $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans ce cas, le métal d'apport est en général à base de métaux lourds (*Zn, Pb, Cd, Sn...*)

Dans l'application des échangeurs thermiques en aluminium, l'assemblage est réalisé par brasage fort.

II.1.1 Métal de base pour le brasage fort

Les alliages d'aluminium utilisés pour des pièces assemblées par brasage sont essentiellement les alliages sans durcissement structural des séries 1XXX, 3XXX et 5XXX. Il arrive aussi parfois que des alliages de la série 6XXX, alliages à durcissement structural, soient brasés. Le tableau II.1 regroupe quelques exemples d'alliages d'aluminium classiquement assemblés par brasage avec leur domaine de fusion et leur température maximale de brasage.

II.1.2 Métal d'apport pour le brasage fort

Les différents alliages utilisés sont tous des alliages *Al – Si*. Le tableau II.2 regroupe quelques uns de ces alliages et leurs propriétés. Ces métaux d'apport peuvent se présenter sous des formes très variées : fils, tôles, feuilles minces, poudre ou encore placage sur le métal de base.

Tableau II.1 : *Domaine de fusion et température maximale de brasage des principaux alliages assemblés par brasage fort [Tec06].*

Alliage	Domaine de fusion	Température maximale de brasage
AA1100	640 à 655 °C	635 °C
AA3003	643 à 654 °C	630 °C
AA3004	630 à 655 °C	620 °C
AA3005	630 à 655 °C	620 °C
AA3105	635 à 655 °C	620 °C
AA5005	627 à 652 °C	610 °C
AA5050	627 à 652 °C	600 °C
AA5052	605 à 649 °C	580 °C
AA5154	593 à 643 °C	575 °C
AA6060	616 à 652 °C	595 °C
AA6061	616 à 652 °C	575 °C
AA6063	616 à 652 °C	590 °C

Tableau II.2 : *Composition, domaine de fusion et domaine de brasage des principaux alliages d'apport pour le brasage fort [Tec06].*

Alliage	Composition	Domaine de fusion	Brasage entre	Brasage
AA4343	Al – 7,5%Si	577 à 613 °C	595 et 620 °C	avec flux
AA4045	Al – 10%Si	577 à 591 °C	588 et 604 °C	avec flux
AA4047	Al – 12%Si	577 à 582 °C	585 et 604 °C	avec flux
AA4145	Al – 10%Si – 4%Cu	521 à 585 °C	571 et 604 °C	avec flux
AA4245	Al – 10%Si – 10%Zn – 4%Cu	516 à 560 °C	549 et 571 °C	avec flux
AA4004	Al – 10%Si – 1,5%Mg	554 à 596 °C	588 et 604 °C	sans flux
AA4104	Al – 10%Si – 1,5%Mg – ε%Bi	554 à 596 °C	588 et 604 °C	sans flux

II.1.3 Les procédés de brasage fort

Comme cela a été spécifié dans la colonne de droite du tableau II.2, il existe deux grandes catégories de procédés de brasage suivant l'utilisation ou non de flux.

II.1.3.1 Le brasage fort avec flux

Le flux est généralement une suspension aqueuse ou une pâte à base de chlorures et de fluorures alcalins et alcalino-terreux qui se déshydrate puis fond à une température inférieure à la température de brasage. Une fois fondu, le rôle du flux est d'éliminer la couche d'oxyde présente à la surface des pièces, de favoriser le mouillage du métal d'apport sur le métal de base et enfin de prévenir une éventuelle oxydation des sites où le métal d'apport doit venir former les joints de brasage. Le métal d'apport doit au préalable avoir été dégraissé et décapé. Il est conseillé dans la plupart des cas d'éliminer le flux résiduel à la fin du brasage. Cinq procédés de brasage avec flux

II.1. Le brasage des alliages d'aluminium

sont utilisés :

- le brasage à la flamme ou soudobrasage, dérivé du soudage oxyacétylénique, est largement utilisé car il demande un minimum d'équipements et présente un coût de revient réduit.
- le brasage au trempé en bain de flux consiste à plonger l'ensemble des pièces mécaniquement pré-assemblées dans un bain de sels porté à une température intermédiaire entre la température de fusion du métal de base et celle du métal d'apport. Ce procédé se caractérise par un chauffage uniforme des différents éléments à assembler qui peuvent par ailleurs présenter des épaisseurs différentes. Il permet d'obtenir des assemblages fins avec un minimum de déformations et de respecter des tolérances de côtes supérieures à celles offertes par les autres procédés de brasage avec flux.
- le brasage au four consiste à effectuer l'opération de brasage sur des pièces préalablement enduites de flux, soit dans un four à moufle, soit dans un four tunnel. Ce procédé de brasage est réalisé sous air.
- le brasage à bas point de rosée est réalisé dans un four semi-hermétique avec injection d'air sec afin d'assurer un point de rosée de $-20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (procédé Alcoa 393). La quantité de flux utilisée avec ce procédé est divisée par quatre environ (concentration massique de sels dans l'eau comprise entre 10 et 20 % au lieu de 50 à 60 %).
- Le brasage sous gaz inerte avec flux non corrosif, mieux connu sous le nom de procédé Nocolok[®] (société Alcan) consiste à effectuer le brasage dans une atmosphère d'azote à bas point de rosée ($-40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) à la pression atmosphérique en utilisant un flux non corrosif du type $K - Al - F$. Inactif en dessous de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce flux fond et devient efficace lors du brasage de pièces entre $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $630\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il présente l'avantage d'être utilisable en faible concentration (5 à 10 % en masse) et non corrosif. Aucune préconisation concernant le rinçage des échangeurs après brasage et le traitement des eaux usées n'est en effet clairement explicité pour ce procédé. Il est à noter que ce procédé n'est pas utilisable pour des alliages contenant plus de 1 % de Mg du fait de la forte affinité chimique existant entre les éléments Mg et F .

II.1.3.2 Le brasage fort sans flux

Les procédés de brasage sans flux, bien qu'exigeant un four très coûteux, s'avèreraient plus économiques du point de vue des coûts de fabrication par rapport au brasage utilisant un flux du fait de :

- la suppression du flux, coûteux en lui-même.

- la suppression des processus d'enduction et de nettoyage dans les étapes de brasage.
- la diminution des problèmes de corrosion des pièces en acier constituant les fours et les supports d'assemblage.

Deux types de brasage sans flux existent :

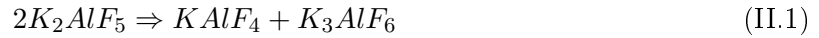
- le brasage sous vide utilise un métal d'apport du type $Al - Si - Mg$. La présence de Mg est primordiale. C'est en effet cet élément, plus oxydable que l'aluminium qui, en se vaporisant vers $560\text{ }^{\circ}C$, modifie et brise la couche d'alumine qui recouvre les pièces à assembler. La présence de Mg permet également d'éliminer les traces d'humidité et d'oxygène dans l'atmosphère du four. Cette technique est utilisée pour l'assemblage de certains échangeurs utilisés dans l'industrie automobile.
- le brasage sous atmosphère inerte (principalement azote) est également utilisé mais requiert quelques conditions particulières. Il est par exemple nécessaire d'ajouter certains éléments d'alliages au placage ($Bi, Sr, Ba...$) pour améliorer sa mouillabilité et sa fluidité. Il faut également contrôler strictement l'atmosphère pour maintenir un point de rosée entre -40 et $-60\text{ }^{\circ}C$. Enfin, il est nécessaire d'éliminer au préalable la pellicule d'alumine par attaque chimique.

Les matériaux étudiés dans ce travail sont des alliages plaqués AA4343/AA3003/AA4343 brasés avec flux sous atmosphère d'azote selon le procédé Nocolok[®].

II.1.4 Le brasage selon le procédé Nocolok[®]

Les pièces préassemblées et maintenues ensemble par un bâti en acier sont immergées avant le brasage dans une suspension aqueuse de K_2AlF_5 et $KAlF_4$ dans laquelle $KAlF_4$ est le composé majoritaire (teneur molaire en $KAlF_4$ dans le mélange de sels comprise entre 75 et 80 %) [Tib97, Tin97, Lau02]. L'assemblage est ensuite placé sur un tapis roulant à l'entrée d'un four tunnel. La suspension déposée est déshydratée lors d'un séchage à $300\text{ }^{\circ}C$ [Ivs03] dans un premier four. Lauzon et Swidersky [Lau02] citent des travaux de Wallis et Bentrup [Wal90] montrant qu'un traitement thermique de ce type affecte la phase K_2AlF_5 qui subit deux transitions successives : tout d'abord elle passe d'une structure hydratée à une structure anhydre tétragonale instable puis vers $300\text{ }^{\circ}C$, K_2AlF_5 devient orthorhombique. Selon Wallis et Bentrup, cette seconde transition serait irréversible. L'étape de brasage proprement dite débute ensuite. La montée en température s'effectue au rythme de $30\text{ }^{\circ}C.min^{-1}$ environ. Selon Lauzon et Swidersky [Lau02], les phases stables dans le système K-Al-F vers $490\text{ }^{\circ}C$ seraient $KAlF_4$ et K_3AlF_6 . Ceci suggère donc qu'une nouvelle transition s'opère pour K_2AlF_5 suivant la réaction de dissociation II.1.

II.2. Microstructure des alliages d'aluminium avant le brasage



K_3AlF_6 présente une structure tétragonale tandis que $KAlF_4$ est octaédrique [Dic92]. La température de fusion du mélange de sels K_3AlF_6 - $KAlF_4$ est ensuite atteinte vers $570\text{ }^\circ\text{C}$ [Tib97, Tin97, Lau02]. Le liquide formé déstabilise la couche d'oxyde et favorise la coulée du placage lorsque celui-ci fond vers $610\text{ }^\circ\text{C}$. L'assemblage reste pendant 5 à 10 minutes dans une région du four où la température avoisine $610\text{ }^\circ\text{C}$. Il arrive ensuite dans une zone, toujours sous atmosphère contrôlée, où la température chute au rythme de $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ce refroidissement forcé est obtenu grâce à une circulation d'eau autour du tunnel traversé par les pièces désormais brasées. Après la resolidification du métal d'apport, le mélange de sels fondus se resolidifie aussi. Le diagramme de phases calculé par Lauzon et Swidersky [Lau02] pour une pression partielle en AlF_3 de 1 atm , présenté sur la figure II.1, montre que la resolidification d'un liquide dont la teneur molaire initiale en AlF_3 était de l'ordre de 45 % (75 % $KAlF_4$ - 25 % K_2AlF_5) donne une composition eutectique $KAlF_4 - K_3AlF_6$ vers $570\text{ }^\circ\text{C}$. A la fin du brasage, à température ambiante, les phases en présence à la surface du matériau brasé sont donc supposées être $KAlF_4$ et K_3AlF_6 . $KAlF_4$ se présente essentiellement sous forme de plaquettes incolores [Dic92]. K_3AlF_6 est également un composé incolore [Dic92]. Le devenir de ces sels n'est pas clairement précisé dans les documents spécialement consacrés au flux Nocolok[®]. Des modifications de structure des sels lors du refroidissement ou de la mise en solution aqueuse sont pourtant envisageables. Il est notamment connu qu'il existe des interactions entre $KAlF_4$ et H_2O du fait des propriétés hygroscopiques de $KAlF_4$ [Dic92].

La suite de ce chapitre s'intéresse aux évolutions métallurgiques observées par différents auteurs à la suite du brasage de pièces en alliage AA3003 plaquées avec un alliage AA4343, ou constituées d'alliages présentant des compositions voisines.

II.2 Microstructure des alliages d'aluminium avant le brasage

II.2.1 Microstructure de l'alliage AA3003

L'atlas de microstructure des alliages industriels [Asm72] décrit l'alliage AA3003 comme étant constitué d'une matrice en aluminium contenant des précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$ et d'autres contenant les éléments Al , Mn et Si . Li et Arnberg [Li03] ainsi que Alexander et Greer [Ale02] se sont particulièrement intéressés à ces phases dans l'alliage AA3003 et ont montré qu'une transformation eutectoïde transformant $Al_6(Mn, Fe)$ en $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ se produit lors des traitements thermiques de restauration de cet alliage.

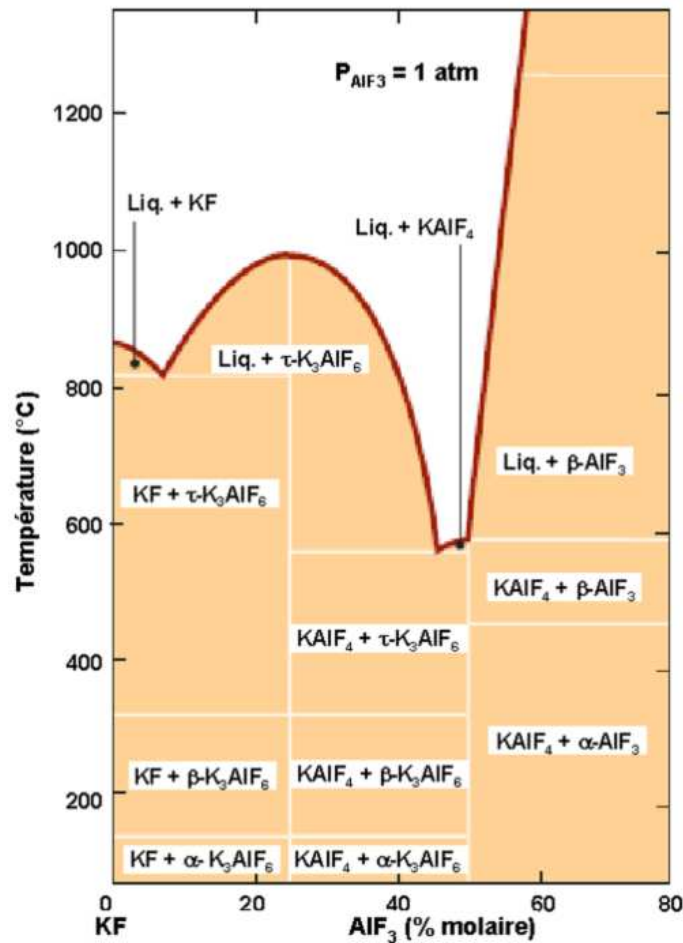


Figure II.1 : Diagramme de phases binaire calculé du système $KF - AlF_3$ [Lau02].

II.2.2 Microstructure de l'alliage AA4343

Plusieurs auteurs ont décrit la microstructure de l'alliage AA4343 avant le brasage [Mar93, Yoo01, Mei97]. Ils ont montré que cet alliage est constitué d'une matrice en aluminium contenant des particules de silicium. Meijers [Mei97] précise que les aiguilles de silicium qui résultent de la solidification de l'eutectique $Al - Si$ coalescent au cours des différentes étapes du processus de fabrication des tôles pour finalement se présenter sous une forme arrondie légèrement allongée dans le sens du laminage. Ces auteurs n'ont pas noté l'existence de phases complémentaires malgré la présence, en tant qu'impuretés, de quelques autres éléments d'alliage (Fe en particulier).

II.3 Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage

Dans la littérature, de nombreuses études consacrées à l'évolution de la microstructure des alliages d'aluminium brasés existent mais sont en général focalisées sur un point spécifique.

II.3. Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage

II.3.1 Répartition du métal fondu et formation des joints de brasure

Plusieurs travaux se sont intéressés à la forme des joints formés au cours du brasage [Sek01, Sku01, Zel01]. En comparant des profils de brasures réelles et des profils calculés en tenant compte uniquement des tensions de surface, les auteurs ont montré que la répartition de l'alliage fondu est essentiellement gouvernée par le mouillage du matériau de cœur par le métal liquide. Le liquide accumulé aux points de contact entre les pièces est effectivement délimité par une surface concave conforme à celle obtenue par la simulation. Un léger écart peut parfois être constaté entre le profil du métal liquide et celui du joint resolidifié. Ceci est principalement dû à la contraction de volume induite lors de la resolidification qui donne une surface libre légèrement plus concave que le profil de la surface existant à l'état fondu. La figure II.2 montre également qu'en prenant en compte l'existence d'un film résiduel de placage sur l'ensemble des surfaces planes, le calcul permet d'obtenir un profil qui se rapproche très fortement du profil réel.

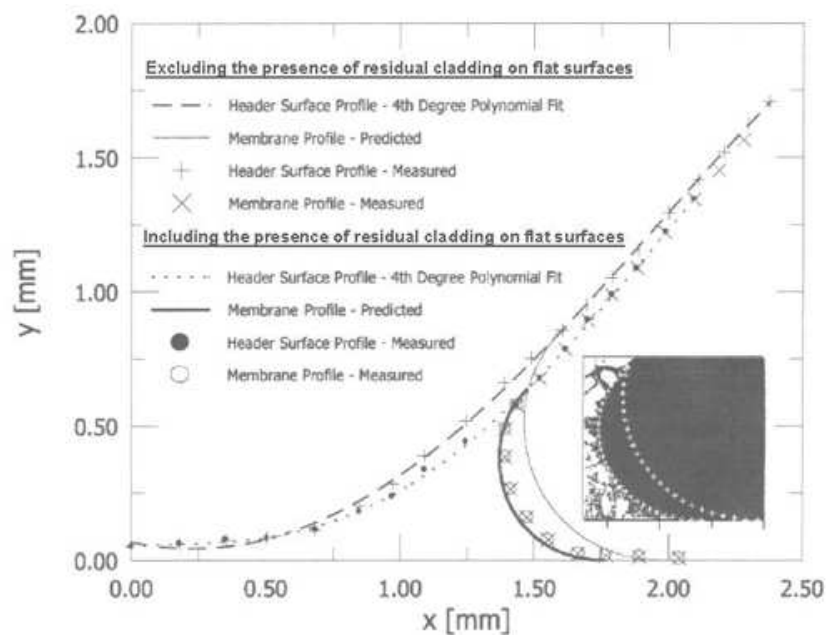


Figure II.2 : Comparaison des profils obtenus par le calcul et du profil observé pour la surface libre d'un joint brasé élaboré avec l'alliage AA4343 comme métal d'apport [Zel01].

II.3.2 Phénomènes de dissolution partielle du matériau d'âme

Plusieurs auteurs ont étudié les phénomènes qui se produisent à l'interface entre le métal fondu et le matériau de base. Nylen et coll. [Nyl96] ont montré qu'une dissolution partielle du matériau d'âme se produit et ce principalement aux points d'accumulation du métal liquide. La figure II.3 présente une micrographie qui illustre ce phénomène. Leurs travaux montrent que le niveau de

pénétration est contrôlé par le taux d'écoulement du matériau d'âme, son point de fusion et la durée du cycle de brasage. Selon eux, le phénomène comprendrait deux étapes :

- au cours de la première étape, le métal fondu mouille l'ensemble des surfaces libres du matériau d'âme et se dirige préférentiellement vers les points de contact entre les pièces.
- lors de la seconde étape, le liquide pénètre dans le matériau de base par l'intermédiaire de son réseau de joints de grains. La dissolution est alors une conséquence de la diminution locale du point de fusion de l'alliage de base induite par la diffusion du silicium provenant du liquide.

Contrairement à ce que prévoit le principe général du brasage, ce type d'observations suggère finalement que le matériau de base participe un minimum à la fusion.

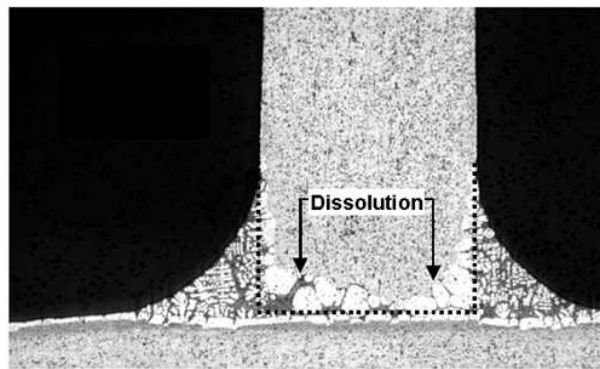


Figure II.3 : Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la dissolution du matériau d'âme qui se produit au niveau des brasures [Sku01].

Schmatz [Sch83] a observé des processus similaires et a montré que les alliages de la série 6XXX utilisés comme matériau de cœur subissent une dissolution plus importante que les alliages de la série 3XXX. La diffusion des éléments d'alliages Mg et Cu vers la surface du matériau de cœur viendrait s'ajouter à la diffusion de Si du métal liquide vers le matériau d'âme dans le cas des alliages 6XXX et ceci aurait pour conséquence de diminuer localement le point de fusion de l'alliage de façon encore plus significative que pour les alliages 3XXX. Schmatz estime également que les particules Al_6Mn présentes dans l'alliage 3XXX permettent de diminuer la sensibilité à la dissolution de ce dernier.

En terme de conséquence, l'existence de ce phénomène de dissolution nécessite de bien contrôler le cycle de brasage afin d'éviter de dissoudre toute l'épaisseur du matériau d'âme. Il faut également prendre en compte le fait que cette dissolution modifie localement la composition du placage fondu. L'étude des matériaux présentée dans la suite de ce travail (chapitre IV) s'intéresse aux conséquences de ce changement de composition sur la microstructure du placage resolidifié.

II.3. Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage

En ce qui concerne les mécanismes qui se produisent réellement au niveau du placage fondu, il s'agit d'un sujet soumis à controverse. Certains auteurs ont en effet relié le phénomène de dissolution à de la "migration de film liquide" ("MFL") [Yan97, Woo97]. La MFL se produit dans de nombreux alliages sous l'effet de l'augmentation de la température : $Cu-Cd$ [Sul60], $Al-2,07\%Cu$ [Kuo91], $Mo-Ni-(Co-Sn)$ [Rhe87], etc. Elle est en général localisée au voisinage des joints de grains et ne se produit pas nécessairement au niveau d'une surface libre. Rhee et coll. [Rhe87] expliquent que la diffusion des espèces au voisinage des joints de grains modifie localement la composition de l'alliage et peut induire des fusions localisées. Le processus de diffusion affecte également la structure cristallographique et crée un gradient d'énergie de déformation cohérente qui incite les films liquides formés à migrer vers les zones de plus hautes énergies.

Yang et Woods [Yan97, Woo97] ont relié les phénomènes de dissolution observés pour le matériau brasé à la MFL. En réalisant des traitements thermiques à différents stades du cycle de brasage sur des matériaux plaqués, ils ont en effet montré que la fusion du placage débute à l'interface alliage de placage - alliage de cœur. Ceci a été expliqué par des flux de diffusion antagonistes des espèces contenues dans le matériau d'âme et dans le matériau de placage qui diminuent le point de fusion du placage à l'interface alliage de placage - alliage de cœur. Ils ont ensuite observé un élargissement de la zone fondue avec l'augmentation de la température jusqu'à ce que la zone fondue atteigne la surface libre. Les résultats présentés par Yang et Woods [Yan97, Woo97] ne sont pas contestables, mais il apparaît cependant qu'ils ne tiennent pas compte de la fin du processus de brasage, et notamment de l'accumulation de liquide aux points de contact entre les pièces, pendant laquelle les phénomènes de dissolution sont les plus marqués. Un effet du volume accumulé à ce niveau est probable [Nyl96] et ce d'autant plus que les équilibres mis en jeu au niveau des surfaces planes où peu de liquide persiste, engendrent des évolutions microstructurales très différentes.

II.3.3 Diffusion du silicium du métal fondu vers le matériau d'âme

Plusieurs auteurs ont montré que le silicium diffuse en profondeur dans le matériau de cœur au niveau des surfaces planes sans que la dissolution du matériau de base ne se produise. La faible quantité de métal liquide présente dans ces régions peut être mise en relation avec cette dissolution limitée. Benedictus et coll. [Ben98] ainsi que Marshall et coll. [Mar93] ont mis en évidence que la diffusion du silicium provenant du métal fondu dans l'alliage de cœur induit des phénomènes de précipitation à l'état solide. Dans un alliage AA3003, les auteurs ont identifié les précipités formés comme étant de phase cubique $\alpha-AlMnSi$. Marshall et coll. estiment aussi que les précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$, présents dans l'alliage AA3003 avant le brasage, connaissent un enrichissement en Si dans la zone affectée par la diffusion. Dans un alliage présentant quelques différences de composition par rapport à l'alliage AA3003, Marshall et coll. ont mesuré une profondeur de diffusion de Si comprise entre 40 et 70 μm . Cette région, souvent appelée "bande dense en précipités" ou "BDP", est nommée "interface layer" sur la figure II.4. Marshall et coll. [Mar93] ont

attribué la précipitation observée à une diminution de la solubilité du Mn dans l'aluminium suite à l'enrichissement en Si . Dans des alliages 3XXX présentant des compositions légèrement différentes, Benedictus et coll. [Ben98] ont montré qu'en présence de Cu et Mg , les phases $\tau-AlCuMn$ et Mg_2Si précipitent également.

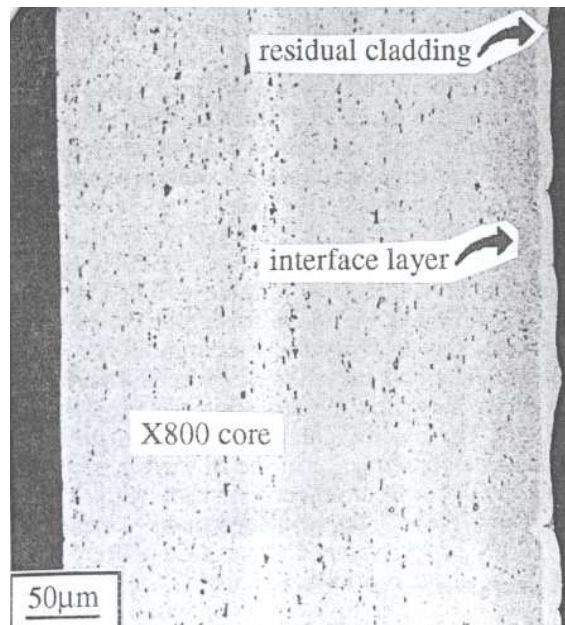


Figure II.4 : Micrographie obtenue en microscopie optique d'une tôle brasée sur une seule face montrant la Bande Dense en Précipités (BDP) appelée sur la figure "interface layer" [Mar93].

Un article de Sigli et coll. [Sig98] dédié au calcul de diagramme de phase dans des systèmes riches en aluminium présente des simulations des phénomènes de diffusion dans le cas d'un alliage AA3005 en contact avec un alliage AA4045 fondu. Le calcul réalisé pour des échantillons placés à $595\text{ }^{\circ}C$ pendant 5 min montre une modification de la concentration en éléments d'alliages dans le matériau de coeur jusqu'à une profondeur de l'ordre de $100\text{ }\mu m$ sous l'interface placage fondu - matériau de coeur. Dans cette région, précédemment appelée BDP, un enrichissement en Si et un appauvrissement en éléments d'alliage de l'alliage AA3005 sont prédits par le calcul. L'allure des profils de diffusion des espèces peut en effet être évaluée en tenant compte de la température et du temps de brasage. La figure II.5 [Alu83] présente les variations des coefficients de diffusion de différents éléments dans l'aluminium en fonction de la température. Le silicium apparaît comme étant un des éléments, avec le zinc et le magnésium, qui diffuse le plus vite dans l'aluminium.

II.3.4 Microstructure résultant de la resolidification du métal fondu

Cette partie regroupe des données bibliographiques qui concernent la resolidification du métal fondu lors du refroidissement à la fin du brasage. Sekulic et coll. [Sek05, Sku05] ont consacré deux

II.3. Microstructure des alliages d'aluminium après le brasage

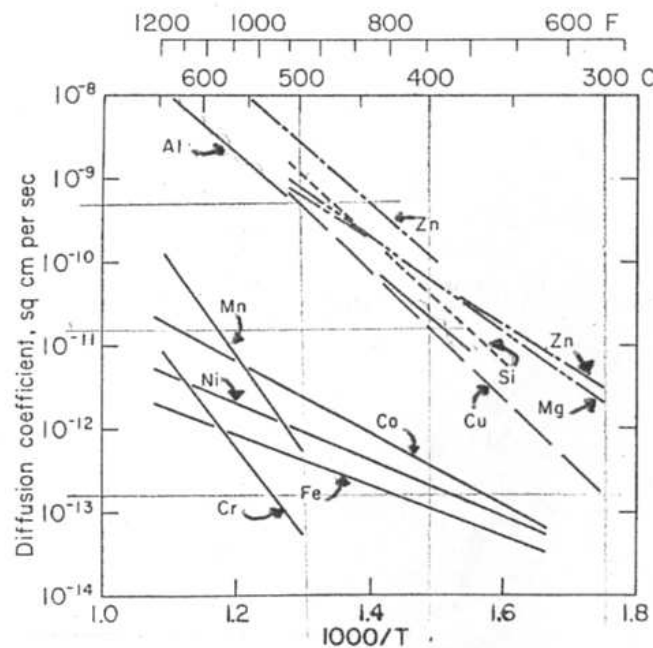


Figure II.5 : Graphe présentant les coefficients de diffusion de différents éléments dans l'aluminium [Alu83].

articles à l'observation puis à la modélisation de la solidification des placages fondus *Al-Si*. Ils ont principalement travaillé sur un matériau constitué d'un alliage de cœur AA3003 et d'un placage AA4343. Ils ont mis en évidence un processus de solidification commençant par la croissance des dendrites de la solution solide (*Al*) suivie d'un dépôt eutectique *Al-Si*. Sekulic et coll. se sont particulièrement intéressés à la morphologie des dendrites en fonction des paramètres de brasage. En revanche, ces auteurs n'ont pas évoqué l'effet des autres éléments d'alliages du placage (*Fe*, *Cu*, *Mn*...) sur la microstructure obtenue. Dans une étude dédiée à la résistance à la corrosion de ce type d'alliages, Isobe et coll. [Iso93] évoquent la présence de composés intermétalliques de grande taille contenant les éléments *Al*, *Mn*, *Fe* et *Si* ou bien *Al*, *Fe* et *Si*. Ces composés ont été observés avec l'eutectique *Al-Si* au milieu des joints de brasure et entre les grains d'aluminium primaire au niveau des surfaces planes. Un article récent de Dehmas et coll. [Deh06] qui a fait suite à deux articles publiés dans le cadre de la présente étude [Tie05, Lac05], montre que le placage resolidifié contient des particules de phase $\delta\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ en sus des précipités de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ identifiés dans ce travail (chapitre IV).

Avant de présenter les résultats de travaux antérieurs qui traitent de la corrosion des alliages d'aluminium brasés, quelques concepts généraux relatifs à la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse sont rappelés dans la section suivante.

II.4 Généralités sur la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse

La corrosion est définie par Evans [Eva60] comme étant la destruction d'un métal ou d'un alliage due à des modifications chimiques ou électrochimiques. Il précise que cela exclut tous les processus mécaniques et en particulier les phénomènes d'érosion. En solution aqueuse, la majeure partie des phénomènes de corrosion est due à des processus électrochimiques.

L'interface matériau - solution est le lieu où s'équilibrent les réactions d'oxydo-réduction entre le métal et les espèces contenues dans le milieu. Cet équilibre est caractérisé par une égalité des courants anodiques et cathodiques et est obtenu pour un potentiel électrochimique appelé potentiel de corrosion. Au potentiel de corrosion, deux cas de figure sont envisageables pour une condition expérimentale donnée : soit le métal se consomme, soit il ne se consomme pas. Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH dans l'eau à 25 °C ou diagrammes de Pourbaix [Pou63] renseignent sur l'état des métaux purs dans l'eau à 25 °C en fonction du potentiel auquel ils se trouvent et du pH. Pourbaix a défini différents domaines de pH et de potentiel pour chacun des métaux qui correspondent, soit à un état d'immunité (teneur en espèce dissoute inférieure à 10^{-6} M), soit à une dissolution (teneur en espèce dissoute supérieure à 10^{-6} M), soit à une passivation (croissance d'un film d'oxyde superficiel et teneur en espèce dissoute inférieure à 10^{-6} M). Il a également tracé des diagrammes en prenant en compte des teneurs limites en espèces dissoutes de 10^{-4} , 10^{-2} et 1 M.

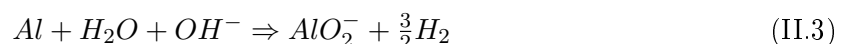
La figure II.6 présente le diagramme de Pourbaix de l'aluminium. Suivant les conditions de pH et de potentiel, l'aluminium peut se trouver dans les trois configurations précédemment citées.

II.4.1 Immunité de l'aluminium

L'immunité de l'aluminium est obtenue pour des potentiels très bas, très inférieurs à la plage de potentiels correspondant au domaine de stabilité de l'eau. Cet état ne peut donc pas être atteint naturellement en solution aqueuse [Pou63].

II.4.2 Dissolution de l'aluminium

La dissolution de l'aluminium se produit de façon généralisée pour des pH inférieurs à 4 ou supérieurs à 8 dans la gamme de potentiels où se trouve en général l'aluminium. Pour ces valeurs de pH, l'acidité et l'alcalinité de la solution à l'interface métal - solution favorisent respectivement les réactions II.2 et II.3.



II.4. Généralités sur la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse

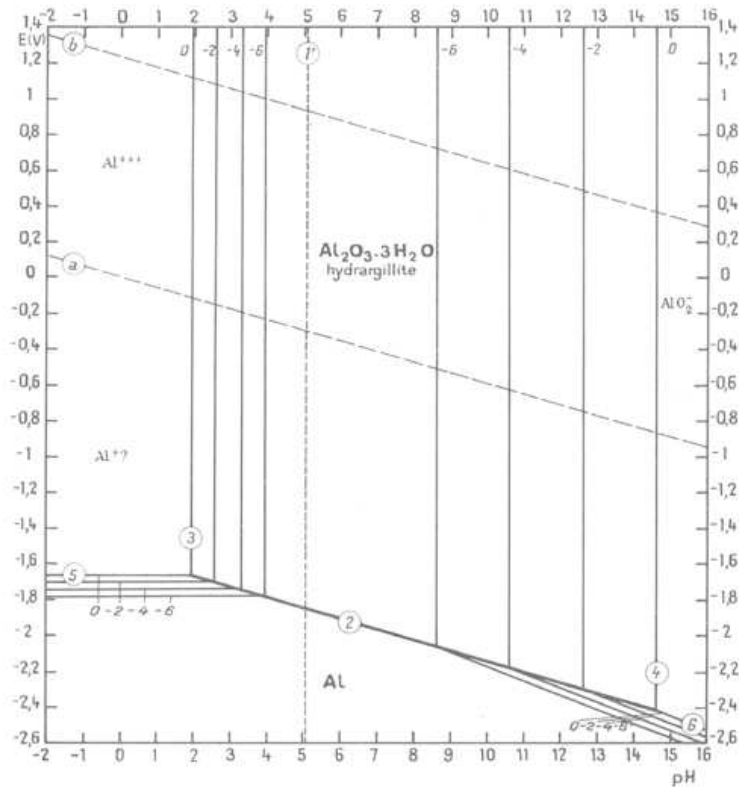


Figure II.6 : Diagramme d'équilibre potentiel (en V/ENH) - pH du système aluminium-eau à 25 °C [Pou63].

Dans les deux cas, l'aluminium décompose l'eau et dégage de l'hydrogène gazeux en se dissolvant [Pou63].

II.4.3 Passivation de l'aluminium

La passivation de l'aluminium se produit dans le domaine de pH compris entre 4 et 8. Dans ce domaine, les faibles teneurs en H^+ et OH^- ne permettent plus d'obtenir les réactions II.2 et II.3. La réaction II.4, qui correspond à la formation d'un film de passivité à la surface du matériau, est désormais la réaction prépondérante.



Dans ce cas de figure, c'est la réduction de l'oxygène dissous qui permet de faire croître le film de passivité. Suivant les conditions expérimentales, il existe différents niveaux d'hydratation de l'alumine Al_2O_3 . L'alumine corindon Al_2O_3 qui se forme à l'air n'est pas hydratée. La boëhmite est lié à une molécule d'eau ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). L'hydrargillite et la bayérite, toutes deux associées à trois molécules d'eau ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) constituent a priori les films les plus stables en solution aqueuse [Pou63]. La nature et la robustesse des films sont fortement liées au temps d'immersion,

à la température et au pH. En règle générale, l'augmentation du temps d'immersion améliore les propriétés protectrices des films formés. Il faut noter que l'addition d'éléments en solution dans l'aluminium modifie généralement la nature de la couche d'oxyde formée. Vargel [Var99] cite l'exemple de l'addition de *Mg* qui permet d'obtenir un film d'oxyde mixte qui présente de meilleures propriétés en terme de résistance à la corrosion que l'alumine seule.

L'expérience montre néanmoins que l'aluminium et ses alliages subissent parfois des attaques de corrosion localisées dans le domaine de passivité de l'aluminium.

II.4.4 Processus de corrosion localisée pour l'aluminium et ses alliages

L'ouvrage de Landolt [Lan97] présente de nombreux cas d'étude liés à des phénomènes de corrosion localisée. Cette partie reprend quelques uns des points abordés par Landolt. La mise en contact de deux matériaux différents, les hétérogénéités de microstructure dans un alliage, la présence de certaines espèces agressives dans les solutions et les phénomènes de dépôt à l'interface matériau - solution sont parmi les principaux artisans du déclenchement des attaques de corrosion localisées. La vitesse de circulation du fluide en contact avec le matériau peut également avoir une influence.

II.4.4.1 Influence de la mise en contact de deux matériaux différents

De très nombreux cas de figure pourraient être envisagés dans cette section. Dans un cas très général, si deux alliages présentent des potentiels de corrosion différents, leur mise en contact conduit à un équilibre qui confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode dans la région proche de l'interface entre les deux alliages. Ce type de corrosion localisée est appelé "corrosion galvanique".

II.4.4.2 Influence de la microstructure du matériau

Différents types d'hétérogénéités microstructurales peuvent influencer sur la corrosion localisée de l'aluminium.

L'addition d'éléments d'alliage dans l'aluminium, réalisée en général pour faciliter la mise en forme des matériaux et améliorer leurs propriétés mécaniques, conduit souvent à la présence d'autres phases que (Al). La présence de ces particules intermétalliques peut avoir plusieurs effets en terme de résistance à la corrosion :

- le comportement électrochimique de l'hétérogénéité de phase dans la solution peut être différent de celui de la matrice en aluminium. Il arrive parfois que l'équilibre entre la solution et l'hétérogénéité conduise à la dissolution de cette dernière dans des conditions expérimentales où l'aluminium est passif. Dans ce cas et sans envisager d'effet de couplage

II.4. Généralités sur la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse

particule/matrice, la particule intermétallique est le site réactif qui constitue le lieu de l'initiation de la corrosion localisée.

- dans la mesure où la particule intermétallique se passive, sa présence peut néanmoins engendrer une discontinuité dans la structure du film d'oxyde. Ce défaut dans la couche de passivation peut constituer un site favorable à l'initiation de la corrosion localisée.
- un effet supplémentaire de couplage galvanique à l'échelle microscopique entre la particule intermétallique et la matrice est également à prendre en compte dans la mesure où les potentiels de corrosion de ces deux phases sont généralement différents. De la même façon que pour deux alliages, un effet de couplage à l'échelle microscopique peut engendrer une dissolution anodique de la phase présentant le potentiel le plus bas. La vitesse de corrosion dépend de l'écart entre les potentiels des deux phases mais également des densités de courant cathodique et anodique caractéristiques du comportement électrochimique de chacun de ces deux sites.

Les joints de grains constituent également des sites susceptibles de constituer un site de corrosion localisée au titre de discontinuité physique et de région présentant une composition chimique différente de celle du reste du matériau. Ce type de corrosion localisée est généralement appelé "corrosion intergranulaire".

II.4.4.3 Influence de certaines espèces en solution

La concentration des espèces en solution qui participent au mécanisme de corrosion peut également influencer sur la vitesse de corrosion pour des attaques localisées. Il apparaît en effet qu'un enrichissement en oxygène ou en une espèce ionique participant à la réaction cathodique augmente le courant cathodique et que la conservation de l'électroneutralité conduit à une consommation du métal d'autant plus rapide.

Dans le cas de l'aluminium, la présence des ions chlorures en solution conduit à une réactivité locale supplémentaire. Ces ions déstabilisent localement la couche de passivité en s'insérant dans l'oxyde. Le site sensibilisé devient alors un site anodique tandis que le reste de la surface du matériau toujours recouvert par l'oxyde constitue la cathode. Ce type de corrosion localisée est connu sous le nom de "corrosion par piqûres". Des modifications de composition chimique de la solution dans la zone confinée que constitue la piqûre se produisent généralement et ont pour conséquence d'accélérer la vitesse de corrosion. L'acidification déplace par exemple localement les équilibres électrochimiques vers les valeurs de pH pour lesquelles l'aluminium se dissout (figure II.6).

II.4.4.4 Influence des dépôts à l'interface matériau - solution

Les dépôts de matière constitués par les produits de corrosion de l'aluminium ou par d'autres composés provenant du milieu déplacent le cas d'étude d'une interface matériau - solution à une double interface matériau - dépôt - solution. Suivant la nature des dépôts et leur adhérence à la surface du matériau, ce type de processus peut avoir un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion comme il peut être néfaste. L'expression de "corrosion sous dépôt" est utilisée pour des phénomènes de corrosion localisée mettant en jeu un appauvrissement en oxygène sous le dépôt tandis que le reste de la surface est alimenté normalement en oxygène. Cette configuration conduit à créer une pile d'aération différentielle où la zone située sous le dépôt est l'anode et le reste de la surface constitue la cathode.

II.4.4.5 Influence de la vitesse de circulation du fluide

L'ouvrage de Vargel [Var99] présente la stagnation de l'eau de mer ou de solutions chargées en espèces agressives comme favorisant la corrosion localisée de l'aluminium. La circulation de la solution aurait selon lui plutôt tendance à améliorer la tenue à la corrosion de l'aluminium tant que la vitesse reste modérée. En revanche, la circulation du fluide à grande vitesse ou d'un fluide contenant des particules en suspension est susceptible d'affecter par érosion les propriétés protectrices du film d'oxyde recouvrant l'aluminium. L'ouvrage de Vargel [Var99] situe la limite de vitesse à partir de laquelle l'eau de mer génère de l'érosion sur les alliages d'aluminium entre 2,5 et 3 $m.s^{-1}$. Concernant l'eau distillée à 100 °C, il annonce une valeur "seuil" beaucoup plus élevée, comprise entre 12 et 15 $m.s^{-1}$.

En considérant les conditions d'utilisation des radiateurs de chauffage, la présence d'ions chlorures et les processus de dépôt à l'intérieur des tubes sont tout à fait envisageables. Les éléments de bibliographie présentés dans la section précédente ont également décrit les alliages d'aluminium brasés comme des matériaux multicouches contenant différents composés intermétalliques. Des processus de corrosion galvanique entre les différentes couches d'alliages ou, à l'échelle microscopique, au niveau des particules intermétalliques, pourraient donc aussi se produire. Afin de situer les différents systèmes électrochimiques les uns par rapport aux autres, tant du point de vue des alliages que des composés intermétalliques, la section suivante est consacrée à l'influence des éléments d'alliages *Mn*, *Fe* et *Si* sur le comportement électrochimique des alliages d'aluminium.

II.5 Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium contenant les éléments *Mn*, *Si* et *Fe*.

II.5.1 Influence du manganèse

L'existence de nombreux composés intermétalliques dans le système binaire *Al* – *Mn* induit une distribution de *Mn* entre la solution solide d'aluminium et les composés intermétalliques. La

II.5. Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium contenant les éléments *Mn*, *Si* et *Fe*.

phase Al_6Mn est couramment rencontrée dans les alliages à faibles teneurs en *Mn*. Selon Mondolfo [Mon79], *Mn* présente l'intérêt de former des composés intermétalliques avec l'aluminium dont le potentiel diffère très peu de celui de la matrice. Comme le montre le tableau II.3, les potentiels de corrosion d'un alliage $Al - 1\%Mn$, de la phase Al_6Mn et de l'aluminium pur seraient identiques en solution aqueuse aérée contenant 53 g.L^{-1} de $NaCl$ et 3 g.L^{-1} de H_2O_2 . Anderson et Stumpf [And80] ont apporté des résultats assez contradictoires par rapport à cette tendance. Ils ont montré que le potentiel de l'aluminium augmente lorsque la teneur en *Mn* en solution solide dans l'aluminium augmente. Sachant que la composition de la phase Al_6Mn est fixe, la différence de potentiel entre les particules et la matrice dépendrait de la teneur en *Mn* en solution solide dans l'aluminium. Ils précisent cependant que les teneurs en *Mn* en solution solide dans l'aluminium sont suffisamment basses ($<0,2\%$ en masse) dans les alliages industriels pour que cet effet ne soit pas constaté.

Tableau II.3 : Potentiels de corrosion (E_{corr}) de différents alliages d'aluminium et composés intermétalliques contenant les éléments *Al*, *Mn*, *Fe* et *Si*.

	Conditions expérimentales	E_{corr} (V/ECS)	Réf.
<i>Al</i> (haute pureté)	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,76	[Mon79]
<i>Al</i> (99,99%)	0,3 M Na_2SO_4 aéré	-0,60	[Car97]
<i>Al</i> (99,99%)	0,6 M $NaCl$ aéré	-0,75	[Car97]
<i>Al</i> (99,99%)	0,6 M $NaCl$ désaéré	-1,20	[Car97]
<i>Al</i> + 1% <i>Si</i>	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,72	[Mon79]
<i>Al</i> + 1% <i>Mn</i>	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,76	[Mon79]
<i>Al</i> + 1,4% <i>Fe</i>	1 M $NaCl$ aéré	-0,77	[Ser94]
<i>Al</i> + 1,4% <i>Fe</i>	0.01 M $NaCl$ aéré	-0,84	[Ser94]
AA1050	0.5 M $NaCl$ aéré	-0,75	[Van05]
AA1050	0.5 M K_2SO_4 aéré	-0,51	[Van05]
AA1060	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,75	[Var99]
AA3003	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,74	[Var99]
<i>Si</i>	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,17	[Mon79]
Al_6Mn	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,76	[Mon79]
Al_6Mn	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,70	[Nis86]
$Al_6Mn(Fe)$	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,50	[Nis86]
$Al_6(Mn, Fe)$	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,20	[Nis86]
Al_3Fe	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,47	[Mon79]
Al_3Fe	0,1 M $NaCl$ aéré	-0,65	[Buc95]
Al_3Fe	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,05	[Nis90]
Al_3Fe	0,5 M $NaCl$ désaéré	-0,91	[Buc95]
$\alpha-AlFeSi$	$53 \text{ g.L}^{-1} NaCl + 3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$ aéré	-0,49	[Mon79]
$\delta-AlFeSi$	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,40	[Nis90]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	0,1 M $NaOH$ désaéré	-1,15	[Nis90]

II.5.2 Influence du silicium

Le système binaire $Al - Si$ ne présente aucun composé intermétallique et le Si est faiblement soluble dans l'aluminium. Si n'est donc pas allié avec l'aluminium dans les alliages $Al - Si$ contenant plusieurs pourcents de Si sans autre élément d'alliage. Le tableau II.3 montre que Si est plus noble que l'aluminium. Al-Kharafi et Badawy [AlK95] ont cependant montré que le comportement électrochimique des alliages $Al - Si$ qui ne contiennent aucun autre élément d'alliage est très proche de celui de l'aluminium pur. Ils estiment que l'alliage $Al - Si$ contenant 12 % en masse de Si est le plus résistant à la corrosion de tous les alliages $Al - Si$ en milieu 0,1 M HNO_3 . Abdel Rehim et coll. [Abd04] ont également étudié des alliages $Al - Si$ idéaux et ont montré qu'avec et sans $NaCl$, $NaBr$ et NaI , la résistance à la corrosion par piqûres de ces alliages diminue dans l'ordre $(Al + 18\%Si) > (Al + 6\%Si) > Al$. Dans un travail dédié au comportement en corrosion de films $Al - Si$ fondus au laser, Wong et Liang [Won97] montrent également l'inactivité de Si dans ce type d'alliage. Ces auteurs n'apportent cependant pas d'explication quant à leurs résultats. Selon Meijers, cette inactivité du silicium serait liée à sa faible conductivité qui limiterait très fortement les processus de réduction envisageables sur un site de potentiel élevé [Mei97]. En milieu acide, Wong et Liang [Won97] concèdent que l'existence de nombreuses interfaces particule/matrice peut parfois avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion.

Le tableau II.3 montre que l'enrichissement en Si augmente le potentiel de l'alliage $Al - Si$ par rapport à l'aluminium pur. Dans l'hypothèse d'une mise en contact de deux alliages d'aluminium dont la composition ne différerait que du point de vue de la teneur en Si , le plus riche des deux en Si jouerait a priori un rôle cathodique. D'après les données présentées dans le tableau II.3, les alliages AA1050 et AA3003 sont moins nobles que l'alliage $Al + 1\%Si$ dans une solution aérée contenant $53 \text{ g.L}^{-1} NaCl$ et $3 \text{ g.L}^{-1} H_2O_2$.

II.5.3 Influence du fer

Le fer étant très peu soluble dans l'aluminium, il est toujours présent dans des précipités. Dans un alliage d'aluminium sans autre élément d'alliage, Fe est contenu dans les précipités de phase Al_3Fe . Cette phase étant plus noble que l'aluminium (tableau II.3), les particules intermétalliques Al_3Fe constituent des sites préférentiels pour la corrosion localisée de la matrice en aluminium entourant ces hétérogénéités.

II.5.4 Influence combinée de Fe , Si et Mn

Les travaux de Zamin [Zam81] ont mis en évidence l'influence néfaste du fer sur la résistance à la corrosion des alliages $Al - Mn$. En se substituant à Mn dans les précipités de phase Al_6Mn , Fe augmente le potentiel de ces particules intermétalliques et rend le matériau plus sensible à la corrosion localisée. De la même façon que Anderson et Stumpf [And80], Zamin montre que

II.6. Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés

l'augmentation de la teneur en Mn dans la solution solide d'aluminium augmente son potentiel de corrosion. Les précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$ étant plus nobles que l'aluminium, Zamin préconise d'augmenter le teneur en Mn en solution solide dans la matrice et de maximiser le rapport $\frac{Mn}{Fe}$ dans les composés intermétalliques pour améliorer la résistance à la corrosion.

Lorsque Fe , Si et Mn sont présents, plusieurs types de phase sont susceptibles de se former parmi lesquelles $\alpha-AlFeSi$, $\beta-AlFeSi$ ou $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Selon Mondolfo [Mon79], les composés intermétalliques contenant du fer et du silicium sont beaucoup plus nobles que l'aluminium et ont un effet néfaste sur la résistance à la corrosion. En revanche, il a constaté que la présence de Mn dans les précipités contenant Fe et Si réduit fortement l'écart de potentiel entre la matrice et les composés intermétalliques. L'effet bénéfique d'un rapport $\frac{Mn}{Fe}$ élevé a donc également été constaté pour les alliages contenant les éléments Fe , Si et Mn .

Dans un travail consacré au comportement électrochimique des composés intermétalliques à base d'aluminium et contenant du fer, Nisancioglu [Nis90] a étudié le comportement électrochimique des composés intermétalliques Al_3Fe , $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et $\delta-AlFeSi$ en les isolant de la matrice. Il a montré qu'en solution aqueuse aérée contenant 0,1 M NaOH, les éléments Fe , Mn et Si ont tendance à se désallier. Les travaux de Nisancioglu montrent que ceci se traduit par un enrichissement de la surface des précipités en ces éléments avec des conséquences différentes suivant les phases en présence. Si pour Al_3Fe , il estime que l'enrichissement de la surface en Fe favorise le rôle cathodique de la particule, il considère à l'inverse que l'enrichissement en Mn et Si à la surface de $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ diminue la réactivité de la particule. Ce résultat va dans le même sens que ceux présentés par Mondolfo, notamment concernant l'effet bénéfique de Mn . Nisancioglu n'évoque cependant pas ce qui pourrait se produire dans une configuration réelle où la particule est incluse dans la matrice en aluminium et où les dépôts ne se produisent pas uniquement sur les particules intermétalliques.

Cette section permet de constater que la corrosion localisée est susceptible de s'initier à différents niveaux et suivant plusieurs mécanismes dans un matériau présentant une structure stratifiée et contenant différentes phases. La section suivante regroupe des données bibliographiques provenant de travaux spécifiquement consacrés à la corrosion des alliages d'aluminium brasés. Elle constitue un bilan des mécanismes de corrosion proposés pour les alliages d'aluminium de la série 3XXX brasés avec des alliages de la série 4XXX.

II.6 Résistance à la corrosion des alliages d'aluminium brasés

La plupart des travaux dissocie la phase d'initiation de la corrosion se produisant au niveau du placage résiduel et la phase de propagation.

II.6.1 Initiation de la corrosion dans le placage résiduel

Tous les travaux évoqués dans cette partie sont en accord pour dire que l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel se produit entre les grains d'aluminium primaire où se situe l'eutectique $Al - Si$. Deux études réalisées par Scott et coll. [Sco91] et Isobe et coll. [Iso93], consacrées à la sensibilité à la corrosion des échangeurs thermiques du côté exposé à l'air ambiant ont postulé que les aiguilles de Si présentes dans ces régions constituent le point faible du placage résiduel. Selon eux, les aiguilles de Si constituent des sites cathodiques locaux tandis que la matrice en aluminium qui les entoure se dissout anodiquement. Meijers [Mei97] a montré qu'il est peu probable que ce type de mécanisme se produise du fait de la faible conductivité de Si . Selon lui, la densité de courant de réduction de l'oxygène sur les particules de Si est beaucoup trop basse pour polariser l'aluminium. En revanche, et de même que Kuroda et Tohma [Kur98], Meijers estime que la sensibilité à la corrosion du placage résiduel $Al - Si$ provient d'une plus grande sensibilité à la corrosion par piqûres de l'aluminium eutectique par rapport à l'aluminium primaire. Ces auteurs basent cette interprétation sur une valeur de potentiel de piqûres plus basse pour l'aluminium eutectique que pour l'aluminium primaire. Il est notable que ce résultat va à l'encontre des travaux publiés par Al-Kharafi et Badawy [AlK95], Abdel Rehim et coll. [Abd04] ainsi que Wong et Liang [Won97]. Ces auteurs ont en effet tous montré que les alliages $Al - Si$ hypo et hypereutectiques ne présentent pas de sensibilité à la corrosion supplémentaire par rapport à l'aluminium pur. Ce bilan met en évidence la confusion qui existe au sujet du mécanisme mis en jeu lors de l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel. Il faut noter que très peu de travaux mentionnent le rôle des composés intermétalliques contenant tout ou partie des éléments Al , Mn , Fe et Si . Isobe et coll. [Iso93] estiment seulement que les composés intermétalliques $Al - Mn - Fe - Si$ et $Al - Fe - Si$ ont un comportement cathodique similaire à celui des aiguilles de Si .

II.6.2 Propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau

La section consacrée à la sensibilité à la corrosion localisée des alliages d'aluminium, précédemment présentée, a montré que la mise en contact d'un alliage AA3003 avec un alliage contenant 1% de Si conduirait probablement à une corrosion galvanique de l'alliage AA3003. L'alliage $Al - Si$ resolidifié, étudié dans ce travail, présentant une teneur en Si de 7,5% et une microstructure originale, les résultats pourraient être différents de ceux envisagés pour un alliage AA3003 au contact d'un alliage $Al - 1\%Si$. Parmi les études spécifiquement dédiées à la corrosion des matériaux brasés, deux travaux abordent clairement la question de la propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau. Marshall et coll. [Mar93] ainsi que Benedictus et coll. [Ben98] ont montré que la "Bande Dense en Précipités" (BDP) joue le rôle de couche sacrificielle pour le matériau brasé. Selon eux, la corrosion initiée dans le placage résiduel se propage de façon superficielle dans la BDP sans altérer le cœur du matériau d'âme (figure II.7). Concernant les mécanismes

II.7. Composition et propriétés des liquides de refroidissement

réactionnels liés à cette dissolution préférentielle, les conclusions des auteurs sont assez nuancées. Ils ne tranchent pas clairement entre l'hypothèse d'une couche de bas potentiel qui jouerait le rôle d'anode sacrificielle et l'hypothèse d'une couche très réactive du fait de la quantité importante de particules intermétalliques qu'elle contient.

Aucun exemple de défaillance complète, ni aucun mécanisme supposé conduire au percement du matériau n'a été identifié lors de l'étude bibliographique.

Le sujet de l'étude étant lié aux phénomènes de corrosion qui se produisent du côté liquide de refroidissement dans les radiateurs, une analyse bibliographique relative à la composition et à quelques propriétés de ces milieux est proposée dans la section suivante.

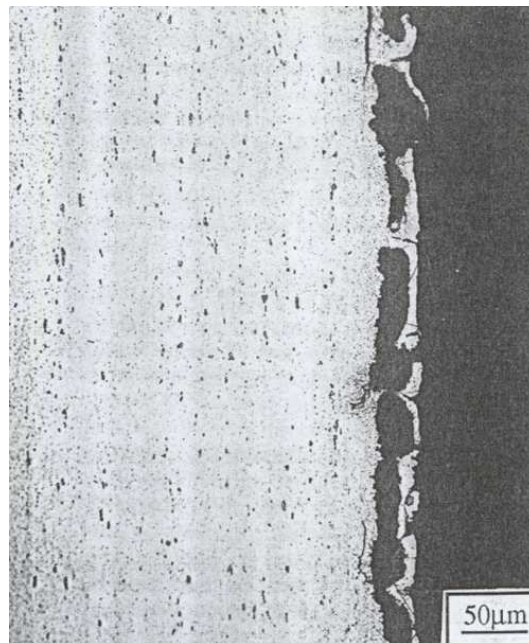


Figure II.7 : Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la corrosion préférentielle de la BDP après 6 semaines de test SWAAT (Sea Water Acetic Acid Test) [Mar93].

II.7 Composition et propriétés des liquides de refroidissement

Les liquides de refroidissement utilisés dans les échangeurs thermiques pour automobiles sont pour la plupart constitués d'un mélange eau-éthylène glycol. La formule chimique de l'éthylène glycol est $HO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$. L'eau et l'éthylène glycol sont miscibles en toutes proportions. La figure II.8 [Enc93] présente l'évolution du liquidus des mélanges eau-éthylène glycol en fonction de leur composition. Ce binaire présente des températures de liquidus inférieures au point de fusion de l'eau pour toutes les compositions. La température de liquidus minimum est inférieure à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et est atteinte pour une teneur en éthylène glycol avoisinant les 70 %. Les proportions utilisées sont donc variables suivant le climat et les propriétés requises

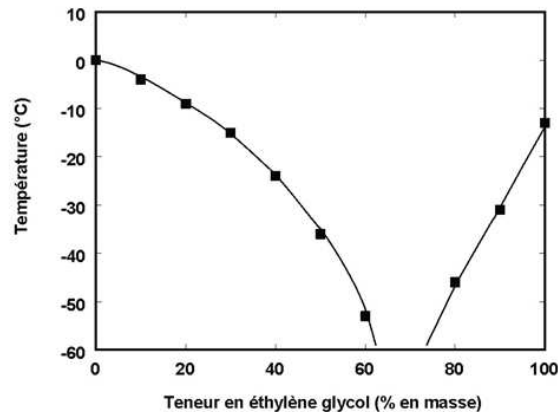


Figure II.8 : Diagramme binaire du système eau-éthylène glycol présentant les variations du liquidus en fonction de la teneur en éthylène glycol [Enc93].

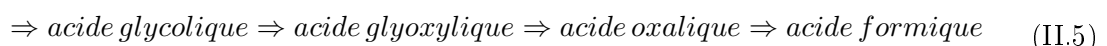
pour l'antigel. Il apparaît cependant que la teneur en éthylène glycol tend généralement à être minimisée car ses propriétés thermiques sont nettement moins bonnes que celles de l'eau. Sa capacité calorifique à 25 °C est par exemple de $2,78 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $4,17 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau. En service, la gamme de températures d'utilisation de l'antigel est donc comprise entre sa température de fusion, variable suivant les régions géographiques, et une centaine de degrés Celsius. Il est également à noter que d'autres additifs tels que des colorants et des inhibiteurs de corrosion sont présents dans les liquides de refroidissement. Ces milieux présentent enfin un pH compris entre 7 et 8 dans la très grande majorité des cas.

II.7.1 Processus de dégradation des liquides de refroidissement

Le chauffage à répétition des liquides de refroidissement engendre une dégradation de l'éthylène glycol au cours du temps. Rossiter et coll. [Ros83] ont été parmi les premiers à étudier la nature des produits générés lors de la dégradation de l'éthylène glycol en utilisant la technique de chromatographie ionique. Dans un mélange eau-éthylène glycol contenant 50 % d'éthylène glycol, chauffé à 100 °C, ils ont mis en évidence la formation d'acide oxalique ($\text{HOOC} - \text{COOH}$), d'acide glycolique ($\text{HOCH}_2 - \text{COOH}$) et d'acide formique (HCOOH). Ils ont également montré que le cuivre peut jouer le rôle de catalyseur pour l'oxydation de l'éthylène glycol. En effet, la quantité de produits de dégradation de l'éthylène glycol mesurée par les auteurs est multipliée par un facteur compris entre 10 et 20 en présence de cuivre tandis qu'elle a seulement doublé en présence d'aluminium.

Lamy [Lam84] a ensuite proposé un mécanisme d'oxydation en chaîne, résumé par l'équation II.5.

Ethylne glycol \Rightarrow *glycol - aldhyde*



II.7. Composition et propriétés des liquides de refroidissement

Toujours en utilisant la chromatographie ionique, Madera et coll. [Mad03] ont récemment quantifié la teneur en chacun des acides carboxyliques provenant de la dégradation à 110 °C d'un mélange contenant 30 % d'éthylène glycol. Ils ont mesuré la quantité la plus importante pour le produit final de la chaîne, c'est-à-dire l'acide formique (1920 ppm). Pour ce qui est des autres composés, ils ont détecté 848 ppm d'acide acétique, 885 ppm d'acide glycolique et 80 ppm d'acide oxalique. La présence d'acide acétique ($H_3C - COOH$) est assez surprenante car ce composé ne fait pas partie de la chaîne de dégradation de l'éthylène glycol proposée par Lamy. L'identification des pics en chromatographie ionique étant délicate, une interprétation erronée des spectres n'est pas à exclure. L'acide glyoxylique ($HOC - COOH$) a, en revanche, été détecté en très faible quantité ce qui accredit l'hypothèse d'un intermédiaire réactionnel très instable.

La connaissance des pKa associés aux constantes d'acidité (Ka) des acides carboxyliques issus de la dégradation de l'éthylène glycol, présentés dans le tableau II.4, permet de prévoir sous quelle forme ces espèces se trouvent en fonction du pH. Des analyses de spectroscopie d'absorption atomique et de chromatographie ionique ont été réalisées par Valeo sur des liquides de refroidissement dégradés ayant été en service durant plusieurs années dans diverses régions du monde [Val05]. Les résultats montrent effectivement la présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol mais également des valeurs de pH toujours comprises entre 6 et 8. Le fait que le pH ait peu varié est probablement à associer à la réserve d'alcalinité des liquides de refroidissement commerciaux. Il apparaît donc que l'ensemble des acides formés au cours de la dégradation de l'éthylène glycol sont en réalité présents sous forme de leur base conjuguée dans les liquides de refroidissement.

Tableau II.4 : Valeurs des pKa des couples acido-basique liés aux acides carboxyliques issus de la dégradation de l'éthylène glycol [Hcp82].

Acide carboxylique	Couple acido-basique	pKa1	pKa2
acide acétique	$H_3C - COOH/H_3C - COO^-$	4,76	
acide formique	$HCOOH/HCOO^-$	3,74	
acide glycolique	$HOH_2C - COOH/HOH_2C - COO^-$	3,83	
acide oxalique	$HOOC - COOH/HOOC - COO^- / ^-OOC - COO^-$	1,25	4,27

Des pollutions supplémentaires par des ions métalliques comme Cu^{2+} et Fe^{2+} provenant des autres pièces de la boucle de refroidissement ont également été évoquées par Wong et Cocks [Won80]. Les analyses de liquides dégradés [Val05] ont montré que le cuivre est très rarement présent et que sa concentration n'excède pas 1 ppm lorsqu'il est détecté. Concernant le cas du fer, la préparation des solutions analysées suscite quelques questions. Une teneur moyenne en fer de l'ordre de 100 ppm a été mesurée dans des échantillons d'antigel dégradé acidifiés pour l'analyse. Il est cependant connu que les cations ferreux et ferriques sont très peu solubles en solution aqueuse à pH neutre. Si les analyses montrent la présence d'espèces contenant du fer dans les liquides

dégradés, elles ne permettent cependant pas de savoir si ces espèces étaient en suspension ou en solution dans l'antigel à pH neutre. Ce point est relativement important car le développement du test OY, actuellement utilisé pour tester la résistance à la corrosion des radiateurs, a probablement été basé sur des analyses du même type. L'ajout de 30 ppm d'ions Fe^{3+} dans la solution de test OY, quantité supposée être représentative des teneurs mesurées dans les antigels dégradés, conduit en réalité à une acidification du milieu qui n'est en rien représentative des conditions rencontrées en service.

II.8 Résistance à la corrosion des métaux en milieu eau-éthylène glycol

Aucune étude consacrée à la résistance à la corrosion de l'aluminium en milieu eau-éthylène glycol n'ayant été trouvée lors de l'étude bibliographique, quelques résultats sur le comportement en corrosion du magnésium et des aciers inoxydables en présence d'éthylène glycol sont présentés dans cette partie.

Song et StJohn [Son04] se sont intéressés au cas du magnésium. Ils ont montré que la résistance à la corrosion de *Mg* augmente lorsque la teneur en éthylène glycol dans les mélanges eau-éthylène glycol augmente. En présence de contaminants agressifs ($NaCl$, $NaHCO_3$, Na_2SO_4), ils ont mis en évidence une compétition entre ces espèces et l'éthylène glycol pour s'adsorber à la surface du matériau. Ils ont finalement conclu que l'augmentation de la teneur en éthylène glycol permet de limiter l'accès des espèces agressives à l'interface matériau-solution.

Abd-El-Nabey et coll. [Abd83, Abd84], ont publié deux articles concernant la sensibilité à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables dans des mélanges eau-solvant organique. Ils ont montré que la vitesse de corrosion diminue lorsque les teneurs en éthylène glycol augmentent dans le milieu. Selon eux, la sensibilité à la corrosion par piqûres des aciers décroît du fait de l'augmentation de la viscosité du milieu qui diminue la vitesse du processus de diffusion des produits de corrosion de l'acier vers l'extérieur des piqûres.

Ces études présentent donc l'addition d'éthylène glycol comme bénéfique en terme de résistance à la corrosion du magnésium et des aciers inoxydables. L'étude devra montrer s'il en est de même pour les alliages d'aluminium brasés mais elle devra également prendre en compte les espèces provenant de la dégradation du liquide de refroidissement.

II.8.1 Influence sur la corrosion des espèces provenant de la dégradation de l'éthylène glycol

L'influence des produits de dégradation de l'éthylène glycol sur la corrosion de l'alliage AA6351 a été étudiée par Monticelli et coll. [Mon88] dans des mélanges eau - éthylène glycol équimassiques dégradés obtenus par reconstitution ou par vieillissement à 108 °C pendant 30 jours. Les solu-

II.9. Synthèse du chapitre II

tions préparées synthétiquement présentaient un pH initial de 3,7 tandis que les solutions vieilles progressivement avaient un pH de 5,7 au départ. De façon logique, les auteurs ont constaté que les vitesses de corrosion les plus grandes étaient mesurées dans les solutions acides préparées synthétiquement. Ils ont également réalisé des mesures électrochimiques en solutions tamponnées à une valeur de pH de 4 afin de dissocier l'influence de chacun des produits de dégradation de l'éthylène glycol. L'interprétation des résultats s'avère pour le moins confuse. L'expérience la plus pertinente semble finalement l'étude de variation de masse des échantillons d'alliage AA6351 dans des solutions tamponnées à une valeur de pH de 4. Les résultats montrent que l'acide oxalique et l'acide glycolique sont les seuls composés à augmenter de façon significative la vitesse de corrosion. La valeur de pH choisie par ces auteurs étant cependant plus basse que dans les liquides de refroidissement et située à la limite du domaine de passivité de l'aluminium, l'influence des produits de dégradation de l'éthylène glycol sur la corrosion du matériau brasé devra être réexaminée dans des solutions neutres.

II.9 Synthèse du chapitre II

Après avoir présenté le brasage et le type de matériau utilisé pour la fabrication des radiateurs de chauffage, la synthèse bibliographique a clairement mis en évidence qu'aucun travail ne propose une analyse microstructurale complète et détaillée des alliages d'aluminium AA4343/AA3003/AA4343 brasés dans des conditions industrielles. Dans les études traitant de la résistance à la corrosion de ces matériaux, de nombreux paramètres ne sont pas considérés et les conditions expérimentales envisagées sont bien souvent très éloignées des conditions rencontrées en service. En terme de conséquence, il apparaît qu'il existe une véritable confusion au sujet des mécanismes d'initiation de la corrosion localisée dans le placage résiduel et que très peu d'auteurs proposent clairement des mécanismes de propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau. Cette synthèse bibliographique met enfin en évidence le nombre important de paramètres à prendre en compte pour cette étude. L'influence de l'éthylène glycol sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium est par exemple mal connue au même titre que celle des produits issus de sa dégradation.

Chapitre III

Méthodes d'étude et conditions expérimentales

Sommaire

III.1	Techniques de microscopie	57
III.1.1	Microscopie optique	57
III.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
III.1.3	Microscopie électronique en transmission (MET)	58
III.1.4	Profilométrie optique interférentielle haute résolution	59
III.2	Méthodes électrochimiques	60
III.2.1	Chronopotentiométrie	61
III.2.2	Chronoampérométrie	61
III.2.3	Voltampérométrie	61
III.2.4	Milieus d'étude	62
III.2.4.1	Solubilité de l'oxygène	62
III.2.4.2	Evaluation du courant limite de réduction de l'oxygène	64
III.2.5	Cellule électrochimique	68
III.2.6	Choix et préparation des solutions	69
III.3	Mesures de variation de masse	70
III.4	Techniques spectrométriques	70
III.4.1	Spectrométrie de masse des ions secondaires	70
III.4.2	Spectrométrie d'émission optique à plasma	71
III.5	Développement d'un banc de mesures électrochimiques en circu- lation	72

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

III.1. Techniques de microscopie

Ce chapitre décrit l'ensemble des techniques expérimentales mises en oeuvre au cours de l'étude. Il présente également les conditions expérimentales et les différentes méthodologies retenues pour les préparations des échantillons.

III.1 Techniques de microscopie

III.1.1 Microscopie optique

Deux microscopes optiques adaptés à deux types d'observations différentes ont été utilisés :

- la caractérisation de la microstructure des alliages d'aluminium a requis l'utilisation d'un appareil spécialement dédié à la métallographie de marque Olympus PMG3. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'images Aphélon. Pour ce type d'observations, les échantillons sont préalablement polis sur des disques en feutre utilisant une suspension d'alumine dont la taille de grain est de l'ordre de $0,05 \mu m$. Selon la caractérisation souhaitée, les échantillons peuvent être observés dans l'état brut de polissage ou après une attaque métallographique au réactif de Keller¹ ou à l'acide chromique². Le microscope Olympus PMG3 a également été utilisé pour observer l'évolution de la microstructure des alliages lors des premiers stades de la corrosion.
- l'examen de pièces défaillantes en service des suites d'attaques de corrosion a nécessité l'utilisation d'un appareillage présentant une profondeur de champ plus importante que le microscope Olympus PMG3. L'observation des trous "en vue de dessus" a été réalisée avec une loupe binoculaire de marque ZEISS Stemi 2000 C. Ce type d'observations ne requiert aucune préparation préalable des échantillons. La loupe binoculaire est un outil complémentaire du microscope de métallographie tant du point de vue de la profondeur de champ que du point de vue de la taille des zones observées puisqu'elle permet d'acquérir des images à une échelle de grossissement beaucoup moins importante que l'Olympus PMG3.

Afin d'étudier plus en détail la propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau, des sections transverses d'échantillons enrobés à froid en position verticale ont également été observés à l'aide de l'un ou l'autre des microscopes suivant la taille de la zone étudiée.

III.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a permis d'observer des attaques de corrosion à différents stades de leur propagation mais elle a surtout permis de caractériser au préalable la microstructure des alliages. L'appareil qui a été utilisé est de type LEO 435 VP. Outre l'acquisition d'images en électrons secondaires ou rétrodiffusés, le MEB a permis de réaliser des analyses

¹ Composition chimique du réactif de Keller : 2,5 % HNO_3 , 1,5 % HCl , 1,0 % HF et 95,0 % H_2O .

² Composition chimique du réactif à l'acide chromique : 35 % d'une solution à 300 g/L de CrO_3 , 35 % HNO_3 , 25 % HCl , 2,5 % HF et 2,5 % H_2O .

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

quantitatives de spectrométrie en dispersion d'énergie sur les alliages étudiés. Cette technique est basée sur l'analyse des photons émis par un matériau suite à un bombardement d'électrons. La réponse de chacun des éléments de la classification périodique à la stimulation électronique générée étant différente, cette technique permet, par exemple, de caractériser les éléments d'alliage d'une phase. Le traitement des spectres acquis par spectroscopie en dispersion d'énergie a été réalisé à l'aide du logiciel Imix [Imi98]. Ce logiciel comprend un algorithme (ϕ, ρ, z) , tenant compte des éléments d'alliage et des effets de volume qui permet de corriger les pourcentages mesurés en pourcentages réels lors de l'acquisition d'un spectre sur des domaines monophasés. La correction prend en compte les caractéristiques préalablement enregistrées lors de l'étalonnage pour chacun des éléments en présence. Afin d'optimiser la qualité de la mesure, cet étalonnage doit être réalisé dans les mêmes conditions que les mesures opérées sur les alliages. Les mesures ont été réalisées en utilisant une distance de travail de 19 mm, une tension d'accélération de 15 kV et un courant de sonde de 1,5 nA, régulièrement contrôlé à l'aide d'une cage de Faraday. L'inclinaison du détecteur de photons était de 35° et le temps d'acquisition des spectres fixé à 100 s.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir travailler sur des échantillons massifs et a permis d'identifier la nature de certaines particules intermétalliques présentes dans les alliages. Il apparaît néanmoins que, si la spectroscopie en dispersion d'énergie associée au MEB est adaptée à l'étude de particules de taille supérieure ou égale à 5 μm , elle ne permet pas d'analyser des particules de taille inférieure. Les résultats obtenus sur les plus petites particules sont en effet fortement affectés par la nature des phases avoisinantes du fait de la taille de la poire d'interaction. L'identification des phases a donc dû être complétée en utilisant un appareillage proposant une meilleure résolution spatiale : le microscope électronique en transmission.

Bien que la spectroscopie en dispersion d'énergie associée au MEB et les facteurs de correction qui lui sont associés ne soient pas adaptés en principe à l'analyse de domaines multiphasés, une évaluation de la composition moyenne des alliages a cependant été réalisée à partir de spectres obtenus sur des domaines de taille supérieure à 2000 μm^2 .

III.1.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a permis l'identification de particules de petite taille qui n'a pas pu être réalisée au microscope électronique à balayage. Le microscope qui a été utilisé est un JEOL JM 2010 couplé à un analyseur de spectroscopie en dispersion d'énergie. Les mesures ont été faites avec une tension d'accélération de 200 kV et un courant de sonde de 0,5 nA. Le diamètre du spot généré sur l'échantillon était de l'ordre de 15 nm ce qui a permis d'analyser des particules de quelques dizaines de nanomètres. Si le MET permet d'observer et d'analyser des zones à très petite échelle, il nécessite une préparation spécifique des échantillons. Les matériaux étudiés au MET doivent en effet être transparents aux électrons et donc d'épaisseur très faible ($e < 10$ nm). Il faut également noter que la localisation des particules à analyser a nécessité de

III.1. Techniques de microscopie

préparer les échantillons en section transverse.

Du fait de la faible épaisseur des échantillons ($300 \mu m$), la méthode habituelle qui consiste à coller deux échantillons l'un contre l'autre a été adaptée en un collage de trois tôles. Pour la suite de la préparation, la procédure classique a été suivie : le sandwich obtenu a été introduit dans un tube en cuivre de 3 mm de diamètre. L'ensemble a été figé à l'aide d'une colle en centrant autant que possible les échantillons dans le tube en cuivre. De petites rondelles, d'environ $200 \mu m$ d'épaisseur, ont ensuite été découpées dans le tube avec une scie à fil puis amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de l'ordre de $100 \mu m$. Un cuvetage mécanique du centre des rondelles à l'aide d'une cuvetteuse utilisant de la pâte diamantée a permis d'atteindre une épaisseur d'échantillon proche de $50 \mu m$ au niveau de la zone à étudier. Le percement du centre de l'échantillon et l'obtention des zones transparentes aux électrons sur les bords du trou ont finalement été obtenus en réalisant un amincissement par bombardement ionique dans un appareil de marque Gatan.

III.1.4 Profilométrie optique interférentielle haute résolution

L'étude de la réactivité des alliages à l'échelle microscopique a requis l'utilisation d'une technique de microscopie particulière qu'est la profilométrie optique interférentielle haute résolution. Les résultats obtenus avec cette technique sont complémentaires de l'imagerie de surface obtenue avec les électrons secondaires au microscope électronique à balayage puisqu'elle permet de quantifier de très faibles variations de niveau lors d'une amorce de corrosion par exemple.

Cette technique a été décrite en détail dans la thèse de Baret-Blanc [Bar97]. La figure III.1 présente un schéma général du type de dispositif utilisé. La technique repose sur des principes d'interférométrie classique. L'appareillage est constitué d'un microscope avec un objectif interférentiel et d'une source de lumière monochromatique de longueur d'onde λ . Celle-ci est divisée en deux faisceaux : l'un est réfléchi par la surface de l'échantillon étudié et l'autre par un miroir de référence. Après réflexion, les deux faisceaux sont recombinaés. La superposition de ces deux faisceaux, qui ont suivi des trajets optiques différents, donne une image d'interférence. Sur la figure interférométrique obtenue, chaque frange correspond à une courbe de niveau de la surface de l'échantillon. La différence de niveau entre deux franges adjacentes est d'une demi-longueur d'onde ($\frac{\lambda}{2}$). Cette technique ne permet cependant pas de savoir si la différence de niveau entre deux franges est de $+\frac{\lambda}{2}$ ou $-\frac{\lambda}{2}$. L'acquisition d'une seconde figure interférométrique en faisant varier la distance entre l'échantillon et l'objectif de l'interféromètre d'une demi-longueur d'onde ($\frac{\lambda}{2}$) ne suffit évidemment pas à résoudre ce problème. La profilométrie optique interférentielle haute résolution réalise donc quatre images interférométriques de la même surface en faisant varier quatre fois la distance entre l'échantillon et l'objectif de l'interféromètre d'un quart de longueur d'onde ($\frac{\lambda}{4}$). Les quatre figures d'interférométrie sont ensuite stockées sur un disque dur afin que l'analyseur calcule la hauteur de chaque point $h(x,y)$ de la surface à partir des intensités mesurées pour chacun des quatre chemins

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

optiques. Il trace ensuite le profil en trois dimensions correspondant aux figures d'interférence acquises. La résolution verticale est de l'ordre du nanomètre. La résolution latérale dépend des caractéristiques du microscope optique et s'avère moins bonne que la résolution verticale avec une précision de l'ordre de $0,5 \mu m$ pour des zones observées d'une centaine de microns de côté.

L'évaluation des modifications du relief autour d'une particule intermétallique requiert une bonne définition géométrique de la particule au sein de la matrice. Il est donc nécessaire d'acquérir un premier profil sur un échantillon poli "miroir" sur lequel les différentes phases se distinguent avec un relief différent en fonction de leur dureté. Le vieillissement de l'échantillon ne doit pas engendrer de trop fortes modifications de relief afin de pouvoir retrouver la zone étudiée et également parce que le système d'analyse ne permet pas d'étudier des variations de niveau trop importantes entre deux points consécutifs ($\Delta h < 0,5 \mu m$).

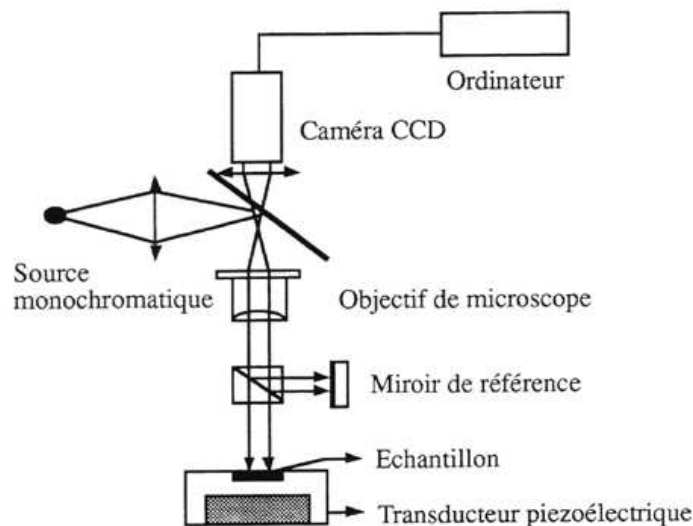


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la profilométrie optique interférentielle haute résolution [Bar97].

III.2 Méthodes électrochimiques

L'étude du comportement en corrosion des alliages considérés a fait appel aux mesures électrochimiques. Le potentiostat-galvanostat qui a été utilisé est un Autolab PGSTAT12. La cellule électrochimique détaillée dans la suite de cette partie utilise un montage classique à trois électrodes. Les données acquises au cours des mesures sont traitées sous Windows par le logiciel General Purpose Electrochemical System (GPES). Un large panel de caractérisations électrochimiques est envisageable avec cet appareillage mais seules les méthodes électrochimiques stationnaires utilisées sont décrites dans cette partie.

III.2. Méthodes électrochimiques

III.2.1 Chronopotentiométrie

Deux types de suivi du potentiel au cours du temps peuvent être réalisés :

- La chronopotentiométrie à courant nul consiste à suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail au cours du temps sans imposer le passage d'aucun courant. Le potentiel tend à se stabiliser vers une valeur notée E_{corr} .
- La chronopotentiométrie à courant non nul consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps en imposant le passage d'un courant. Le courant peut être fixé à une valeur imposée, dans ce cas il s'agit de chronopotentiométrie galvanostatique mais il peut aussi varier au cours du temps comme c'est le cas dans l'application particulière du suivi du potentiel de deux électrodes branchées en couplage galvanique.

III.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant entre deux électrodes au cours du temps. Les mesures chronoampérométriques pratiquées dans cette étude se sont limitées à des suivis du courant en mode potentiostatique. Cette méthode a été utilisée pour le suivi du courant de couplage galvanique entre deux matériaux. Pour cette mesure, le potentiel imposé entre les deux électrodes est nul puisque cette expérience simule la réactivité de deux matériaux en contact.

III.2.3 Voltampérométrie

La voltampérométrie consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant du système électrochimique considéré. Le balayage en potentiel à vitesse lente permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ caractéristique des réactions électrochimiques mises en jeu sur la plage de potentiels étudiée. La courbe $i = f(E)$, où i représente la densité de courant rapportée à 1 cm^2 , est généralement tracée afin de comparer les courbes entre elles. La vitesse de balayage utilisée pour l'ensemble de l'étude était de 1 V.h^{-1} , et le pas entre deux potentiels consécutifs de $0,5 \text{ mV}$. Nombreux sont ceux qui tracent les courbes à partir du potentiel du potentiel libre stabilisé vers les domaines anodique ou cathodique. Afin de limiter le nombre d'expériences, un protocole utilisant un balayage unique du domaine cathodique vers le domaine anodique a été utilisé. Quelques expériences préliminaires ont montré que cette méthode permettait d'obtenir des courbes similaires à celles obtenues en deux fois en balayant de part et d'autre du potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce résultat a pu être obtenu en choisissant un potentiel de départ pour la polarisation sur le palier de réduction de l'oxygène. Il était en effet important de ne pas modifier la surface de l'électrode de travail comme cela se produit à des potentiels trop bas où la réduction des protons induit une alcalinisation locale.

III.2.4 Milieux d'étude

Les réactions caractérisées par les mesures électrochimiques sont en général liées aux interactions entre le matériau constituant l'électrode de travail et le milieu d'étude. La connaissance des caractéristiques de chacun de ces deux protagonistes apparaît donc importante. Si l'étude de la microstructure des matériaux fait l'objet d'un chapitre particulier (chapitre IV), certaines caractéristiques physico-chimiques du milieu ont été étudiées et sont décrites ici.

Comme cela a été vu dans la synthèse bibliographique (chapitre II), les liquides de refroidissement sont généralement constitués d'un mélange eau-éthylène glycol (EG) auquel viennent s'ajouter des colorants, des inhibiteurs de corrosion et d'éventuelles espèces complémentaires liées à la dégradation de l'antigel.

L'objectif principal du travail étant de développer un test de corrosion accéléré, l'influence des colorants et des inhibiteurs de corrosion n'a pas été considérée. Ne disposant que de peu de données sur le comportement en corrosion des métaux en milieu eau-éthylène glycol [Son04, Abd83, Abd84], il est apparu intéressant d'évaluer la corrosivité de ces milieux. La réduction de l'oxygène dissous étant généralement considérée comme l'un des principaux moteurs de la corrosion de l'aluminium dans les cas d'attaques de corrosion localisée, la solubilité de l'oxygène et la densité de courant limite de réduction qui lui est associée sont donc apparues comme des caractéristiques physico-chimiques intéressantes à connaître.

III.2.4.1 Solubilité de l'oxygène

La mesure de la quantité d'oxygène dissous dans les mélanges eau-éthylène glycol a donc été réalisée pour l'ensemble des mélanges et pour des températures comprises entre 10 et 90 °C. Ces mesures ont été réalisées en faisant barboter de l'air dans les différents mélanges étudiés. Il apparaît en effet que dans des conditions normales de fonctionnement, l'atmosphère en équilibre avec le liquide de refroidissement est l'air ambiant. Le bouchon du vase d'expansion, situé sur la boucle de refroidissement, est doté d'un clapet permettant de dégazer ou de réaérer la boucle à volonté de façon à éviter les phénomènes de surpression aussi bien que les dépressions. En dehors des périodes assez courtes durant lesquelles le liquide de refroidissement est en surchauffe, la composition de l'atmosphère en équilibre avec le liquide de refroidissement est donc proche de celle de l'air. Le barbotage a permis de mesurer des valeurs comparables d'une condition expérimentale à l'autre étant donné que l'ensemble des solutions était saturé en oxygène.

Les mesures ont été réalisées avec un oxymètre Mettler Toledo 4100E. Cet appareillage utilise une sonde constituée de deux électrodes polarisables, une cathode en platine et une anode en argent recouverte de chlorure d'argent, toutes deux plongées dans une solution à 1 M de chlorure de potassium. Le système de mesure est séparé du milieu étudié par une membrane perméable à

III.2. Méthodes électrochimiques

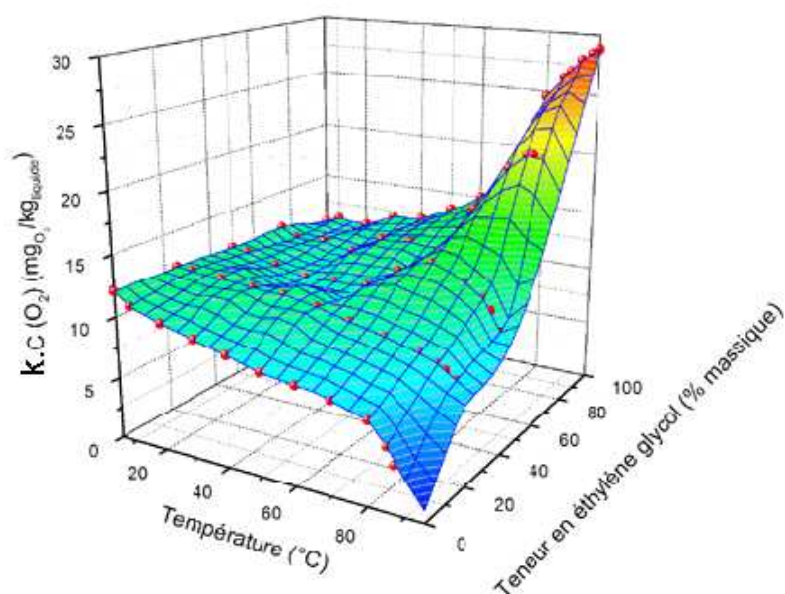


Figure III.2 : Teneurs en oxygène dissous évaluées à saturation dans les milieux eau-éthylène glycol en fonction de la température et de la composition du mélange.

l'oxygène. Les électrodes sont polarisées et la teneur en oxygène est déduite du courant recueilli. Un étalonnage préalable est réalisé dans un gel n'admettant pas d'oxygène en solution (étalonnage à 0 %) et dans la solution testée présentant la limite de solubilité la plus élevée (étalonnage à 100 %). Les mesures réalisées par la suite donnent des valeurs en pourcentage dans la plage définie. La conversion des pourcentages mesurés aux concentrations en oxygène dans les solutions a été obtenue grâce à la connaissance des valeurs à saturation dans l'eau pure entre 10 et 90 °C. Cet étalonnage simpliste aurait nécessité d'introduire un facteur correctif complémentaire tenant compte de la différence de vitesse de diffusion de l'oxygène dans les différents milieux étudiés pour obtenir une valeur plus fiable de C_{O_2} dans les milieux riches en éthylène glycol. Pour cette raison, les valeurs de concentration en oxygène mesurées et présentées sur la figure III.2 sont notées $k.C_{O_2}$, k étant le facteur correctif dépendant des milieux ($k = 1$ dans l'eau sans éthylène glycol).

Les résultats montrent qu'aux températures inférieures à 50 °C, l'influence de la composition du milieu sur la solubilité de l'oxygène est faible avec des teneurs comprises entre 10 et 12 $mg.kg^{-1}$ (soit 3 à 4.10⁻⁴ $mol.L^{-1}$). A l'inverse, l'influence du milieu aux températures supérieures à 50 °C est très marquée puisque la solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température dans les milieux riches en eau tandis que $k.C_{O_2}$ augmente fortement dans les milieux riches en éthylène glycol. Un rapport dix est constaté entre les produits $k.C_{O_2}$ minimum et maximum mesurés à 90 °C respectivement pour l'eau et l'éthylène glycol.

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

III.2.4.2 Evaluation du courant limite de réduction de l'oxygène

Les mesures de solubilité de l'oxygène et des données bibliographiques sur les propriétés physico-chimiques des mélanges eau-éthylène glycol ont permis d'évaluer les variations de la densité de courant limite de réduction de l'oxygène. Les équations III.1 et III.2 présentent respectivement la réaction de réduction de l'oxygène et la densité de courant limite liée à la réduction d'une mole d'oxygène.



$$i_{lim_{O_2}} = 4FV_{O_2}C_{O_2} \quad (\text{III.2})$$

avec

$i_{lim_{O_2}}$: la densité de courant limite de réduction de l'oxygène (en $A.cm^{-2}$)

F : le nombre de Faraday (96500 C)

V_{O_2} : la vitesse moyenne de diffusion de l'oxygène dans la couche limite de diffusion (en $m.s^{-1}$)

et C_{O_2} : la teneur en oxygène dissous (en $mol.m^{-3}$)

En remplaçant dans l'équation III.2, la vitesse de diffusion par le rapport $\frac{D_{O_2}}{\delta}$, l'expression III.3 est obtenue pour la densité de courant limite de réduction de l'oxygène.

$$i_{lim_{O_2}} = 4F \frac{D_{O_2}C_{O_2}}{\delta} \quad (\text{III.3})$$

avec

D_{O_2} : le coefficient de diffusion de l'oxygène (en $m^2.s^{-1}$)

et δ : l'épaisseur de la couche limite de diffusion (en m)

Les variations de C_{O_2} en fonction de la teneur en éthylène glycol et de la température sont connues à un changement d'unité près et le calcul utilisant l'équation de Stokes-Einstein (équation III.4) permet de déterminer D_{O_2} .

$$D_{O_2} = \frac{kT}{6\pi r_0 \mu} \quad (\text{III.4})$$

avec

k : la constante de Boltzman ($1,38.10^{-23} m^2.kg.K^{-1}.s^{-2}$)

T : la température (en degrés Kelvin (K))

r_0 : le rayon moléculaire du soluté (en m)

III.2. Méthodes électrochimiques

μ : la viscosité de la solution (en $Pa.s$)

Le rayon moléculaire de l'oxygène étant de $1,4 \text{ \AA}$, seule la viscosité est inconnue dans l'expression III.4. Le travail bibliographique de Conde [Con02] regroupe des données [Ash01, Irh92] concernant les variations de la viscosité des mélanges eau-éthylène glycol. L'équation III.5 présente la variation de la viscosité en fonction de la température et de la teneur en éthylène glycol dans les mélanges.

$$\ln(\mu) = -4,6302 - 2,1481C_{EG} - 12,7010\frac{273}{T} + 5,40453\frac{273}{T}C_{EG} + 10,9899\left(\frac{273}{T}\right)^2 \quad (\text{III.5})$$

avec

C_{EG} : la teneur massique en éthylène glycol (en $kg.kg^{-1}$).

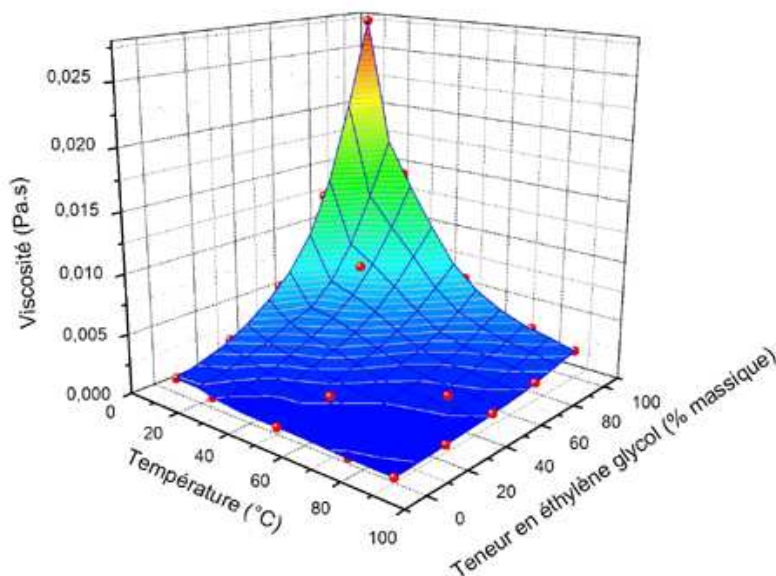


Figure III.3 : Variations de la viscosité des mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.5 en fonction de la température et de la composition du mélange.

La figure III.3 présente les variations de viscosité calculées à partir de l'équation III.5 en fonction de la teneur en éthylène glycol et de la température.

Il apparaît clairement que la viscosité des mélanges riches en éthylène glycol est beaucoup plus importante que celle des milieux riches en eau à température ambiante. Un effet de la température est observé sur les valeurs de viscosité calculées pour les milieux riches en eau avec une diminution de $1,2$ à $0,3 \text{ mPa.s}$ entre 10 et $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'eau pure. Cet effet est encore plus marqué dans les milieux riches en éthylène glycol, avec notamment une chute de $27,6$ à $2,3 \text{ mPa.s}$ en passant de

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

10 à 90 °C pour l'éthylène glycol pur. Il faut noter qu'il existe un rapport cent entre les valeurs de viscosité les plus élevées et les plus faibles.

Les valeurs de D_{O_2} dans les différents mélanges eau-éthylène glycol ont ensuite pu être calculées. La figure III.4 présente un graphe en trois dimensions montrant les variations de ce coefficient en fonction de la composition et de la température du milieu.

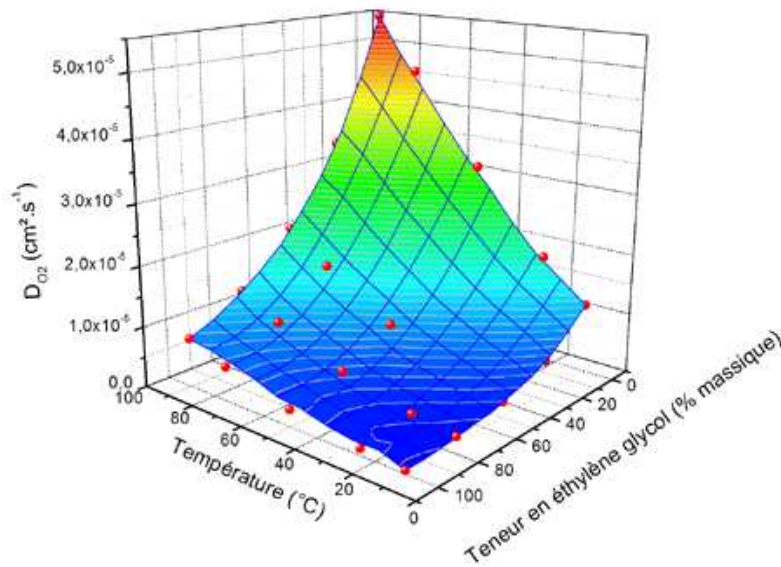


Figure III.4 : Variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.4 en fonction de la température et de la composition du mélange.

Les calculs permettent d'obtenir une valeur de $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour D_{O_2} dans l'eau à 20 °C. En comparant cette valeur à $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ obtenue en calculant D_{O_2} à partir de la viscosité de l'eau à 20 °C répertoriée dans le handbook [Hcp69] ($\mu = 1.002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), il apparaît que l'écart est faible compte tenu des variations importantes constatées avec l'augmentation de la température et de la teneur en éthylène glycol. Les calculs donnent une valeur minimum de D_{O_2} dans les mélanges riches en éthylène glycol à basse température ($5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'éthylène glycol pur à 10 °C) et maximum dans l'eau chaude ($5,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'eau pure à 90 °C).

Les variations de C_{O_2} (figure III.2) et de D_{O_2} (figure III.4) en fonction de la composition et de la température du milieu étant différentes, l'évolution du produit $i_{lim_{O_2}} \delta$ n'est pas triviale. La figure III.5 présente les variations du logarithme du produit $i_{lim_{O_2}} \delta$ en fonction de la teneur en éthylène glycol et de la température. Le calcul de la densité de courant limite de réduction de l'oxygène ne peut malheureusement pas être réalisé étant donné le nombre et la complexité des paramètres pouvant influencer l'épaisseur de la couche limite de diffusion (régime de circulation, nature du milieu, température, etc...).

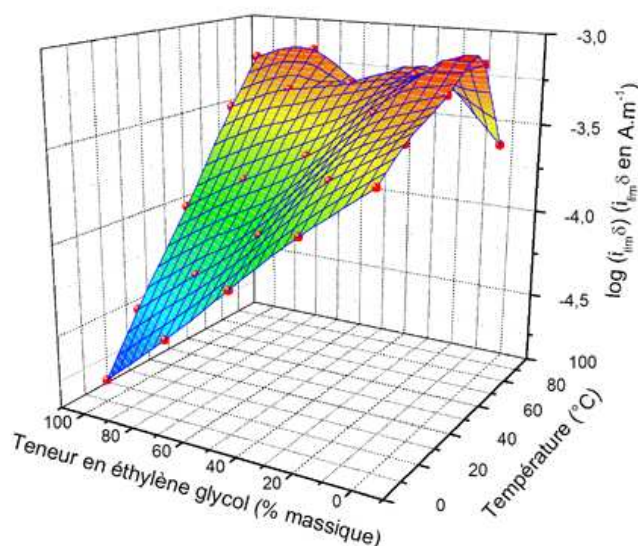


Figure III.5 : Variations de $\log(i_{lim,O_2} \delta)$ dans les mélanges eau-éthylène glycol calculées à partir de l'équation III.3 en fonction de la température et de la composition du mélange.

Sachant que δ peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de microns suivant les conditions expérimentales, il apparaît que son influence sur le produit $i_{lim,O_2} \delta$ est loin d'être négligeable. Tout en gardant en mémoire ce résultat, une interprétation des variations de $i_{lim,O_2} \delta$ en fonction de la composition et de la température du milieu est proposée. Les valeurs de $i_{lim,O_2} \delta$ sont les plus faibles pour les milieux riches en éthylène glycol à basse température ($2 \cdot 10^{-5} \text{ A.m}^{-1}$ à 10°C dans l'éthylène glycol pur). Les faibles valeurs du coefficient de diffusion expliquent ce résultat. Lorsque la température augmente, C_{O_2} et D_{O_2} augmentent dans les milieux riches en éthylène glycol et entraînent conjointement une augmentation de $i_{lim,O_2} \delta$ jusqu'à des valeurs de $6 \cdot 10^{-4} \text{ A.m}^{-1}$ à 90°C dans l'éthylène glycol pur. Ces dernières valeurs s'avèrent proches de celles mesurées dans l'eau. Il apparaît effectivement que le produit $i_{lim,O_2} \delta$ oscille entre $3 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} A.m^{-1} dans l'eau pure entre 10 et 90°C . Cette variation n'est cependant pas monotone puisque le maximum est atteint à 70°C . La diminution constatée aux températures supérieures à 70°C est à relier à l'appauvrissement en oxygène de la solution à l'approche de l'ébullition.

L'étude de l'évolution des quelques propriétés physico-chimiques considérées dans cette partie montre donc que l'influence néfaste de l'oxygène en terme de résistance à la corrosion apparaîtrait principalement dans des milieux riches en eau ou à des températures supérieures à 80°C .

III.2.5 Cellule électrochimique

Au même titre que les caractéristiques physico-chimique du milieu, l'agitation et la vitesse de circulation peuvent influencer les mesures électrochimiques. L'étude a été réalisée dans une cellule électrochimique à circulation continue. La figure III.6 présente un schéma du dispositif expérimental utilisé. Une pompe permet de faire circuler l'électrolyte entre un réservoir thermostaté et la cellule à un débit de 220 L.h^{-1} . La circulation et l'utilisation d'un réservoir permettent de réhomogénéiser en permanence la solution électrolytique. La surface libre de la solution dans le réservoir étant en contact avec l'air ambiant, les mesures ont été réalisées en milieu aéré. Dans la cellule, la direction du flux de la solution électrolytique est parallèle à la surface de l'électrode de travail. La vitesse de circulation du fluide au niveau de l'électrode est de l'ordre de 1 cm.s^{-1} . Cette vitesse, correspondant à un régime d'écoulement laminaire, n'est pas supposée affecter fortement l'épaisseur de la couche de diffusion (δ) par rapport à des conditions statiques. L'influence de la vitesse de circulation a été envisagée par ailleurs au cours des expériences réalisées sur le banc de mesures électrochimiques en circulation dont le montage est présenté dans la section III.5.

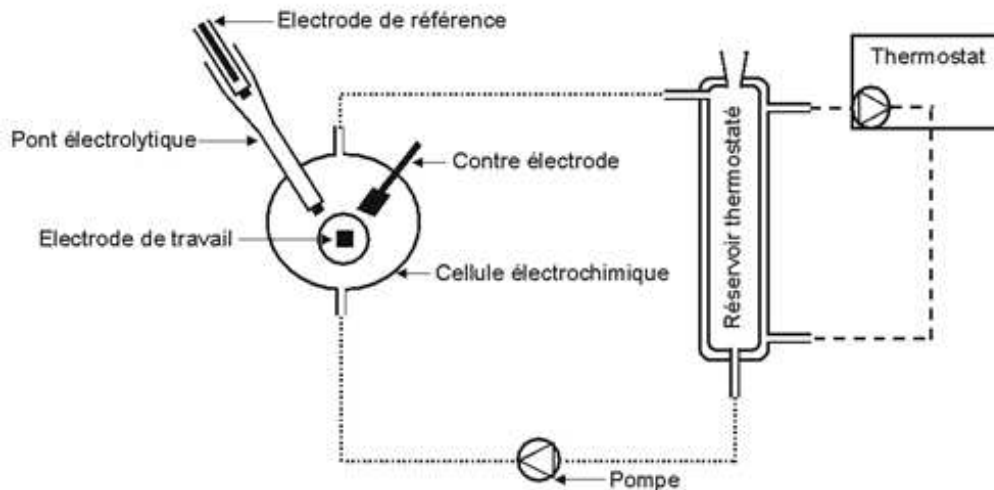


Figure III.6 : Schéma du montage de la cellule électrochimique.

L'introduction de l'électrode de travail dans la cellule électrochimique est réalisée grâce à une ouverture circulaire de 3 cm de diamètre. Ce diamètre correspond à celui des enrobages en résine phénolique réalisés à chaud sous pression. La conception des électrodes de travail s'est donc limitée au soudage d'un fil de cuivre au dos des échantillons prédécoupés permettant d'obtenir la connection électrique puis à un enrobage de l'ensemble. Outre l'électrode de travail, le système de mesures comprend également une contre-électrode constituée d'une plaque en platine et une électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ saturée en sulfate de potassium, communément appelée électrode au sulfate saturée (*ESS*). Le potentiel de cette électrode est $0,615 \text{ V/ENH}$. Un

III.2. Méthodes électrochimiques

pont électrolytique a été utilisé au niveau de l'électrode de référence pour deux raisons principales :

- il permet d'isoler l'électrode de référence de la solution électrolytique et par conséquent de la protéger d'éventuelles pollutions par certaines espèces du milieu d'étude (les ions chlorures par exemple).
- il permet d'éloigner l'électrode de référence de la zone chaude lors des mesures réalisées à des températures avoisinant $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il était en effet indispensable d'utiliser l'électrode de référence sur la plage de température préconisée par le fabricant, soit entre 0 et $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est également apparu judicieux d'utiliser un pont d'une dizaine de centimètres de longueur qui soit suffisamment long pour pouvoir s'acquitter de la dérive de potentiel de l'électrode de référence en fonction de la température. Le potentiel de l'électrode au sulfate saturée décroît en effet d'environ $0,8\text{ mV}$ par degré lorsque la température augmente entre 0 et $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le dispositif mis en oeuvre a permis d'utiliser l'électrode de référence entre 17 et $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ induisant ainsi des variations maximales pour son potentiel de l'ordre de 25 mV . Cette valeur étant dans la fourchette de reproductibilité des expériences, il n'est pas apparu nécessaire de chercher à corriger les dérives dues aux variations de température.

III.2.6 Choix et préparation des solutions

La conductivité électrique des mélanges eau-éthylène glycol est faible avec des valeurs n'excédant pas $5\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, valeur correspondant à l'eau pure. L'utilisation d'un électrolyte support est donc apparue nécessaire afin de s'acquitter d'une correction de chute ohmique spécifique à chaque condition expérimentale envisagée. Sachant que la valeur absolue des courants mesurés n'excède pas 10^{-4} A , l'utilisation d'une solution électrolytique présentant une conductivité de l'ordre de $1\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ permet de limiter les chutes ohmiques à une dizaine de millivolts sur le dispositif utilisé. Le choix du sel ajouté pour augmenter la conductivité électrique s'est orienté vers le sulfate de sodium (Na_2SO_4) en raison de sa faible corrosivité envers les alliages d'aluminium des séries considérées. Une concentration de $0,1\text{ M}$ de sulfate de sodium permet d'obtenir la conductivité électrique escomptée. Un bémol doit être apporté à ce choix car la solubilité du sulfate de sodium dans l'éthylène glycol pur est inférieure à $0,1\text{ M}$ ($s = 0,035\text{ M}$ dans l'éthylène glycol pur à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Sio64]). Les expériences ont donc été limitées à des teneurs en éthylène glycol inférieures à 80% , teneur limite pour laquelle la solubilité du sulfate de sodium avoisine $0,1\text{ M}$. La saturation étant obtenue pour une valeur un peu plus faible lorsque la température augmente, il est probable qu'une petite proportion de sulfate de sodium soit restée en suspension lors des essais réalisés à chaud. Les premières expériences dont le but était de caractériser une réactivité liée à la présence de défauts dans la microstructure des matériaux ont été réalisées dans des milieux faiblement corrosifs ne contenant que du sulfate de sodium. Par la suite, l'influence de l'addition d'ions chlorure a été étudiée en ajoutant 10 mM de chlorure de sodium (NaCl) aux solutions précédentes.

III.3 Mesures de variation de masse

L'influence de la composition du milieu, de la température ou de l'addition d'ions chlorure a été étudiée par l'intermédiaire des méthodes électrochimiques. Il est cependant apparu que les mesures électrochimiques telles qu'elles ont été envisagées dans cette étude, ne se prêtaient pas à l'étude de l'influence de certaines espèces ioniques tels que les carboxylates pour ce qui est des anions ou des ions cuivrique ou ferrique pour ce qui est des cations. Sous l'effet de la polarisation, certaines espèces étaient susceptibles de se réduire ou de s'oxyder et par conséquent leur influence réelle sur la corrosion ne pouvait pas être établie. C'est pour cette raison que l'étude de l'influence de ces ions a été menée en utilisant une technique directe de mesure de la vitesse de corrosion, à savoir le suivi de la variation de masse d'échantillons immergés en fonction du temps d'immersion. La technique repose sur un principe simple de pesée des échantillons avant et après immersion. Deux pesées sont réalisées après immersion, la première sur l'échantillon séché sans traitement particulier et la seconde sur l'échantillon séché après un décapage des produits de corrosion dans une solution d'acide orthophosphorique à 75 %.

III.4 Techniques spectrométriques

III.4.1 Spectrométrie de masse des ions secondaires

L'analyse des éléments présents dans les couches de produits de corrosion se déposant sur les matériaux étudiés après quelques heures d'immersion a requis l'utilisation de la spectrométrie de masse des ions secondaires. Les mesures ont été réalisées avec un appareil de marque CAMECA IMS 4F6. Le principe général de fonctionnement de cette technique est basé sur la capacité d'ions fortement accélérés à abraser la surface d'un matériau placé sous vide. La méthode consiste ensuite à séparer les ions secondaires émis par le matériau en fonction du rapport masse/charge.

Suivant la caractérisation souhaitée, différents modes d'utilisation du spectromètre de masse des ions secondaires peuvent être envisagés :

- une mesure de composition chimique peut être réalisée en analyse statique en utilisant une densité de courant faible pour les ions primaires, de l'ordre du $nA.cm^{-2}$.
- des profils de concentration d'éléments choisis peuvent aussi être obtenus en fonction de la profondeur d'abrasion en travaillant en analyse dynamique avec une densité de courant élevée pour les ions primaires, de l'ordre du $mA.cm^{-2}$. Dans ce cas de figure, le décapage et l'analyse sont réalisés en simultané.
- des cartographies représentatives de la répartition des éléments dans une couche donnée peuvent être acquises en mode balayage avec une densité de courant des ions primaires faible.

III.4. Techniques spectrométriques

- des cartographies représentatives de la répartition des éléments dans des couches successives du matériau peuvent être acquises en mode direct au fur et à mesure de l'abrasion en travaillant avec une densité de courant des ions primaires élevée.

Les analyses présentées dans ce travail sont des cartographies réalisées en mode balayage. Ce mode est donc détaillé dans la suite de ce paragraphe au détriment des trois autres. Les espèces analysées s'ionisant préférentiellement sous forme cationique (*Al*, *Mn*, *Fe* et *Si*), il est judicieux d'utiliser une source d'ions primaires électronégatifs favorisant l'abrasion de ces espèces. Le choix s'est tourné vers une source d'ions O^{2-} . Les bombardements de la surface destinés à abraser le matériau ont été réalisés avec une densité de courant des ions primaires de $80 \mu A.cm^{-2}$ tandis que les analyses permettant d'obtenir les cartographies ont été pratiquées avec une densité de courant de seulement $200 nA.cm^{-2}$. Les images ont été réalisées sur des surfaces carrées de $150 \mu m$ de côté. L'analyse des produits de corrosion présents à l'extrême surface du matériau a naturellement requis de limiter l'abrasion préliminaire à un temps très court afin d'éviter d'éliminer la couche à analyser. Les éléments qui ont été collectés pour les analyses sont ^{27}Al , ^{28}Si , ^{55}Mn et ^{56}Fe . La haute résolution a dû être utilisée pour bien séparer tous les éléments étant donné la proximité des masses de certains d'entre eux. A titre d'exemple, la séparation de ^{56}HMn , ^{56}Fe et $^{56}Si_2$ nécessite l'utilisation de la haute résolution afin de ne collecter que le signal de ^{56}Fe . Il faut également rappeler que l'intensité des cartographies est à comparer élément par élément car la réponse de chacun au bombardement ionique n'est pas la même.

III.4.2 Spectrométrie d'émission optique à plasma

La spectroscopie d'émission optique à plasma a été mise en oeuvre pour analyser les solutions utilisées pour les expériences de suivi de variation de masse. L'objectif de ces analyses était d'évaluer l'influence de certains additifs sur la solubilité des éléments d'alliage des matériaux étudiés (*Al*, *Mn* et *Fe*). Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre de marque IRIS Intrepid II XDL. La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon à une température avoisinant $6000 K$. L'insertion de l'échantillon liquide se fait parallèlement au flux de gaz plasmagène. Les éléments présents dans la solution sont rapidement vaporisés puis ionisés. L'analyse de molécules organiques n'est donc pas possible avec ce type d'appareillage puisque celles-ci sont détruites dans les conditions de fonctionnement de l'appareil. Lorsque les ions quittent le plasma, ils se recombinent avec un électron en émettant un photon d'énergie caractéristique. La mesure se fait alors via l'analyse de la lumière émise par le plasma par un ou plusieurs monochromateurs, par un réseau polychromateur ou parfois même par les deux. L'intensité mesurée pour l'élément analysé est ensuite comparée avec celle préalablement mesurée pour ce même élément dans une solution étalon. Etant donné les faibles concentrations mesurées, il s'est avéré judicieux d'analyser le plasma en mode axial plutôt que radial afin d'augmenter l'intensité des signaux recherchés. La méthode utilise généralement des solutions acidifiées à l'acide

nitrique (HNO_3) à hauteur de 2 % en masse pour éviter d'éventuels problèmes de redéposition d'espèces peu solubles.

III.5 Développement d'un banc de mesures électrochimiques en circulation

L'étude de l'influence de la vitesse de circulation du fluide sur la corrosion a nécessité le développement d'un banc de mesure électrochimique spécifique. Ce travail a été réalisé au cours du stage de fin d'étude de Grégory Boisier sur le site de Valeo à la Suze sur Sarthe en 2005. La figure III.7 présente un schéma de principe du banc de mesures électrochimiques conçu. Ce banc a été développé dans l'optique de minimiser l'influence des pièces le constituant sur les mesures électrochimiques et sur la composition du milieu de telle manière que la caractérisation obtenue soit uniquement représentative des interactions entre le matériau et le milieu. Pour ce faire, des pièces en matériaux polymères chimiquement inertes dans les milieux envisagés et aux températures étudiées ont été utilisées. A titre d'exemple, le montage utilise un réservoir en polypropylène (PP), une pompe et des vannes en fluorure de polyvinylidène (PVDF), des embouts en polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour le débitmètre et des Durits en silicone.

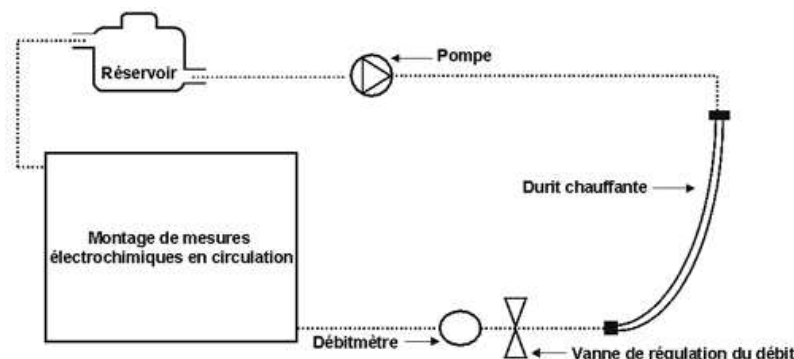


Figure III.7 : Schéma du banc de mesures électrochimiques.

Les courbes de polarisation sont les données qui ont été collectées au cours du temps pour suivre l'évolution du comportement électrochimique du matériau dans le milieu en fonction de la vitesse et de la température du fluide. Cet essai étant destructif, plusieurs systèmes de mesure utilisables chacun une fois sont polarisés après différentes durées de circulation. Chacun de ces systèmes est constitué de trois tubes plats extraits des radiateurs de chauffage et d'une électrode de référence placée en aval des trois tubes. Deux tubes sont utilisés comme électrode de travail et comme contre-électrode. Le troisième est réservé à l'observation. Le montage est conçu pour pouvoir retirer chaque système après la mesure électrochimique en utilisant une dérivation. Des pièces spéciales en polyetheretherketone (PEEK) ont été réalisées pour connecter les tubes plats entre eux et les Durits avec les tubes plats. Le collage entre ces pièces et les tubes est assuré par

III.5. Développement d'un banc de mesures électrochimiques en circulation

une colle époxy. Un modèle de pièce particulier a également été usiné en polytetrafluoroéthylène (PTFE) pour insérer les électrodes de référence dans le circuit. La figure III.8 présente le montage dans sa configuration à cinq systèmes de mesure et en détail quelques éléments.

A l'heure actuelle, ce banc permet d'étudier des vitesses de circulation du fluide comprises entre 0 et $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ et des températures variant de 30 à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

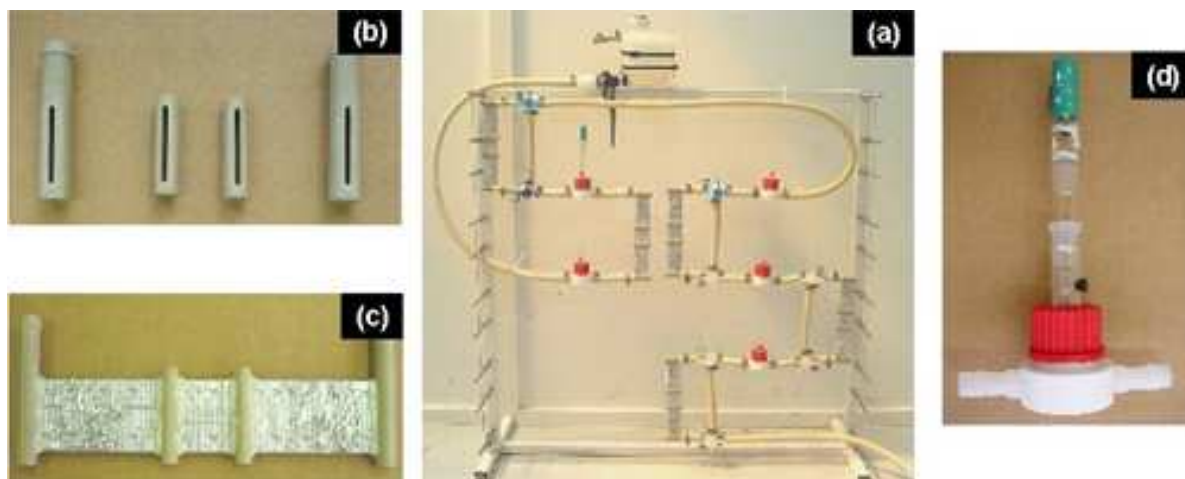


Figure III.8 : Photographies (a) de l'ensemble du montage de mesures électrochimiques en circulation dans sa configuration à cinq systèmes de mesures, (b) des pièces usinées pour connecter les tubes, (c) d'un d'assemblage de trois tubes constituant un système de mesure et (d) de la pièce permettant d'insérer l'électrode de référence dans le circuit.

III. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

Chapitre IV

Matériaux

Sommaire

IV.1	Microstructure avant le brasage	77
IV.2	Microstructure après le brasage	80
IV.2.1	Microstructure dans le matériau de cœur	80
IV.2.2	Microstructure dans le joint de brasage	81
IV.2.3	Microstructure dans la "bande dense en précipités"	82
IV.2.4	Microstructure dans le placage résiduel	85
IV.2.5	Identification des phases en présence	88
IV.2.6	Calculs des séquences de resolidification du joint de brasure et de la couche de placage résiduel	91
IV.2.7	Observation de la couche résiduelle de flux Nocolok [®]	93
IV.3	Synthèse du chapitre IV	95

IV.1. Microstructure avant le brasage

Ce chapitre est consacré à la description de la microstructure des alliages d'aluminium utilisés pour les tubes des radiateurs de chauffage. Comme cela a été évoqué dans la synthèse bibliographique (chapitre II), l'assemblage des différentes pièces constituant l'échangeur est réalisé par brasage.

Pour ce type d'applications, les alliages classiquement utilisés pour le matériau de cœur font partie de la série 3XXX tandis que le matériau de brasage est en général un alliage 4XXX. Le traitement thermique imposé au cours du brasage modifie la géométrie et la microstructure du placage ainsi que la microstructure du matériau de cœur. Etant donné la forte influence de la microstructure des alliages d'aluminium sur leur résistance à la corrosion, il est important de s'intéresser aux modifications induites par le brasage.

Le chapitre s'articule en deux parties : il présente tout d'abord l'étude de la microstructure des alliages avant le brasage puis les évolutions observées après le brasage. L'accent est mis sur la seconde partie avec des observations détaillées de la microstructure du matériau de brasage resolidifié et des transformations de phases se produisant à l'état solide dans le matériau de cœur. Des phases nouvellement formées à la suite du brasage ont été identifiées et des calculs thermodynamiques permettent de mettre en corrélation ces phases avec les séquences de resolidification du placage fondu qui ont été calculées.

IV.1 Microstructure avant le brasage

L'étude de corrosion étant focalisée sur la résistance à la corrosion des tubes de radiateurs, les observations ont été réalisées sur des tubes directement prélevés dans des lots destinés à la production en série. Les tôles qui constituent les tubes sont plaquées sur leurs deux faces. Elles ont été obtenues par colaminage à chaud puis à froid suivi d'une restauration qui permet d'obtenir un matériau à l'état métallurgique H24. L'épaisseur de la tôle est à ce stade de $400\ \mu\text{m}$. Les tubes ont ensuite été fabriqués par découpage et pliage de la tôle. L'alliage de cœur est un alliage AA3003 modifié représentant 90 % de l'épaisseur totale du matériau ($360\ \mu\text{m}$). Il est plaqué sur ces deux faces avec un alliage AA4343 occupant 5 % de l'épaisseur de part et d'autre du matériau ($20\ \mu\text{m}$).

La composition moyenne des alliages mesurée par la technique de spectroscopie d'énergie dispersive associée au MEB est donnée dans le tableau IV.1. L'alliage de cœur est un alliage $Al - Mn$ tandis que l'alliage de placage est un alliage $Al - Si$. La modification de l'alliage AA3003 consiste principalement en un enrichissement en cuivre avec une teneur mesurée très proche de la valeur maximum tolérée pour un alliage AA3003 classique (0,2 % en masse).

La figure IV.1 présente deux micrographies de la section d'un tube avant le brasage obtenues en microscopie optique. La figure IV.1 (a) a été obtenue au niveau d'une ondulation du tube où les deux parois opposées se rejoignent. Elle montre la structure multicouche des tubes observée après une attaque métallographique au réactif de Keller. Le placage apparaît en blanc sur chaque

face du matériau tandis que le coeur apparaît en gris avec quelques tâches noires.

Tableau IV.1 : Composition moyenne mesurée pour l'alliage de coeur AA3003 modifié et l'alliage de placage AA4343 avant le brasage (% massique).

	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Al
Matériau de coeur	0,08	1,1	0,16	0,19	0,10	Bal.
Matériau de placage	7,8	0,01	0,09	0,11	0,09	Bal.

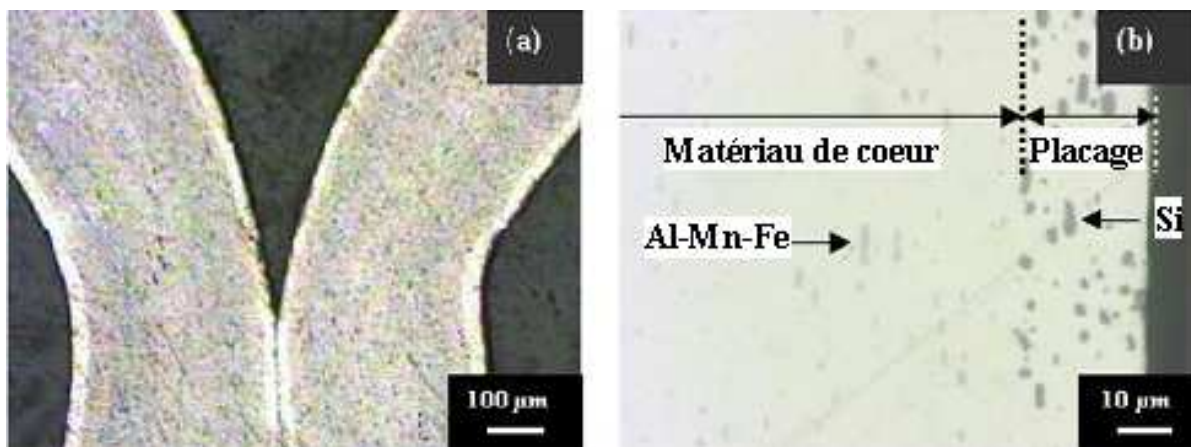


Figure IV.1 : Micrographies obtenues en microscopie optique (a) de la section d'un tube au niveau d'une ondulation avant le brasage (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller) et (b) d'une section partielle d'un tube détaillant la microstructure des alliages de coeur et de placage avant le brasage (sans attaque).

Une observation à plus fort grossissement d'une partie de la section du tube, présentée sur la figure IV.1 (b), permet de détailler la microstructure des deux alliages sans attaque métallographique. Dans le placage en alliage AA4343, des particules grossières de forme ovale et allongée dans le sens du laminage sont visibles en gris foncé. Ces particules sont constituées de silicium pur résultant de la solidification eutectique de l'alliage lors de son élaboration. Leur forme diffère de la morphologie habituelle en aiguille rencontrée pour le silicium formé à l'eutectique (Al) – Si du fait des phénomènes de coalescence qui se produisent au cours des différentes étapes du processus industriel. Des précipités gris clairs sont aussi observés dans le matériau de coeur (AA3003 modifié). La fraction surfacique de précipités dans l'alliage AA3003 étudié dans les plans parallèles au sens du laminage est comprise entre 2 et 3 % tandis qu'elle est de 4 à 5 % dans les plans perpendiculaires au laminage. Selon Li et Arnberg [Li03] et Alexander et Greer [Ale02], ces particules sont majoritairement des précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$. Ces auteurs ont cependant montré qu'en fonction des traitements thermiques subis par l'alliage AA3003, une fraction non négligeable de précipités pouvait être transformée en phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ (chapitre II).

IV.1. Microstructure avant le brasage

Afin d'éclaircir ce point dans l'alliage étudié, des mesures de spectroscopie dispersive en énergie ont été réalisées par pointé sur les précipités contenus dans le matériau de coeur. La figure IV.2 présente une micrographie du matériau obtenue en collectant les électrons rétrodiffusés au MEB. Les précipités en question apparaissent désormais en blanc dans le matériau de coeur. Si certains précipités se sont avérés hétérogènes en composition et contenant du silicium, les analyses ont montré qu'une très grande majorité d'entre eux ne contenaient que les éléments *Al*, *Mn* et *Fe*. De petits précipités blancs sont également observés dans le placage sur la figure IV.2. Malgré leur petite taille, des analyses en spectroscopie dispersive en énergie ont été réalisées au MEB et ont montré qu'ils contenaient les éléments *Al*, *Fe* et *Si*. La solubilité du fer dans l'aluminium étant faible ($< 0,05$ % en masse), il n'est pas étonnant de trouver cet élément sous forme précipitée. Cette phase n'a pas été identifiée dans ce travail. Les travaux de Phillips et Varley [Phi61] montrent que dans le domaine de composition de l'alliage AA4343, trois types de phase contenant les éléments *Al*, *Fe* et *Si* sont susceptibles d'être présentes : $Al_3Fe(Si)$, $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$. Les travaux de Dons [Don84,Don85], spécifiquement consacrés à l'étude des particules intermétalliques *Al-Fe-Si* dans les alliages d'aluminium industriels *Al-Si*, confirment ce résultat. Cet auteur précise qu'il est difficile de prévoir par les seuls diagrammes d'équilibre quelle phase a pu être stabilisée car de légères variations de composition ou de vitesse de refroidissement peuvent modifier le chemin de solidification de l'alliage.

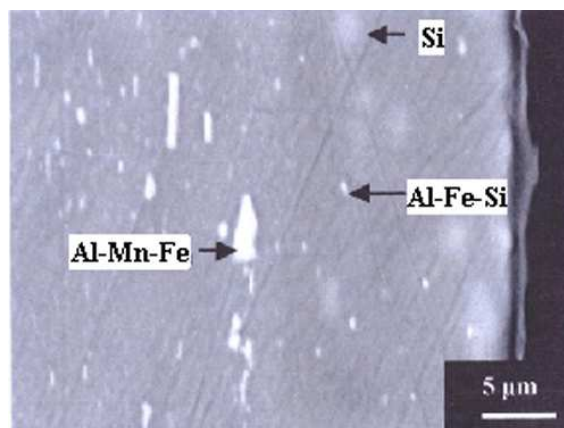


Figure IV.2 : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés (15 kV, 19 mm) d'une section partielle d'un tube détaillant la microstructure des alliages de coeur et de placage avant le brasage.

La suite du travail s'intéresse aux évolutions microstructurales du matériau engendrées par le brasage.

IV.2 Microstructure après le brasage

Les observations ont été réalisées sur des tubes brasés découpés dans des radiateurs provenant de la production en série.

La figure IV.3 présente une micrographie obtenue en microscopie optique d'une section d'un tube au niveau d'une ondulation après le brasage. Cette observation est réalisée dans la même région que celle présentée avant le brasage (figure IV.1 (a)). La microstructure a été révélée par une attaque métallographique au réactif de Keller. Le joint de brasage, observable au centre de la figure est issu de la resolidification du placage fondu accumulé au point de contact entre les pièces. Il contient des dendrites grossières de solution solide d'aluminium (Al) qui apparaissent en blanc et des dépôts multiphasés de couleur plus foncée au centre du joint. La forme ovale de la brasure est liée aux phénomènes de dissolution évoqués dans la synthèse bibliographique (chapitre II) [Sch83, Nyl96, Woo97, Yan97]. Sur les surfaces planes, un film blanc correspondant au placage résiduel resolidifié est observable. Enfin, une bande foncée apparaît dans le matériau de coeur sous le film blanc présent en surface.

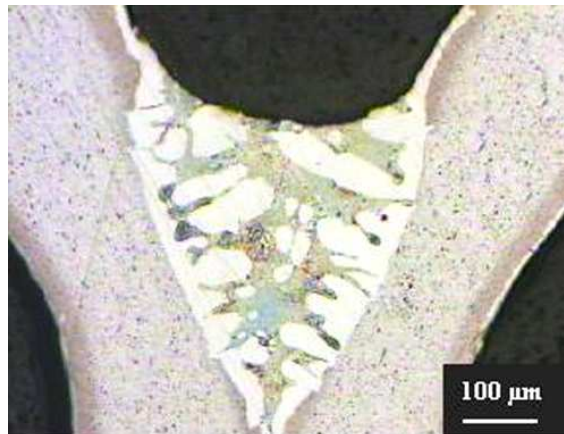


Figure IV.3 : Micrographie obtenue en microscopie optique d'une section d'un tube brasé au niveau d'une ondulation (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller).

Les sections suivantes détaillent la microstructure observée dans les différentes régions du matériau brasé.

IV.2.1 Microstructure dans le matériau de cœur

Le matériau de cœur est la région la moins affectée par le brasage, tout au moins dans sa partie centrale. Aucune précipitation particulière n'a été observée dans cette zone. En revanche, l'état cristallin de la région est affecté par le brasage. La structure de grains de l'alliage AA3003 à l'état métallurgique H24 qui n'était pas observable avant le brasage est révélée à la suite de ce

IV.2. Microstructure après le brasage

traitement thermique. La figure IV.4 présente une micrographie du cœur du matériau d'âme ayant subi le traitement thermique du brasage. Celle-ci a été obtenue en microscopie optique après une attaque à l'acide chromique. Elle montre nettement des grains de forme allongée, aplatis dans le sens du laminage. Leur taille dans le sens du laminage est comprise entre 100 et 200 μm tandis que leur épaisseur excède rarement 20 μm . La combinaison de la restauration à l'état H24 et du traitement thermique imposé par le brasage a donc permis une recristallisation au moins partielle du matériau d'âme.

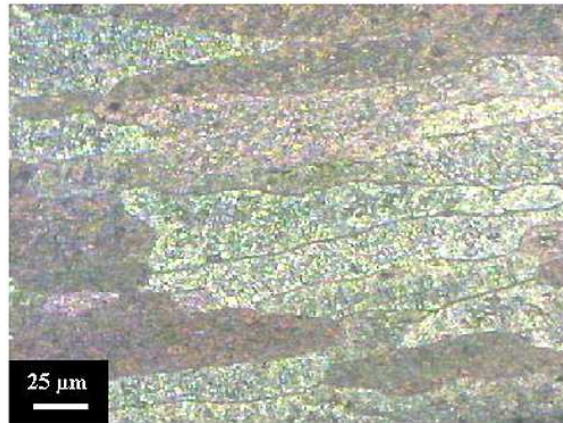


Figure IV.4 : Micrographie obtenue en microscopie optique de la structure de grain du matériau de cœur dans une section de tube à la suite du brasage (60 s d'attaque métallographique à l'acide chromique).

IV.2.2 Microstructure dans le joint de brasage

Le joint de brasage est une région plus fortement affectée par le brasage que le matériau de cœur. Les micrographies présentées sur la figure IV.5 détaillent les différentes phases observées dans la région multiphasée du joint de brasage. L'eutectique (Al) – Si est présent en quantité importante dans cette zone. Le silicium y apparaît sous forme d'aiguilles de couleur gris foncé. Deux autres phases sont également observées dans la brasure. Au centre du joint (figure IV.5 (a)), des analyses de spectroscopie en dispersion d'énergie ont révélé la présence de précipités contenant les éléments Al, Mn, Fe, et Si en complément de l'aluminium et des aiguilles de silicium. Dans la suite du travail, ces précipités sont notés "précipités bloc Al – Fe – Mn – Si dans le joint de brasage". A proximité des dendrites d'(Al) et donc vers la périphérie des joints, des structures de morphologie très particulière sont observées (figure IV.5 (b)). Celles-ci peuvent faire jusqu'à une centaine de microns et sont constituées de cellules eutectiques d'(Al) et d'une phase contenant les éléments Al, Mn, Fe, et Si. Etant donné la microstructure observée, la phase associée à l'(Al) est appelée par la suite "phase Al – Fe – Mn – Si dans la structure en écriture chinoise dans les joints de brasage".

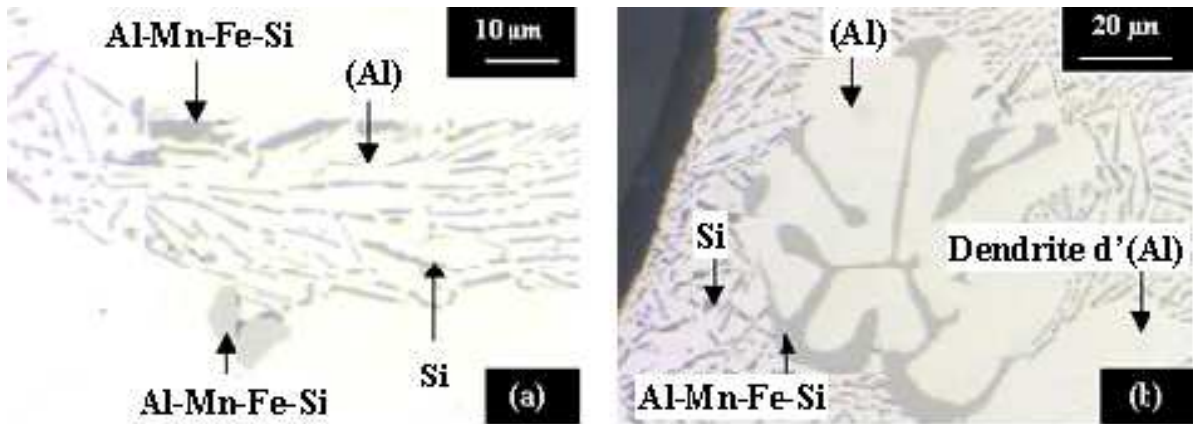


Figure IV.5 : Micrographies obtenues en microscopie optique (a) dans le joint de brasage montrant typiquement le type de microstructure présente au centre du joint et (b) à proximité des dendrites d'aluminium.

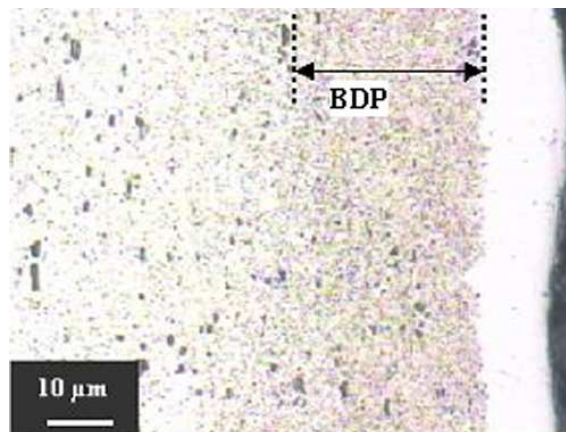


Figure IV.6 : Micrographie obtenue en microscopie optique d'une section partielle d'un tube brasé (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller).

IV.2.3 Microstructure dans la "bande dense en précipités"

Dans les parties planes, en dehors des joints de brasage, où seul un film mince de placage résiduel est présent, une bande foncée est observée sous l'alliage resolidifié (figure IV.3). Cette zone, précédemment évoquée dans la synthèse bibliographique, a été nommée par différents auteurs "bande dense en précipités" ou "BDP" [Mar93, Woo97, Yan97, Ben98]. L'augmentation de la densité de précipités dans cette zone, comparée au reste du matériau de coeur, a été attribuée par ces auteurs à une précipitation à l'état solide, engendrée par la diffusion du silicium (*Si*) du métal liquide vers le matériau de coeur. La figure IV.6 présente une observation réalisée en microscopie optique à fort grossissement dans cette région. L'épaisseur de la BDP est en général comprise

IV.2. Microstructure après le brasage

entre 20 et 60 μm . La diminution progressive de la quantité de précipités observée en allant vers le coeur du matériau est caractéristique du profil de diffusion du silicium vers le coeur du matériau d'âme.

Des observations ont été réalisées au MET afin de caractériser la densification en précipités induite par la diffusion de Si dans le matériau de coeur. La figure IV.7 présente deux micrographies obtenues respectivement dans l'alliage de coeur loin de la BDP et dans une région de la BDP proche du placage résiduel. La comparaison des deux images met nettement en évidence une densification en particules de taille inférieure à 100 nm dans la BDP. Un décompte du nombre de précipités dans les deux zones étudiées révèle une multiplication par trois du nombre d'inclusions dans la BDP. Une analyse d'image de ces deux micrographies montre en revanche, que l'augmentation globale de la densité volumique de précipités dans la région de la BDP étudiée n'est que de 25 % par rapport au matériau de coeur. L'augmentation du volume occupé par les précipités dans la BDP est en réalité probablement inférieure à 25 % car la zone analysée ne contient aucun précipité grossier de phase $Al_6(Mn, Fe)$ présent dans cette région avant le brasage. La micrographie présentée sur la figure IV.7 (b) montre que la précipitation induite par la diffusion de Si se produit dans les grains d'(Al). Des analyses de spectroscopie en dispersion d'énergie révèlent que la plupart de ces petits précipités contiennent les éléments Al , Mn , Si ainsi que des traces de Fe . Ce résultat est en accord avec les travaux de Marshall et coll. [Mar93]. La précipitation résulte probablement d'une diminution de la solubilité de Mn dans l'aluminium due à l'enrichissement en Si . La faible quantité de Fe mesurée dans ces précipités s'explique par le fait que la quasi totalité du fer contenue dans l'alliage est fixée dans les précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$ pré-existants. Dans la suite du travail, ces précipités sont appelés "petits précipités $Al - Mn - Fe - Si$ dans la BDP".

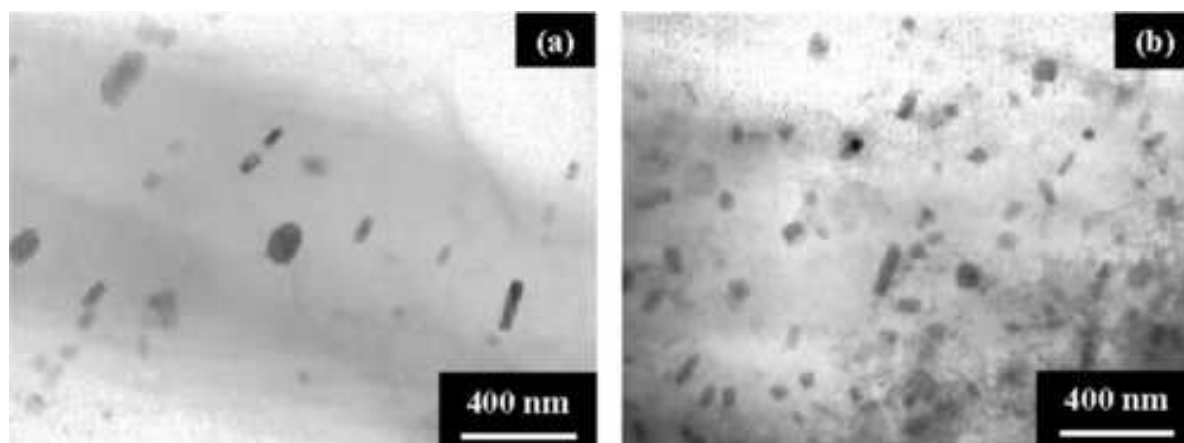


Figure IV.7 : Micrographies obtenues au MET (a) dans l'alliage de coeur loin de la BDP et (b) dans une région de la BDP proche du placage résiduel.

Afin de compléter l'analyse des phases en présence dans cette région du matériau, la figure IV.8 présente deux micrographies réalisées dans une zone limitrophe entre la BDP et le matériau de cœur non affectée par la diffusion du silicium. Ces observations permettent de constater que les précipités de grande taille déjà présents dans le matériau avant le brasage sont observés aussi bien aux joints de grains que dans les grains d'aluminium. Des analyses de spectroscopie dispersive en énergie réalisées sur les gros précipités présents dans la BDP montrent des hétérogénéités de composition plus importantes que celles détectées avant le brasage. En pratiquant plusieurs pointés dans un même précipité, il est apparu que ces derniers sont constitués d'une phase contenant les éléments Al , Mn et Fe et d'une seconde phase contenant les éléments Al , Mn , Fe et Si . L'enrichissement en silicium dans la BDP favoriserait donc une transformation similaire à celle observée par Li et Arnberg [Li03] et Alexander et Greer [Ale02] au cours des traitements thermiques d'homogénéisation de l'alliage AA3003. Cette transformation eutectoïde, évoquée dans la synthèse bibliographique (chapitre II), modifie en effet une partie des précipités de phase $Al_6(Mn, Fe)$ en précipités de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$.

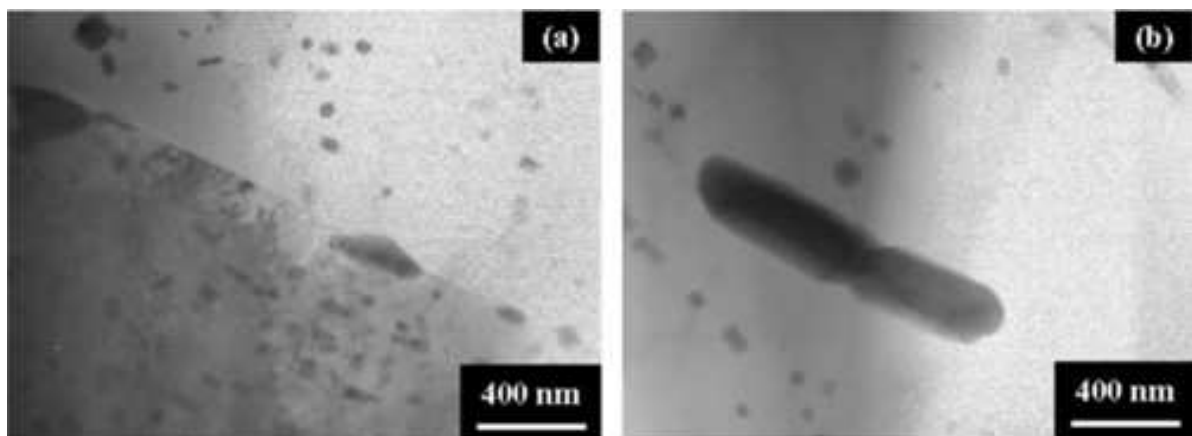


Figure IV.8 : Micrographies obtenues au MET dans une zone limitrophe entre la BDP et le matériau de cœur non affecté par la diffusion du silicium montrant d'une part (a) de petits précipités dans le grain d'aluminium et des précipités de taille plus importante au joint de grain et d'autre part (b) un précipité grossier dans un grain d'aluminium.

Il est intéressant de noter que la BDP n'est pas observée le long du joint de brasage (figure IV.3) où une dissolution partielle du matériau de cœur se produit. Comme cela a été décrit dans la synthèse bibliographique (chapitre II), l'accumulation de liquide combinée à une différence de composition relativement importante entre ce liquide et le matériau de cœur augmente localement la vitesse de dissolution du matériau de cœur. Les configurations rencontrées au niveau des joints de brasage et au niveau du placage résiduel étant très différentes, les vitesses de diffusion des différents éléments ainsi que la vitesse de dissolution du matériau de cœur ne sont pas comparables d'une région à l'autre.

IV.2. Microstructure après le brasage

IV.2.4 Microstructure dans le placage résiduel

La dernière zone à détailler est le film présent à la surface du matériau apparaissant en blanc sur la figure IV.3. Ce film résulte de la resolidification du métal liquide résiduel recouvrant l'ensemble des surfaces planes. La figure IV.9 présente deux observations de la surface du placage résiduel réalisées au microscope optique à fort grossissement et au MEB. Une structure hétérogène est observée avec de larges grains d'aluminium ($100\ \mu\text{m}$ à $1\ \text{mm}$) séparés par des régions apparaissant en noir en microscopie optique.

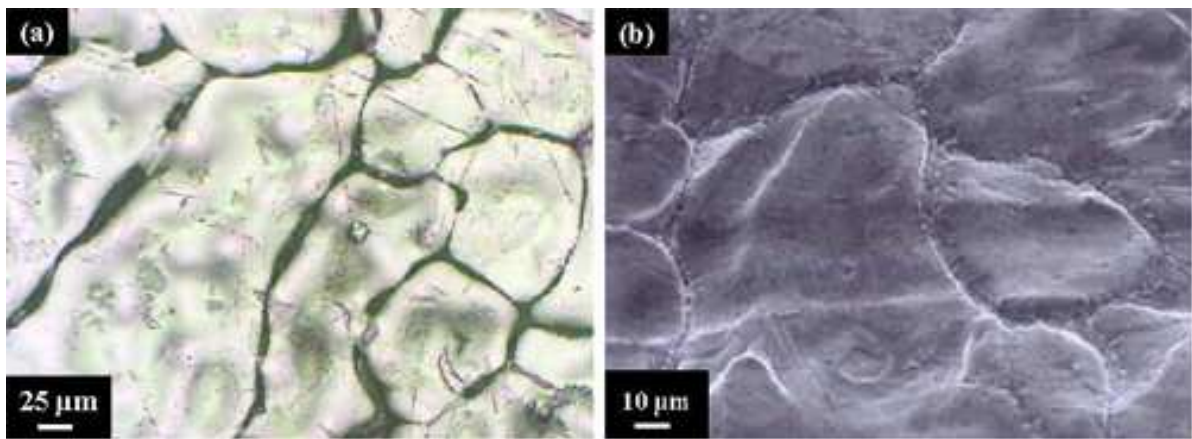


Figure IV.9 : Micrographies de la surface du placage résiduel montrant la structure hétérogène du placage resolidifié obtenue (a) en microscopie optique et (b) au MEB (15 kV, 19 mm, tilt 64°).

La figure IV.10 présente une micrographie optique de deux sections partielles de tubes placées face à face. Cette coupe permet de détailler la zone blanche et noire en forme de pointe dirigée vers le cœur du matériau qui sépare les grains d'aluminium resolidifiés. Cette topographie suggère que la resolidification a débuté avec la formation des grains d'aluminium et que la contraction du volume a laissé un espace entre les grains. Au fur et à mesure que les grains croissent, la largeur de cet espace augmente et la forme finale de l'espace entre les deux grains est assimilable à une vallée. A la fin du processus de solidification, les phases résultant de la solidification du métal liquide restant se déposent dans ces vallées. La nature des phases formées et les détails du chemin de solidification emprunté seront discutés dans la suite du chapitre. L'extrémité des pointes observées sur la figure IV.10 (creux de la vallée) correspond au joint de grains à la base de la structure resolidifiée. La profondeur des vallées est comprise entre 3 et 4 μm , valeur à peine inférieure à l'épaisseur du placage résiduel, et leur largeur à l'extrême surface avoisine les 5 μm .

La figure IV.11 présente deux micrographies de la surface du placage résiduel obtenues au MEB. Des analyses de spectroscopie dispersive en énergie ont été menées pour identifier les phases en présence. Les premières analyses confirment que les grains autour des vallées sont constitués

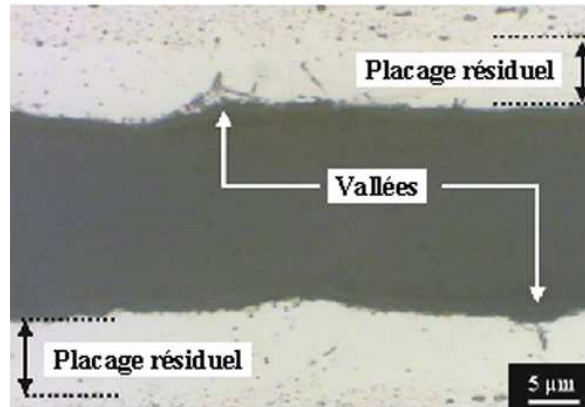


Figure IV.10 : Micrographie obtenue en microscopie optique de deux sections partielles de tube positionnées face à face permettant de détailler la forme et la profondeur des vallées dans le placage résiduel.

d'une solution solide d'aluminium (Al). Entre ces grains, un dépôt multiphasé est observé dans les vallées (figure IV.11 (a)). De la même façon que dans les joints de brasage, deux types de phase sont identifiés en plus de l' (Al) : des aiguilles et des précipités. Les analyses de spectroscopie en dispersion d'énergie montrent que les aiguilles sont constituées de silicium et les précipités des éléments Al , Mn , Fe et Si . Ces précipités sont par la suite appelés "précipités bloc $Al - Mn - Fe - Si$ dans les vallées à la surface du placage résiduel". Des précipités sont également plaqués à la surface des grains d'aluminium comme le montre la figure IV.11 (b). Ces précipités contiennent aussi les éléments Al , Mn , Fe et Si . Du fait de leur forme, ces précipités sont appelés "plaquettes $Al - Mn - Fe - Si$ à la surface du placage résiduel" dans la suite de l'étude. Leur positionnement à la surface des grains d'aluminium suggère qu'ils se sont formés au début du processus de solidification et qu'ils ont été repoussés vers la surface lors de la croissance des grains d'aluminium. Ce point nécessite cependant d'être rediscuté en définissant le chemin de solidification réel suivi par le métal liquide au refroidissement.

Une analyse d'image réalisée à partir d'une micrographie obtenue au MEB en collectant les électrons rétrodiffusés a permis d'évaluer à 1 % la fraction surfacique occupée par les précipités contenant les éléments Al , Mn , Fe et Si à la surface du placage résiduel.

Une analyse en spectroscopie de rayons X de la surface du placage résiduel a été réalisée pour compléter ces résultats. Les données ont été obtenues avec un diffractomètre Seifert XRD 3000TT réglé en incidence rasante à 5° et utilisant la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre. Le spectre obtenu (non présenté) révèle clairement la présence des phases (Al) et (Si) . De petits pics supplémentaires ont été indexés sur la base de la fiche JCPDS 87-0528 comme correspondant à la phase cubique ternaire $\alpha-AlMnSi$.

Afin d'affiner l'analyse des différentes phases $Al - Mn - Fe - Si$ détectées dans le matériau après le brasage, des mesures quantitatives de composition ont été réalisées par spectroscopie dis-

IV.2. Microstructure après le brasage

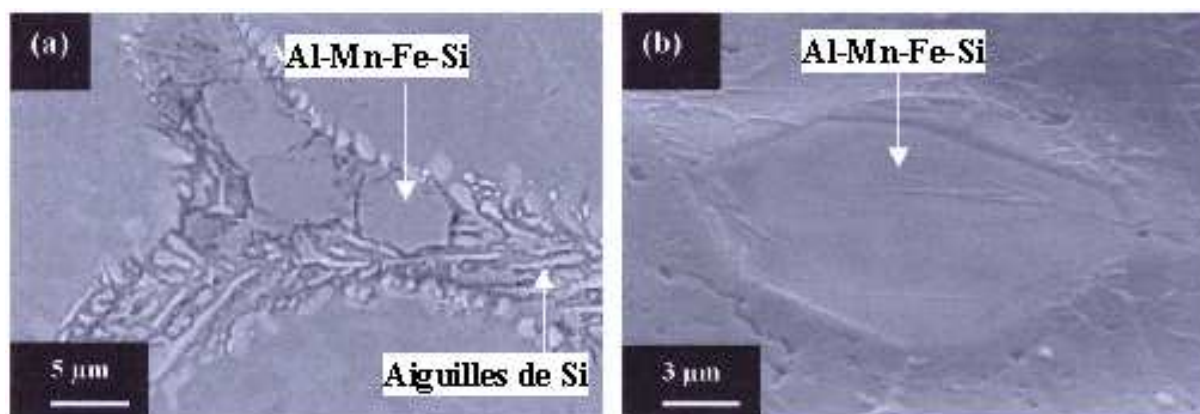


Figure IV.11 : Micrographies obtenues au MEB de la surface du placage résiduel détaillant la microstructure (a) dans les vallées (15 kV, 19 mm) et (b) sur les grains d'aluminium (15 kV, 19 mm, tilt 45°).

persive en énergie sur : i) "les précipités bloc $Al - Fe - Mn - Si$ dans les joints de brasage", ii) "la phase $Al - Fe - Mn - Si$ dans la structure en écriture chinoise dans les joints de brasage", iii) "les petits précipités $Al - Mn - Fe - Si$ dans la BDP", iv) "les précipités bloc $Al - Mn - Fe - Si$ dans les vallées à la surface du placage résiduel" et v) "les plaquettes $Al - Mn - Fe - Si$ à la surface du placage résiduel". Le tableau IV.2 présente les teneurs atomiques en Mn, Fe et Si mesurées pour ces cinq phases et le rapport $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ déduit de ces valeurs.

Tableau IV.2 : Teneurs minimum et maximum en Mn, Fe et Si (% atomique) et rapport $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ mesurés par spectroscopie dispersive en énergie pour les cinq types de phases $Al - Mn - Fe - Si$ détectés.

	Mn	Fe	Si	$\frac{Si}{(Mn+Fe)}$
i) "les précipités bloc $Al - Fe - Mn - Si$ dans les joints de brasage"	6,5 - 7,0	8,4 - 9,6	10,2 - 11,2	0,65 - 0,69
ii) "la phase $Al - Fe - Mn - Si$ dans la structure en écriture chinoise dans les joints de brasage"	10,1 - 10,4	5,8 - 6,2	11,9 - 12,0	0,72 - 0,74
iii) "les petits précipités $Al - Mn - Fe - Si$ dans la BDP"	4,2 - 15,6	0,1 - 2,2	3,0 - 12,5	0,56 - 0,76
iv) "les précipités bloc $Al - Mn - Fe - Si$ dans les vallées à la surface du placage résiduel"	6,3 - 7,83	7,5 - 8,6	10,0 - 11,5	0,70 - 0,74
v) "les plaquettes $Al - Mn - Fe - Si$ à la surface du placage résiduel"	7,9 - 8,5	6,8 - 7,7	11,4 - 11,6	0,73 - 0,77

Les mesures sont peu dispersées, à l'exception des petits précipités dans la BDP qui sont de très petite taille et pour lesquels un effet de la matrice en aluminium n'est pas à exclure.

IV.2.5 Identification des phases en présence

Les observations et les analyses de spectroscopie dispersive en énergie ont montré que cinq types de phase contenant les éléments Al , Mn , Fe et Si sont formés à la suite du brasage. Cette section est consacrée à l'identification de la nature de ces phases. Des études antérieures ont été consacrées aux équilibres de phases dans le système quaternaire $Al - Mn - Fe - Si$ dans le coin riche en aluminium. Le travail de Munson [Mun67] apparaît comme l'un des plus clairs concernant l'effet du manganèse sur les composés intermétalliques stables en présence des éléments Al , Fe et Si . L'auteur détaille tout d'abord le domaine de composition du système ternaire $Al - Fe - Si$ où Al_3Fe et quatre autres phases contenant les éléments Al , Fe et Si apparaissent. Les phases $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$ précédemment citées dans la section IV.1 font partie de ces composés intermétalliques riches en aluminium. Ces deux phases, qui précipitent à la suite d'une réaction eutectique avec l'aluminium, sont couramment rencontrées dans les alliages ne contenant pas de Mn . Il montre qu'une addition de 0,3 % en masse de Mn dans un alliage contenant 6 % de Si et 2,5 % de Fe induit la précipitation de la phase cubique $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ à la place de la phase $\alpha-AlFeSi$. Selon lui, $\alpha-AlFeSi$ présente une structure hexagonale et $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ une structure cubique. L'influence d'un enrichissement en Mn dans un alliage contenant la phase monoclinique $\beta-AlFeSi$ n'est en revanche pas clairement établie par Munson. La projection de la surface du liquidus du système quaternaire présentée sur la figure IV.12 a été proposée par la suite par Barlock et Mondolfo [Bar75]. Le mode de projection choisi par Barlock et Mondolfo est un peu particulier puisqu'ils sont partis du sommet du diagramme attribué à l'aluminium pur et se sont dirigés vers le système quaternaire en reportant les réactions invariantes existant avec l'aluminium lorsque celui-ci s'enrichit en Mn , Fe et Si . Le côté $FeAl_3 - Si$ est donc la projection du diagramme ternaire $Al - Fe - Si$ sachant que $FeAl_3$ et Si précipitent tous deux suivant une réaction eutectique avec l'aluminium. Cette observation signifie que le diagramme est limité à des compositions hypoeutectiques en silicium. Entre ces deux composés, deux réactions invariantes avec l'aluminium existent donnant $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$. Avec l'addition de Mn , $\alpha-AlFeSi$ et $\beta-AlFeSi$ sont remplacées par une seule phase $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$ généralement appelée $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Le diagramme d'équilibre est en accord avec les travaux de Munson concernant la stabilisation de la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ à la place de la phase $\alpha-AlFeSi$ avec l'enrichissement en Mn . Barlock et Mondolfo estiment que la phase stabilisée par l'addition de Mn , $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$, serait isomorphe à la phase cubique $\alpha-AlMnSi$ ($Al_{15}Mn_3Si_2$). Concernant l'influence de Mn sur la phase monoclinique $\beta-AlFeSi$, Barlock et Mondolfo suggèrent que la phase cubique $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ est également stabilisée à la place de $\beta-AlFeSi$ avec l'addition de Mn .

En tenant compte des travaux de Munson et de Barlock et Mondolfo, il apparaît probable que la phase cubique $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ traverse une grande partie du domaine quaternaire partant du

IV.2. Microstructure après le brasage

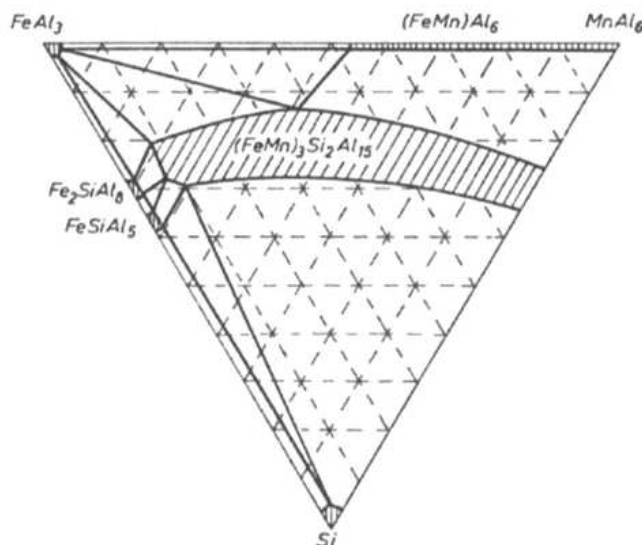


Figure IV.12 : Projection des surfaces de liquidus du diagramme quaternaire $Al - Mn - Fe - Si$ limitée au coin riche en aluminium proposée par Barlock et Mondolfo [Bar75].

système ternaire $Al - Mn - Si$ et rejoignant presque le système $Al - Fe - Si$. Ce résultat incite à s'intéresser aux phases en présence dans le système ternaire $Al - Mn - Si$ dans le coin riche en aluminium. Les travaux récents de Krendelsberger et coll. [Kre02] montrent la présence de trois phases ternaires τ_4 , τ_8 et τ_9 dans cette région. La phase τ_9 correspond à la phase cubique $\alpha-AlMnSi$ précédemment évoquée avec une légère modification stœchiométrique : Al_9Mn_2Si . Les phases τ_4 et τ_8 sont respectivement les phases tétragonale Al_3MnSi_2 et hexagonale $Al_{4,7}Mn_2Si$. Il est intéressant de constater qu'il existe aussi une phase tétragonale Al_3FeSi_2 dans le système $Al - Fe - Si$. Cette phase est supposée stable pour des compositions d'alliages $Al - Si$ hypereutectiques. Kristiansand et Dons [Kri01] ont cependant montré dans une étude consacrée à l'effet conjoint de Fe et Mn sur la microstructure de l'alliage $Al - 7\%Si$ que la phase tétragonale $\delta-AlFeSi$ pouvait être obtenue dans un processus de solidification rapide. Dans une étude récente consacrée à l'identification des phases $Al - Mn - Fe - Si$ dans les alliages $Al - Si$, Kral et coll. [Kra04, Kra05] ont montré la présence des phases cubique $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et tétragonale $\delta-Al(Mn, Fe)Si$. L'isomorphisme entre les phases $\delta-Al(Mn, Fe)Si$, $\delta-AlMnSi$ et $\delta-AlFeSi$ est un résultat qui pourrait suggérer l'existence d'une seconde phase traversant l'ensemble du domaine quaternaire reliant les ternaires $Al - Fe - Si$ et $Al - Mn - Si$ pour des teneurs en Si supérieures à celles correspondant à la formation de la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Les teneurs de 6,7 et 9,9 % atomique en Mn et Fe mesurées par Kral et coll. dans la phase $\delta-Al(Mn, Fe)Si$ contribuent à renforcer cette hypothèse. Etant donné les domaines de composition des alliages de cœur et de placage, les sept phases évoquées dans le paragraphe précédent semblent pouvoir se former et doivent être prises en compte afin de mener à bien l'identification des phases formées à la suite du

brasage. Le récapitulatif des données bibliographiques concernant la stoechiométrie et la structure cristallographique de ces six phases, présenté dans le tableau IV.3, montre que les teneurs en Mn , Fe et Si ainsi que le rapport $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ permettent de caractériser les phases en présence.

Tableau IV.3 : Teneurs atomiques et structures cristallographiques proposées par quelques auteurs pour les phases $Al - Mn - Fe - Si$ présentes dans le coin riche en aluminium du système quaternaire $Al - Mn - Fe - Si$.

	Mn	Fe	Si	$\frac{Si}{(Mn+Fe)}$	Structure	Réf.
$\alpha-AlFeSi$	0	18,5	7,4	0,40	cubique	[Phr50]
$\alpha-AlFeSi$	0	18	9	0,50	hexagonale	[Mun67]
$\alpha-AlFeSi$	0	18,2	9,1	0,50	hexagonale	[Bar75]
$\alpha-AlFeSi$	0	23,0	19,2	0,83	cubique	[Riv81]
$\alpha-ALMnSi$	18,7	0	6,2	0,33	cubique	[Phr50]
$\alpha-ALMnSi$	15	0	10	0,66	cubique	[Bar75]
$\alpha-ALMnSi$	15	0	7,5	0,50	cubique	[Zak89]
$\alpha-ALMnSi$	17,1	0	11,9	0,69	cubique	[Kre02]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	7 à 9	6 à 8	10	0,66	cubique	[Phr50]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	0,5	14,5 à 15	9	0,60	cubique	[Sun67]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	2,3				cubique	[Mun67]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	0,6				hexagonale	[Mun67]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	1,5 à 15	0 à 13,5	10	0,66	cubique	[Bar75]
$\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	9,6	9,6	7,6	0,39	cubique	[Kra05]
$\beta-AlFeSi$	0	15,3	15,3	1,00	monoclinique	[Phr50]
$\beta-AlFeSi$	0	14,2	14,2	1,00	monoclinique	[Bar75]
$\beta-Al(Mn, Fe)Si$	<0,3	13,7 à 14	14	1,00	monoclinique	[Sun67]
$\beta-Al(Mn, Fe)Si$	<2,5	11,5 à 14	14	1,00	monoclinique	[Kri01]
$\tau_8-ALMnSi$	26	0	13	0,50	hexagonale	[Kre02]
$\beta-ALMnSi$	21,4	0	7,1	0,33	hexagonale	[Mon76]
$\delta-AlFeSi$	0	14,25	28,5	2,00	tétragonale	[Phr50]
$\delta-AlFeSi$	0	14,25	28,5	2,00	tétragonale	[Sun67]
$\delta-Al(Mn, Fe)Si$	6,7	9,9	33,3	2,00	tétragonale	[Kra05]
$\delta-Al(Mn, Fe)Si$	<0,4	13,8 à 14,2	28,4	2,00	tétragonale	[Zak89]
$\tau_4-ALMnSi$	15,5	0	32,5	2,09	tétragonale	[Kre02]

L'identification est par conséquent basée sur les analyses quantitatives de spectroscopie dispersive en énergie comparant les valeurs mesurées pour Mn , Fe , Si et $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ avec les données bibliographiques. Les mesures présentées dans le tableau IV.2 ont révélé cinq teneurs en Si et $(Mn + Fe)$ relativement proches pour les cinq phases $Al - Fe - Mn - Si$ formées au brasage. En comparant les teneurs mesurées aux valeurs proposées par différents auteurs pour les phases pré-citées (tableau IV.3), il apparaît clairement que les teneurs en Si et $(Mn + Fe)$, ainsi que le rapport $\frac{Si}{(Mn+Fe)}$ correspondent à la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. En complément, l'identification de la phase $\alpha-ALMnSi$ obtenue en spectroscopie de rayons X à la surface du placage résiduel confirme l'isomorphisme de $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et $\alpha-ALMnSi$. Cette partie montre donc que les cinq phases

IV.2. Microstructure après le brasage

formées au brasage correspondent à la phase cubique $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ avec différents niveaux de substitution entre Fe et Mn .

IV.2.6 Calculs des séquences de resolidification du joint de brasure et de la couche de placage résiduel

La nature des phases en présence dans le matériau brasé étant désormais établie, des calculs thermodynamiques utilisant la méthode Calphad ont été réalisés pour déterminer la séquence de resolidification du placage fondu. La base de données COST 507 [Cos98] pour l'aluminium et les alliages légers donne la description des énergies de Gibbs pour les systèmes binaires et ternaires. La séquence de solidification nécessitant de prendre en compte la substitution de Mn par Fe dans la phase cubique $\alpha\text{-AlMnSi}$, des données relatives au système quaternaire $\text{Al} - \text{Fe} - \text{Mn} - \text{Si}$ sont requises pour mener à bien les calculs. Une tentative d'optimisation a récemment été proposée par Balitchev et coll. [Bal03]. Celle-ci s'appuie cependant sur une interprétation erronée des travaux de Davignon et coll. [Dav96] et atteste de l'existence de la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ comme une phase quaternaire à part entière avec une stoechiométrie fixe ne tenant pas compte des phénomènes de substitution entre Mn et Fe . L'optimisation de Balitchev n'a donc pas été retenue et les données antérieures proposées par Saunders [Sau96] ont été employées [Lac05]. Bien que l'optimisation des paramètres liés à la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ ne soit pas précisée dans le travail de Saunders, cette base propose une expression de l'énergie de Gibbs tenant compte des substitutions de Fe par Mn dans la phase ternaire $\alpha\text{-AlMnSi}$. Dans cette base, la phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ est ainsi décrite avec la stoechiométrie suivante : $\text{Al}_{32}(\text{Fe}, \text{Mn})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{Si}_2$. L'ensemble des calculs ont été réalisés avec le logiciel Thermocalc [Sun85].

La composition du liquide avant sa resolidification fait partie des paramètres d'entrée nécessaires au calcul. Si la teneur en silicium dans le placage fondu est supposée évoluer peu (7,8 % en masse initialement), les phénomènes de dissolution du matériau d'âme peuvent modifier la teneur en Mn dans le métal liquide. En revanche, l'évolution de la composition en Fe est peu probable car les teneurs en Fe dans le placage et le matériau d'âme sont initialement proches (0,1 % en masse). Des tentatives de mesures de la composition moyenne en Mn par spectroscopie dispersive en énergie dans le joint de brasage et dans le placage résiduel ont été réalisées. Il est apparu que la microstructure dans ces zones était beaucoup trop grossière pour obtenir une valeur fiable. L'estimation de la teneur en Mn dans le liquide a finalement été faite en mesurant la teneur en Mn à la base des dendrites d'aluminium dans le joint de brasage et à la base des grains d'aluminium dans le placage résiduel. En considérant que chacune de ces régions correspond au premier solide formé au refroidissement, la connaissance du coefficient de partage de Mn entre le liquide et l'aluminium a permis de remonter à la teneur en Mn dans le liquide. Pour un alliage Al-Mn-Fe-Si de composition avoisinant la composition du placage fondu, la base de données de Saunders donne un coefficient de partage $k_{\text{Mn}}^{\text{Al}/\text{Liq}}$ de 0,5. Les teneurs massiques mesurées par spectroscopie dispersive en énergie sont de 0,25 et 0,07 % respectivement dans les dendrites au niveau des brasures et

dans les grains au niveau du placage résiduel. Le métal liquide présent au niveau des joints et au niveau des surfaces planes contient donc des teneurs en Mn différentes, respectivement de 0,5 et 0,15 % en masse de Mn . Un enrichissement notable en Mn est donc constaté dans ces deux zones mais le phénomène est plus marqué aux points d'accumulation du liquide où la dissolution du matériau d'âme est la plus importante. La figure IV.13 présente deux sections isoplèthes $Al - Si$ du système $Al - Mn - Fe - Si$ dans le coin riche en aluminium calculées pour 0,1 % en masse de Fe et respectivement 0,15 et 0,5 % en masse de Mn .

Il apparaît tout d'abord que les calculs réalisés avec la base de données de Saunders permettent d'obtenir des diagrammes de phases significativement différents pour des teneurs en Mn de 0,15 et 0,5 %. Il est à noter que la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ est obtenue dans les deux cas de figure alors que Munson [Mun67] estimait qu'il fallait 0,3 % en masse de Mn pour stabiliser cette phase. La comparaison de ces diagrammes montre que le passage de 0,15 à 0,5 % de Mn dans le liquide favorise fortement la précipitation de la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Pour une teneur en Si de 7,8 %, la solidification commence dans les deux cas de figure par la précipitation de Al . La détermination de la suite du chemin de solidification nécessite l'utilisation d'un modèle de cinétique de solidification. La figure IV.14 présente l'évolution de la fraction solide en fonction de la température calculée avec le modèle de Scheil [Fle74]. Les profils calculés avec les deux compositions sont très proches mais les phases déposées ne sont pas les mêmes. Si la séquence de solidification commence effectivement par (Al) dans les deux cas, elle se poursuit avec le dépôt de l'eutectique (Al) - Si pour 0,15 % de Mn et de l'eutectique (Al) - $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ pour 0,5 % de Mn . Cette différence permet d'expliquer la présence des structures en écriture chinoise dans les joints de brasage et pas dans le placage résiduel. La faible quantité de seconde phase déposée dans les deux cas explique les cinétiques de solidification très proches calculées. Les deux chemins de solidification se rejoignent ensuite pour donner $Al - Si - \alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Les domaines triphasés qui correspondent à cette étape de la solidification sont rencontrés au milieu des joints de brasure et dans les vallées à la surface du placage résiduel. La phase $\beta-AlFeSi$ est supposée apparaître en très faible quantité à la fin du processus de solidification dans les deux cas mais celle-ci n'a pas été détectée. Si ces calculs de solidification permettent d'expliquer la majeure partie des structures métallurgiques observées et de confirmer la récurrence de la phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ après le brasage, ils ne permettent pas de déterminer l'origine des plaquettes de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ identifiées à la surface du placage résiduel.

En conclusion, il apparaît que les différences d'évolution de la composition du métal liquide se produisant au niveau des points d'accumulation de liquide et sur les surfaces planes induisent des chemins de resolidification différents dans ces deux régions. Les calculs et les observations sont en relativement bon accord pour dire que la séquence de solidification dans les joints de brasage est (Al), (Al) + $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ puis (Al) + Si + $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ tandis que pour le placage résiduel les dépôts successifs sont (Al), (Al) + Si et enfin (Al) + Si + $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$.

IV.2. Microstructure après le brasage

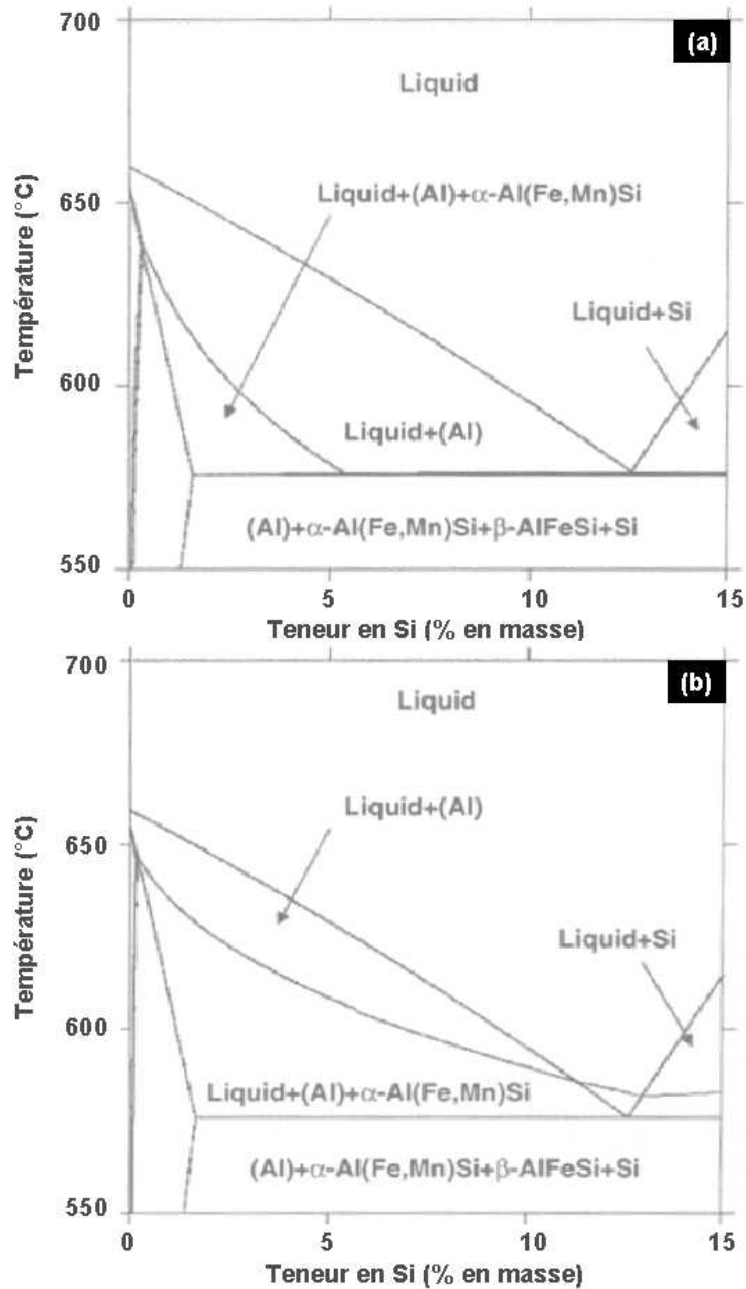


Figure IV.13 : Sections isoplèthes Al – Si partielles du système Al – Mn – Fe – Si dans le coin riche en aluminium calculées pour 0,1 % en masse de Fe et deux teneurs massiques différentes en Mn : (a) 0,15 % et (b) 0,5 %.

IV.2.7 Observation de la couche résiduelle de flux Nocolok®

Afin d'avoir une vue complète de la microstructure du matériau brasé, des observations des couches présentes à l'extrême surface du matériau brasé ont été réalisées au MET. La figure IV.15 montre deux couches à l'extrême surface du matériau brasé qui ne sont pas adhérentes au placage

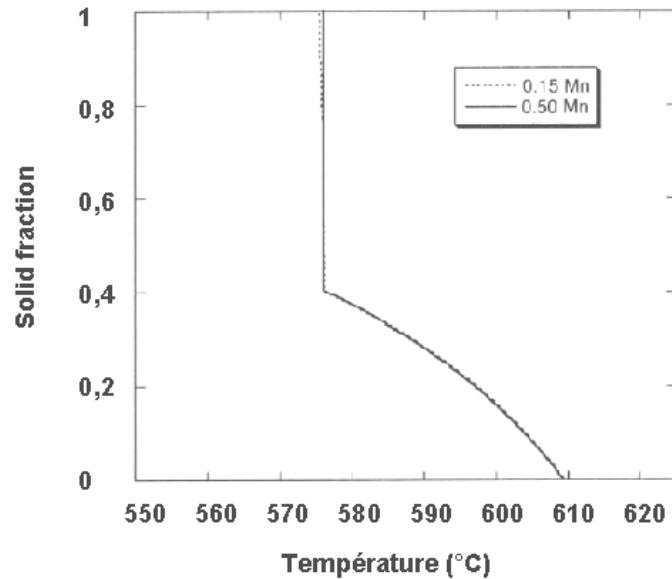


Figure IV.14 : Cinétiques de solidification calculées avec le modèle de Scheil pour des alliages contenant 8 % en masse de Si, 0,1 % en masse de Fe et deux teneurs massiques différentes en Mn : 0,15 % et 0,5 %.

résiduel. L'analyse en spectroscopie d'énergie dispersive montre que ces deux couches contiennent les mêmes éléments Al, K, F et O. Il s'agit donc de résidus de flux Nocolok[®] resolidifié à la fin du brasage. Au refroidissement, le flux Nocolok[®] est en effet le dernier à se resolidifier et forme des agrégats solides plus ou moins homogènes à la surface du matériau. Sur la micrographie, les deux couches observées font 150 et 600 nm. Ces épaisseurs sont très supérieures à celles des films d'alumine en général inférieures à 50 nm. Ces couches sont a priori constituées d'un mélange de deux composés définis (K_3AlF_6 et $KAlF_4$) insolubles dans l'eau froide (chapitre II).

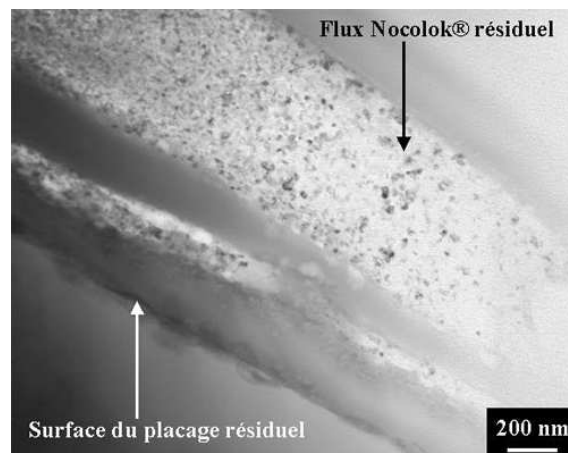


Figure IV.15 : Micrographie obtenue au MET montrant les résidus de flux Nocolok[®] présents à l'extrême surface du matériau brasé.

IV.3 Synthèse du chapitre IV

Ce chapitre a permis d'apporter une description détaillée des phases en présence dans le matériau brasé AA4343/AA3003/AA4343. Des microstructures très hétérogènes ont été mises en évidence dans les zones où le métal s'est resolidifié (joints de brasage et placage résiduel). Outre l'aluminium et le silicium, la phase cubique $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ a été identifiée sous forme de particules grossières dans ces régions. Cette phase a également été identifiée dans la BDP sous forme de petits précipités qui résultent d'une précipitation à l'état solide. Dans les chapitres suivants, consacrés à la résistance à la corrosion du matériau brasé, l'interprétation des résultats devra tenir compte de ces hétérogénéités notamment lorsque la question de l'initiation de la corrosion localisée en milieu neutre sera abordée.

Chapitre V

Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

Sommaire

V.1	Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel	99
V.1.1	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4	99
V.1.2	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$	101
V.2	Caractérisation de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel	104
V.3	Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$	109
V.4	Synthèse du chapitre V	115

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

V.1. Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre II a montré qu'il existe une certaine confusion en ce qui concerne les mécanismes mis en jeu lors de l'initiation de la corrosion dans la couche superficielle que constitue le placage resolidifié. Ce chapitre est consacré à l'étude des processus de corrosion de cette partie du matériau brasé. Le chapitre IV consacré à la caractérisation de la microstructure des alliages étudiés a mis en évidence des hétérogénéités microstructurales importantes pour le placage résiduel avec la présence de grains d'aluminium séparés par des vallées contenant les phases Al , Si et $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Des mesures électrochimiques ont été réalisées pour caractériser le comportement en corrosion de ce film resolidifié en milieu eau-éthylène glycol à différentes températures. Une étude profilométrique, des observations au microscope optique et au MEB, ainsi que des analyses de surface réalisées par spectroscopie de masse des ions secondaires ont également été mises en oeuvre pour comprendre les comportements identifiés.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, ceux utilisés pour les mesures électrochimiques et les essais d'immersion ont été préalablement nettoyés sur un feutre humide et immergés dans un bain à ultrasons, contenant de l'eau désionisée, afin de s'affranchir de l'influence éventuelle de la présence de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau. Un vernis a également été déposé à l'interface matériau - résine pour prévenir d'éventuelles attaques de corrosion cavernueuse dans cette région.

V.1 Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel

Comme cela a été détaillé dans le chapitre III, les courbes de polarisation ont été tracées dans des mélanges eau-éthylène glycol contenant successivement $0,1 M Na_2SO_4$ et $0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl$ à des températures allant de $10\text{ }^\circ C$ à $90\text{ }^\circ C$.

V.1.1 Courbes de polarisation en milieu $0,1 M Na_2SO_4$

Les courbes de polarisation obtenues en milieu $0,1 M Na_2SO_4$ sont présentées sur la figure V.1. La figure V.1 (a) présente les courbes tracées dans l'eau sans éthylène glycol pour trois températures (10 , 50 et $90\text{ }^\circ C$). Les courbes présentées sur la figure V.1 (b) montrent l'influence de l'ajout d'éthylène glycol à $90\text{ }^\circ C$.

Les courbes obtenues sans éthylène glycol (figure V.1 (a)) montrent une légère évolution des densités de courant cathodiques avec l'augmentation de la température. Le plateau observé est attribué à la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau. Dans le chapitre III, consacré aux conditions expérimentales, il a été montré que la relation liant la densité de courant limite de réduction de l'oxygène et la température n'était pas une fonction simple. Il est cependant apparu, et les mesures électrochimiques confirment, que les variations de la hauteur du plateau de réduction de l'oxygène en fonction de la température sur la plage $10 - 90\text{ }^\circ C$ ne sont pas extrêmement importantes. Les

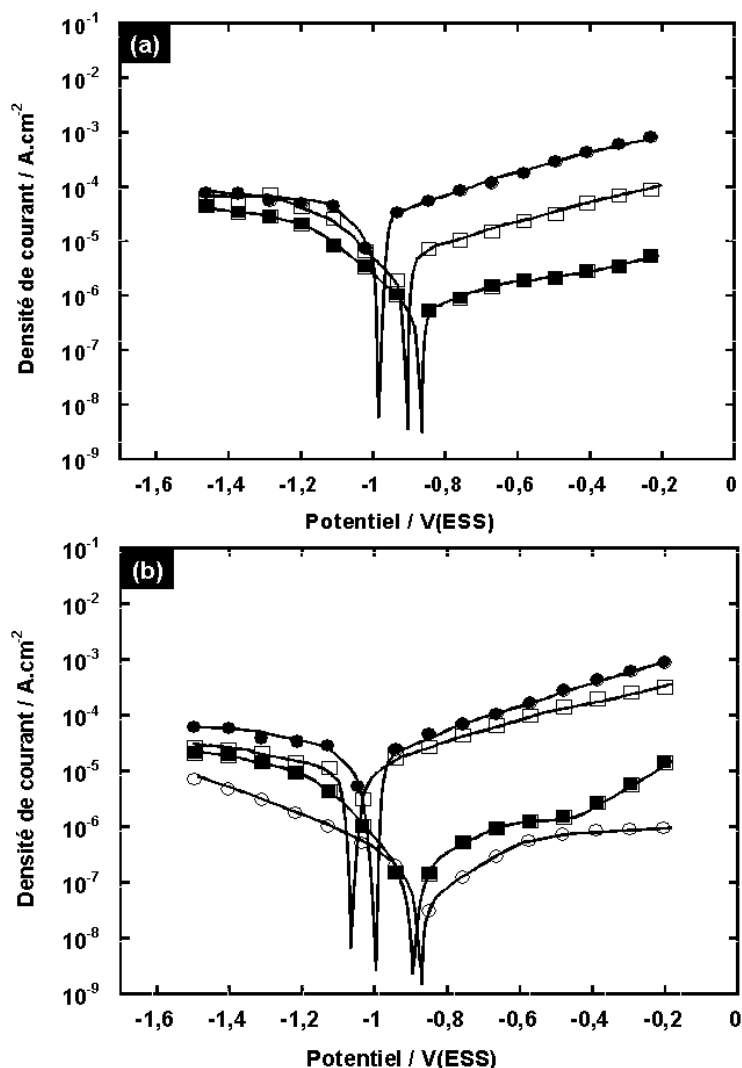


Figure V.1 : Courbes de polarisation obtenues pour le placage résiduel dans des solutions contenant $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (a) sans éthylène glycol à trois températures : (■) : 10°C , (□) : 50°C et (●) : 90°C et (b) à 90°C pour différentes teneurs en éthylène glycol : (●) : 0% EG, (□) : 30% EG, (■) : 60% EG, (○) : 80% EG.

valeurs des densités de courant sur le plateau sont en effet comprises entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$. En ce qui concerne la branche anodique, une augmentation progressive de la densité de courant est constatée avec l'augmentation du potentiel. Ceci indique que la passivation du placage résiduel n'est pas obtenue dans l'eau en présence de $0,1 \text{ M}$ de sulfate de sodium et ce, quelle que soit la température. Les courbes anodiques obtenues sont parallèles caractérisant le même type de mécanisme pour la dépassivation indépendamment de la température. L'augmentation des densités de courant anodiques avec la hausse de la température traduit l'amplification de cette réactivité. Ce comportement électrochimique n'est assimilable ni à de la passivation, ni à de la piqûration. L'augmentation des densités de courant étant lente et les valeurs atteintes assez faibles, il est

V.1. Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel

probable que ce comportement électrochimique soit associé à la présence de sites défectueux dans le film de passivité recouvrant l'alliage. En conséquence, ce comportement anodique est appelé "passivation défectueuse" dans la suite de l'étude. Il est notable que la combinaison des comportements cathodiques et anodiques, précédemment décrits, induit un déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) en direction des potentiels cathodiques lorsque la température augmente.

Les courbes obtenues à 90 °C avec différents teneurs en éthylène glycol (figure V.1 (b)) montrent que l'augmentation de la teneur en éthylène glycol à cette température diminue à la fois les densités de courants anodiques et cathodiques. Concernant les densités de courant cathodiques, il a été montré dans le chapitre III que l'addition d'éthylène glycol pouvait influencer la valeur de la densité de courant limite de réduction de l'oxygène, en particulier à basse température. Les calculs, présentés dans le chapitre III ayant prédit des variations faibles du produit $i_{lim_{O_2}} \delta$ en fonction de la teneur en éthylène glycol à 90 °C, la diminution des densités de courant cathodiques mesurées en augmentant la teneur en éthylène glycol laisse supposer que l'épaisseur de la couche de diffusion δ augmente lorsque la solution s'enrichit en éthylène glycol. En ce qui concerne la courbe anodique, elle tend vers un plateau avoisinant $10^{-6} A.cm^{-2}$ lorsque la teneur en éthylène glycol devient supérieure à 60 %. Ce comportement électrochimique indique la passivation du placage résiduel dans les milieux riches en éthylène glycol. L'addition d'éthylène glycol tendrait donc à favoriser une transition d'un régime de passivation défectueuse à un état de passivation pour le placage résiduel. Contrairement à l'effet observé avec l'augmentation de la température, l'augmentation de la teneur en éthylène glycol déplace le potentiel de corrosion (E_{corr}) en direction des potentiels anodiques.

V.1.2 Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$

Les courbes de polarisation tracées en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$ sont présentées sur la figure V.2. La figure V.2 (a) présente les mesures réalisées dans l'eau sans éthylène glycol à 10, 50 et 90 °C tandis que la figure V.2 (b) montre les courbes obtenues à 90 °C dans différents mélanges eau-éthylène glycol.

Que ce soit sur la figure V.2 (a) ou sur la figure V.2 (b), l'addition des ions chlorures à hauteur de 10 mM n'affecte pas l'allure générale des branches cathodiques précédemment décrites en milieu sulfate. Bien que les potentiels de corrosion (E_{corr}) soient globalement décalés en direction des potentiels cathodiques avec l'addition des ions chlorures, leurs variations en fonction de la température et de la teneur en éthylène glycol restent similaires à celles constatées en milieu sulfate. Concernant la partie anodique des courbes, deux domaines sont distingués : le premier entre E_{corr} et -0,95 V/ESS et le second pour des potentiels supérieurs à -0,95 V/ESS. Il apparaît que le comportement électrochimique mis en évidence pour le placage résiduel sur le premier domaine est similaire à celui observé sans les ions chlorures (passivation ou passivation défectueuse suivant les cas). En revanche, pour des potentiels supérieurs à -0,95 V/ESS, les courbes révèlent une très

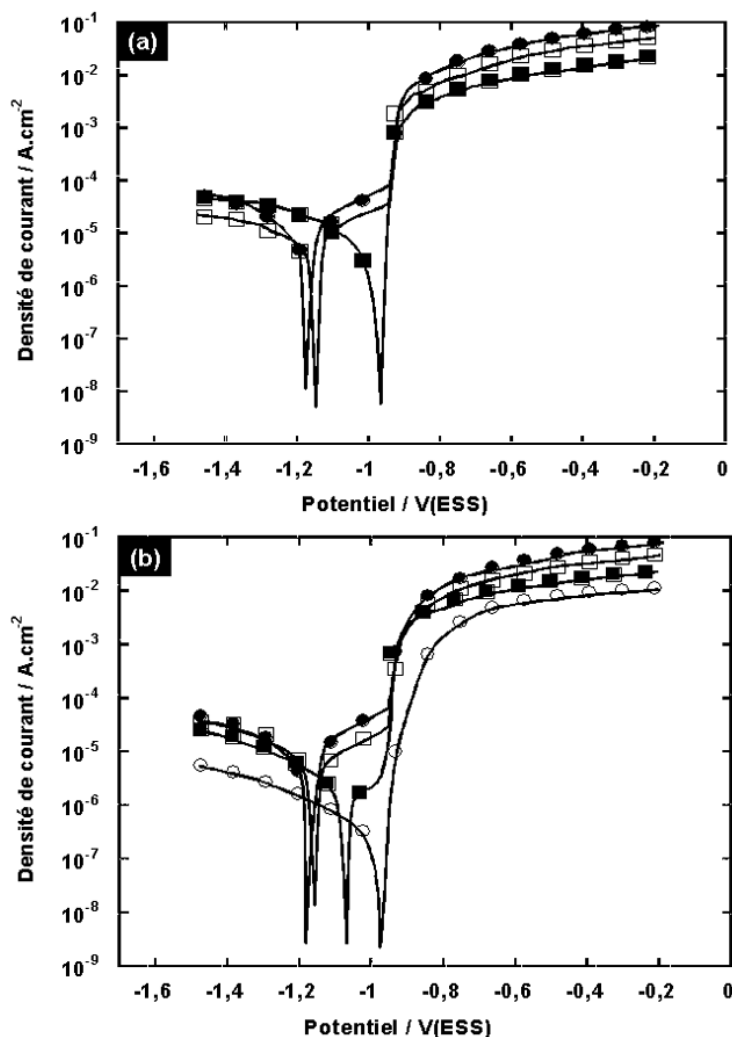


Figure V.2 : Courbes de polarisation obtenues pour le placage résiduel dans des solutions contenant $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{ M NaCl}$ (a) sans éthylène glycol à trois températures : (■) : $10\text{ }^\circ\text{C}$, (□) : $50\text{ }^\circ\text{C}$ et (●) : $90\text{ }^\circ\text{C}$ et (b) à $90\text{ }^\circ\text{C}$ pour différentes teneurs en éthylène glycol : (●) : 0 \% EG , (□) : 30 \% EG , (■) : 60 \% EG , (○) : 80 \% EG .

forte augmentation des densités de courant anodique qui caractérise un régime de corrosion par piqûres. Il est intéressant de noter que, quelles que soient les conditions expérimentales envisagées, le potentiel de corrosion par piqûres est toujours le même. En terme de conséquence, il s'avère que les courbes pour lesquelles le potentiel de corrosion tend vers $-0,95\text{ V/ESS}$ présentent un potentiel de corrosion confondu avec le potentiel de corrosion par piqûres. Ce cas de figure est rencontré dans l'eau à $10\text{ }^\circ\text{C}$ ou dans le mélange eau-éthylène glycol contenant 80 \% d'éthylène glycol à $90\text{ }^\circ\text{C}$ (figure V.2 (a) et (b)). Ces résultats montrent donc que l'addition des ions chlorures peut engendrer un comportement électrochimique supplémentaire au potentiel de corrosion du placage résiduel : la corrosion par piqûres. Il est intéressant de constater que ce régime de cor-

V.1. Caractérisation du comportement électrochimique du placage résiduel

rosion par piqûres est obtenu au potentiel de corrosion lorsque les ions chlorures sont ajoutés dans des conditions qui ont été spécifiquement analysées dans la section précédente comme favorisant la passivation du placage résiduel (basse température et/ou haute teneur en éthylène glycol).

Les cas particuliers où les potentiels de corrosion et de piqûres se superposent ont été analysés en microscopie optique après 150 h d'immersion. Quelques piqûres de taille importante ont été observées sur les échantillons immergés à 10 °C dans de l'eau contenant 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$. A l'inverse, de nombreuses piqûres de petite taille ont été détectées au niveau des vallées intergranulaires sur les échantillons placés dans le mélange eau-éthylène glycol contenant 80 % d'éthylène glycol (0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$) à 90 °C. Aucune piqûre n'a en revanche été observée après 150 h d'immersion dans des conditions où les potentiels de corrosion et de piqûres sont différents. Ces résultats confirment donc la sensibilité du placage résiduel à la corrosion par piqûres dans certaines conditions pour lesquelles les potentiels de corrosion et de piqûres sont confondus. Il apparaît cependant que la compréhension des différences observées concernant la taille et la densité des piqûres nécessiterait une étude à part entière qui n'a pas été menée dans ce travail. L'étude a plutôt été orientée sur le comportement électrochimique, qualifié de passivation défectueuse, rencontré dans de très nombreuses conditions et sur la transition entre l'état passif et la passivation défectueuse. Il serait cependant intéressant par la suite de déterminer si les sites d'initiation des piqûres correspondent aux sites responsables de la transition de l'état passif à l'état de passivation défectueuse.

Parmi les trois comportements électrochimiques identifiés pour le placage résiduel au potentiel de corrosion, c'est-à-dire la passivation, la passivation défectueuse et la corrosion par piqûres, le régime de passivation défectueuse mis en évidence dans de nombreux cas est étudié plus en détail dans la suite de ce chapitre. A titre de comparaison, les courbes de polarisation de l'aluminium pur ont été tracées à différentes températures dans différents mélanges eau-éthylène glycol contenant ou ne contenant pas d'ions chlorures. La figure V.3 présente par exemple deux courbes obtenues dans des solutions sans éthylène glycol à 30 °C. Ces courbes sont représentatives du comportement électrochimique mis en évidence pour l'aluminium pur dans l'ensemble des conditions expérimentales envisagées. Un plateau de passivité est clairement identifié sur la branche anodique que ce soit en milieu 0,1 M Na_2SO_4 ou en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$. La différence de comportement électrochimique constatée entre l'aluminium pur et le placage résiduel n'est donc pas liée à une agressivité particulière du milieu d'étude mais à une réactivité du matériau brasé. La principale différence entre le placage résiduel et l'aluminium pur étant la présence d'aiguilles de silicium et de particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$, principalement concentrées dans les vallées intergranulaires, la passivation défectueuse pourrait être liée à ces hétérogénéités.

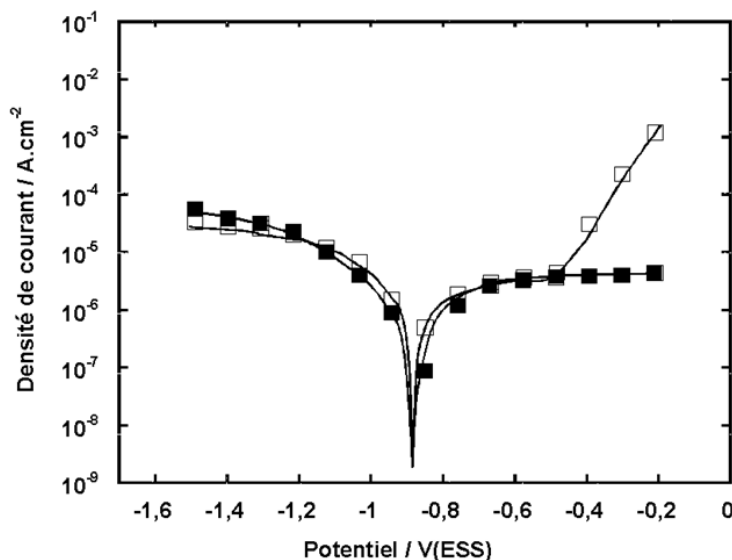


Figure V.3 : Courbes de polarisation obtenues pour l'aluminium pur en solution aqueuse à 30 °C contenant (■) : 0.1 M Na_2SO_4 et (□) : 0.1 M $Na_2SO_4 + 0.01$ M $NaCl$.

V.2 Caractérisation de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel

En première approche, une étude de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel a été réalisée en utilisant la technique de profilométrie optique interférentielle haute résolution. Les mesures électrochimiques ayant montré que la passivation défectueuse est favorisée dans les mélanges eau-éthylène glycol contenant peu d'éthylène glycol, les vieillissements ont été réalisés en immergeant les échantillons à température ambiante dans de l'eau désionisée sans aucun additif (pH = 5,7). La figure V.4 présente les profils en trois dimensions obtenus au niveau d'une zone contenant des aiguilles de silicium ((a) et(b)) et d'une zone contenant une particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ ((c) et (d)). Les profils (a) et (c) correspondent aux échantillons polis tandis que les profils (b) et (d) ont été obtenus dans les mêmes régions après 90 min d'immersion. De par leur plus grande dureté par rapport à la matrice en aluminium, les aiguilles de silicium et les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ apparaissent en relief sur les profils juste après le polissage (figure V.4 (a) et (c)).

La comparaison des profils obtenus dans la zone contenant les aiguilles de silicium avant et après immersion (figure V.4 (a) et (b)) ne révèle aucune modification significative de la surface. Ce résultat a par ailleurs été vérifié pour des temps d'immersion plus longs. Ceci suggère donc que la passivation défectueuse n'est pas due à la présence des aiguilles de silicium. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec la plupart des travaux traitant de l'effet des aiguilles de silicium sur la corrosion de l'aluminium dans les alliages $Al - Si$ (chapitre II). Seuls les travaux de Scott et coll. [Sco91] et de Isobe et coll. [Iso93], spécifiquement dédiés aux alliages d'aluminium brasés, font

V.2. Caractérisation de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel

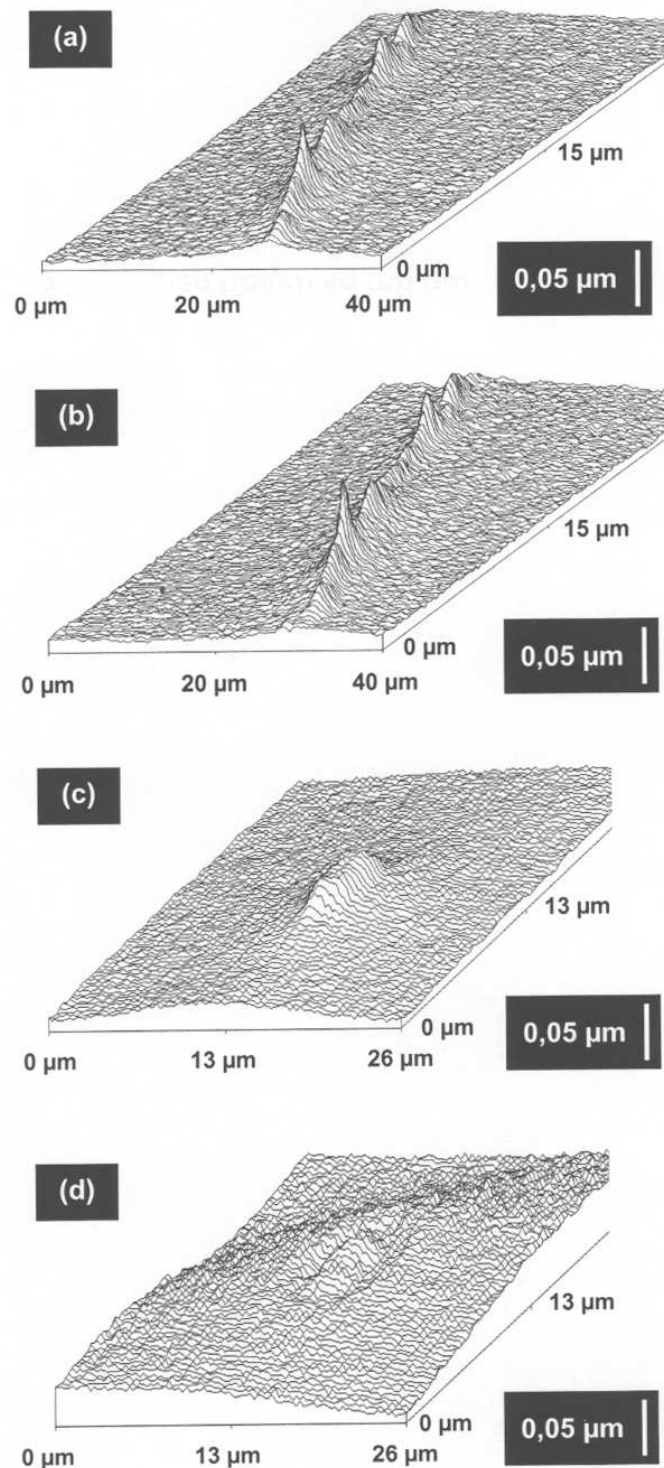


Figure V.4 : Profils en trois dimensions obtenus dans des zones contenant des aiguilles de silicium ((a) et (b)) et une particule de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ ((c) et (d)) avant immersion ((a) et (c)), et après 90 min d'immersion dans l'eau désionisée à température ambiante ((b) et (d)).

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

exception en décrivant la présence des aiguilles de silicium comme néfaste en terme de résistance à la corrosion du fait de leur rôle cathodique.

En ce qui concerne les profils obtenus au niveau de la particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$, il apparaît clairement que la géométrie de la surface a connu une forte évolution à la suite de l'immersion (figure V.4 (c) et (d)). A la suite de l'immersion, la différence de niveau entre la particule et la matrice est nettement moins importante qu'avant. Une consommation de matière dans la région interfaciale entre $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et (Al) est également observée sur la figure V.4 (d). Ces observations montrent que l'état défectueux de la passivation provient probablement d'une réactivité des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ ou d'une réactivité entre ces particules et la matrice en aluminium.

Des observations au microscope optique et au MEB ont été réalisées sur le placage résiduel après différents temps d'immersion dans l'eau désionisée à température ambiante pour étudier le processus de corrosion mis en jeu au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. La figure V.5 présente trois observations réalisées au microscope optique avant (figure V.5 (a)) et après des temps d'immersion courts de 1 h et de 3 h (figure V.5 (b) et (c)). Elle présente également une micrographie acquise au MEB après un temps de maintien dans l'eau de 150 h (figure V.5 (d)). Au cours des premières heures, des produits de corrosion, apparaissant en marron sur les micrographies, se déposent autour de la particule (figure V.5 (b) et (c)). Lorsque l'immersion se prolonge, la matrice (Al) entourant les précipités commence également à se consommer (figure V.5 (c)). Après 150 h d'immersion, l'observation de la figure V.5 (d) montre que la particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ est finalement peu attaquée tandis que la matrice en aluminium l'entourant est fortement corrodée. Cette dernière observation suggère qu'une inversion de polarité entre l'aluminium et la particule de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ s'opère au cours de l'immersion. Cette séquence de réactivité est représentative de la réactivité observée sur la majorité des particules. L'étude métallurgique (chapitre IV) avait révélé des variations de teneurs en *Fe* et *Mn* pour les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Il apparaît cependant que les compositions de ces particules sont très proches les unes des autres comparées à la composition de la matrice en aluminium. En conséquence, elles présentent un comportement électrochimique similaire lorsqu'elles sont imbriquées dans la matrice en aluminium et ce, indépendamment de leurs différences de composition.

Les courbes de polarisation présentées sur la figure V.1 (b) ont montré que la teneur en éthylène glycol dans le milieu a une forte influence sur le comportement électrochimique du placage résiduel. Elles ont en particulier mis en évidence une transition entre passivation défectueuse et passivation dans les milieux riches en éthylène glycol ne contenant pas d'ions chlorures. Des observations au microscope optique ont été réalisées sur le placage résiduel après 10 h d'immersion dans différents mélanges eau-éthylène glycol (0 %, 25 %, 50 %, 55 %, 75 % et 100 % d'éthylène glycol). La figure V.6 présente les micrographies obtenues dans les mélanges contenant 0 %, 25 %, 50 % et 55 % d'éthylène glycol.

V.2. Caractérisation de la réactivité des hétérogénéités microstructurales présentes dans le placage résiduel

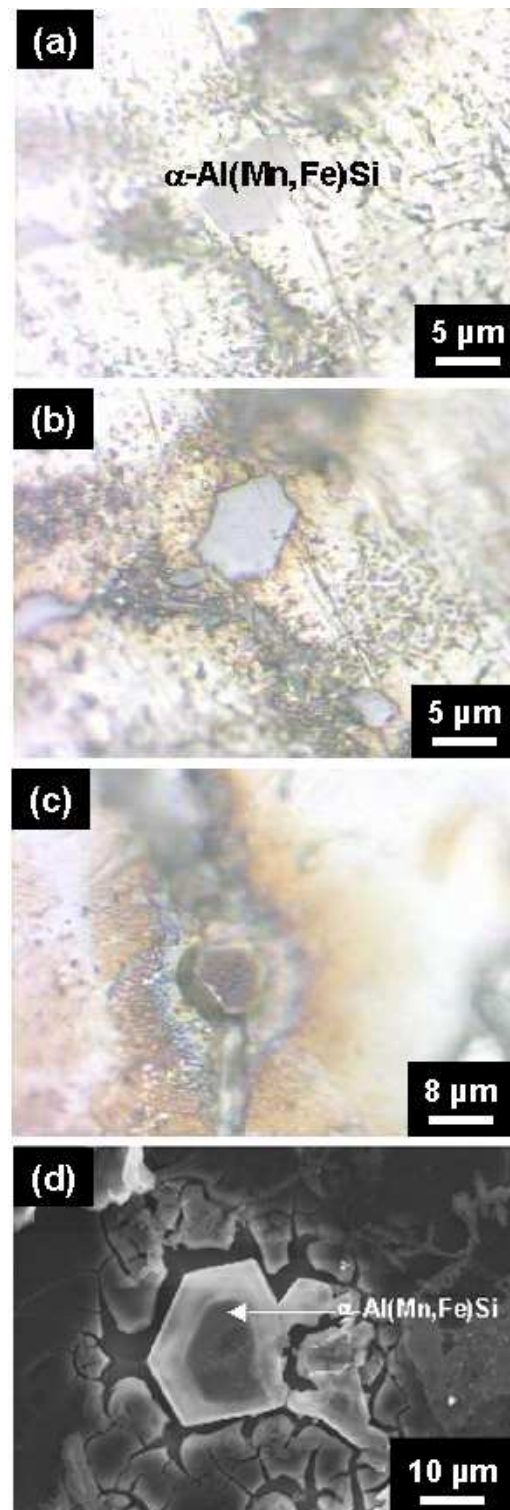


Figure V.5 : Micrographies obtenues en microscopie optique (a,b et c) et au MEB (15 kV, Wd = 19 mm) (d) montrant l'état de la réactivité au niveau d'une particule de phase $\alpha\text{-Al(Mn,Fe)Si}$ après différents temps d'immersion dans l'eau désionisée à température ambiante : (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 3 h et (d) 150 h.

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

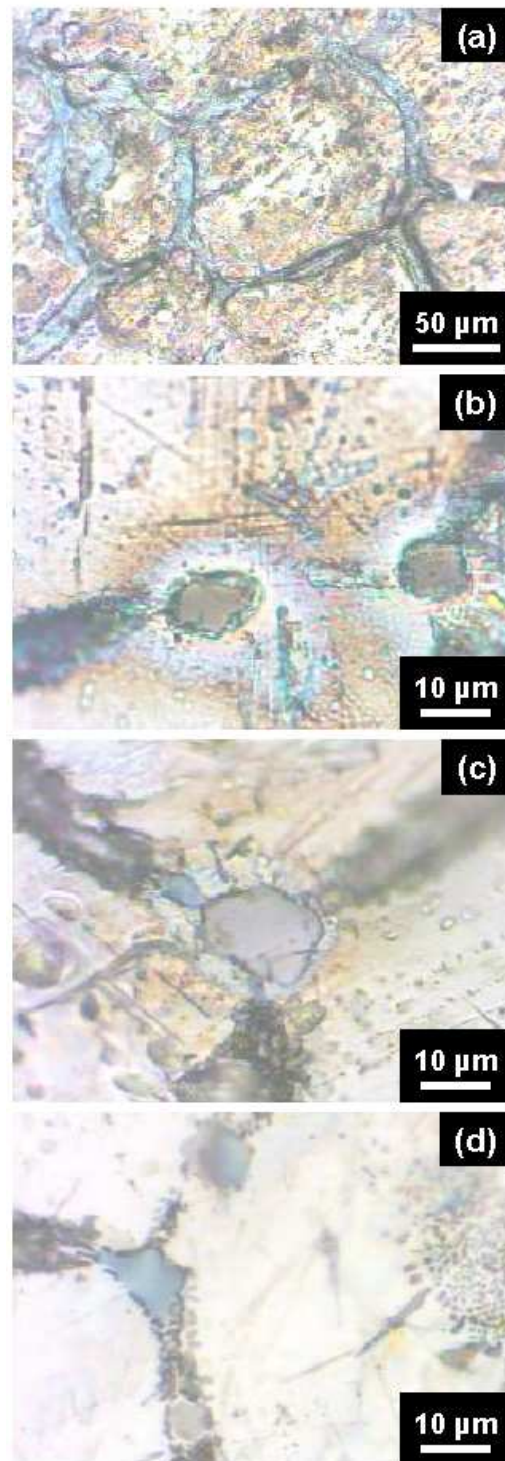


Figure V.6 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant l'état de la réactivité au niveau d'une particule de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$ après 10 h d'immersion dans différents mélanges eau-éthylène glycol à température ambiante : (a) 0 %, (b) 25 %, (c) 50 % et (d) 55 % d'éthylène glycol.

V.3. Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$

Sans éthylène glycol, les dépôts de produits de corrosion marrons sont similaires à ceux observés après 3 h d'immersion dans l'eau (figure V.5 (c)). En augmentant la teneur en éthylène glycol, la quantité de produits de corrosion déposée autour des particules diminue (figure V.6 (b) et (c)). Pour des teneurs en éthylène glycol supérieures à 55 %, aucun produit de corrosion n'est observé. Ces observations sont donc en accord avec les courbes de polarisation qui avaient montré un effet passivant des milieux riches en éthylène glycol. Elles confirment également que la passivation défectueuse est bien due à la réactivité qui s'opère au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ puisque le plateau de passivation est obtenu sur les courbes de polarisation dans les conditions expérimentales où aucune évolution de surface n'est constatée lors des immersions au niveau de ces particules.

V.3 Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$

La compréhension des mécanismes de corrosion mis en jeu dans les cas de passivation défectueuse nécessite des mesures électrochimiques complémentaires qui devraient permettre de situer le système électrochimique constitué par les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ par rapport à l'aluminium. Pour cela, une électrode constituée de particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ séparée de la matrice en aluminium a été élaborée. La méthode de préparation s'est largement inspirée d'un protocole opératoire présenté par Nisancioglu [Nis90]. Dans une étude consacrée au comportement électrochimique des composés intermétalliques à base d'aluminium contenant du fer, Nisancioglu a préparé trois types d'électrodes constituées de particules de phase Al_3Fe , $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et $\delta-AlFeSi$. Les résultats obtenus au cours de ces travaux n'ont malheureusement pas pu être exploités dans la présente étude car Nisancioglu a réalisé les mesures en milieu 0,1 M NaOH. Les électrodes préparées par Nisancioglu ont été élaborées en choisissant des compositions d'alliages pour lesquelles les composés intermétalliques étaient les premiers à solidifier dans le liquide lors du refroidissement. Il a ensuite laissé les particules décanter à une température adaptée pendant plusieurs heures avant de finir par une trempe. La région située dans la partie inférieure des lingots contenait alors une fraction volumique importante de composés intermétalliques. Une fois cette surface polie, il a dissous la matrice en aluminium entourant les particules intermétalliques par immersion dans une solution de soude à 0,5 M. Dans cette solution, les trois types de particules intermétalliques étudiées n'ont été que très légèrement attaqués et se sont rapidement recouverts d'une couche passivante. Lorsque la matrice en aluminium a été suffisamment attaquée, Nisancioglu a enrobé la surface à étudier dans une résine époxy puis l'a polie jusqu'à atteindre les composés intermétalliques. La résine ayant rempli les régions laissées vacantes suite à la dissolution de la matrice, seules les particules intermétalliques constituaient finalement la surface active des électrodes. Il a obtenu des surfaces d'électrode comprises entre 0,3 et 0,5 cm². Dans la présente étude, le protocole utilisé a été le même à la différence près que le matériau brasé n'était pas un alliage spécifiquement préparé pour cette expérience. En conséquence, les

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

électrodes obtenues présentait des surfaces actives bien inférieures à celles de Nisancioglu et contenaient également des aiguilles de silicium. Le silicium n'étant pas soluble dans la solution de soude à $0,5 M$, les aiguilles de silicium n'ont pas pu être retirées du matériau brasé. Leur présence n'est cependant a priori pas préjudiciable puisque leur faible conductivité limite fortement leur contribution aux densités de courant mesurées. Du fait de la faible proportion de précipités de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et de leur petite taille, la surface active des électrodes n'a pas excédé $0,2 mm^2$. La figure V.7 présente la branche anodique de la courbe de polarisation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ en solution aqueuse contenant $0,1 M$ de sulfate de sodium à $30^\circ C$. Les courbes de polarisation de l'aluminium pur et du placage résiduel obtenues dans les mêmes conditions expérimentales sont également présentées sur la figure V.7.

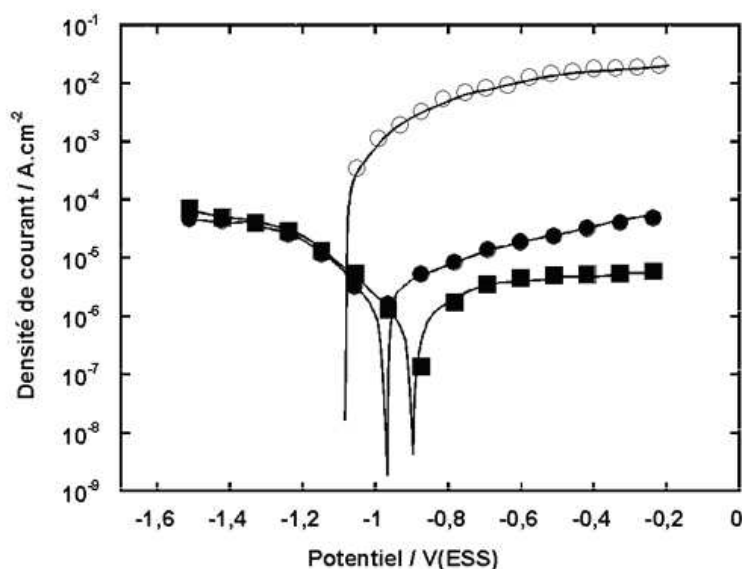


Figure V.7 : Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant $0,1 M$ de sulfate de sodium à $30^\circ C$ pour (■) : l'aluminium pur, (●) : le placage résiduel et (○) : les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$.

La comparaison des courbes montre que le potentiel de corrosion des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ ($-1,08 V/ESS$) est inférieur aux potentiels de corrosion de l'aluminium pur ($-0,88 V/ESS$) et du placage résiduel ($-0,95 V/ESS$). Les densités de courant anodiques mesurées pour les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ sont environ cent fois supérieures à celles du placage résiduel et mille fois plus grandes que celles de l'aluminium pur. Le rapport cent entre les densités de courant anodique du placage résiduel et des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ concorde bien avec la proportion de particules à la surface du placage résiduel (environ 1 % de la surface totale). En conséquence, l'augmentation des densités de courant anodiques avec le potentiel observée sur la courbe de polarisation du placage résiduel peut clairement être mise en relation avec la contribution des densités de courant d'oxydation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Cet état d'oxydation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ au potentiel de corrosion du matériau

V.3. Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$

brasé est en accord avec les observations réalisées sur les échantillons immergés dans l'eau pendant quelques heures (figure V.5). La position du potentiel de corrosion du placage résiduel entre ceux de l'aluminium pur et des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ corrobore également l'influence majeure de ces deux phases sur le comportement électrochimique global du placage résiduel.

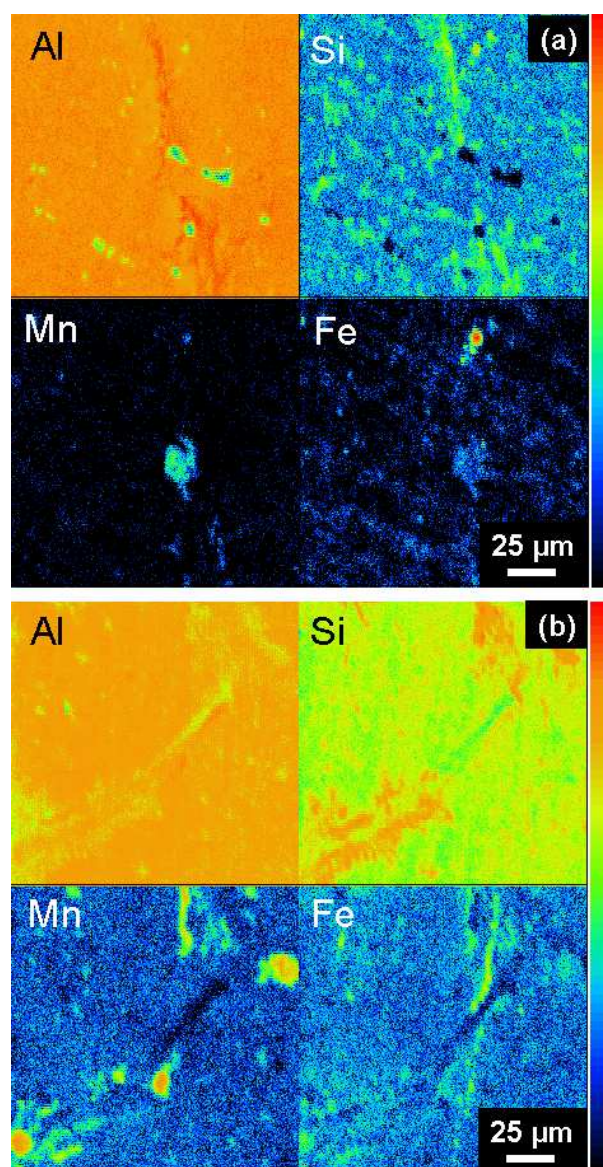


Figure V.8 : Cartographies de spectroscopie de masse des ions secondaires réalisées au niveau de la surface du placage résiduel montrant la distribution des éléments Al, Si, Mn et Fe dans les premières couches atomiques (5 s de bombardement ionique à $80 \mu A.cm^{-2}$) pour un échantillon fraîchement brasé (a) et pour un échantillon brasé et immergé durant 10 h dans l'eau désionisée à température ambiante (b).

L'identification des éléments présents dans les produits de corrosion qui apparaissent en marron en microscopie optique autour des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ sur des échantillons

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

immergés quelques heures dans l'eau a été réalisée en utilisant la technique de spectroscopie de masse des ions secondaires. Pour cette analyse, les échantillons ont été brasés sans flux Nocolok[®] pour éviter une contamination des couches superficielles par les éléments K, F, Na, Ca et Fe présents en plus ou moins grande quantité dans le flux Nocolok[®]. Les analyses ont été réalisées après 5 s de bombardement de la surface de l'échantillon soit au niveau des premières couches atomiques recouvrant la surface des échantillons. La figure V.8 présente les cartographies qui donnent la répartition des éléments *Al*, *Si*, *Mn* et *Fe* dans cette région pour un échantillon de référence n'ayant pas été immergé et un échantillon immergé 10 h dans l'eau désionisée à température ambiante. Les éléments ne réagissant pas tous de façon identique au bombardement ionique, les cartographies doivent être comparées élément par élément. L'échelle de couleur s'étendant du noir au rouge permet d'évaluer les teneurs en élément analysé des plus basses concentrations aux plus hautes.

La comparaison des figures V.8 (a) et V.8 (b) montre clairement que l'ensemble de la surface de l'échantillon immergé pendant 10 h présente des teneurs en *Si*, *Mn* et *Fe* plus élevées que l'échantillon qui n'a pas été immergé. A la suite d'un second bombardement de 40 s des échantillons, portant donc la durée totale de décapage à 45 s, une seconde série de cartographies a été obtenue un peu plus en profondeur dans les échantillons. La figure V.9 (a) et (b) montre la répartition des éléments sous les couches superficielles dans le matériau fraîchement brasé et dans le matériau brasé et immergé pendant 10 h. Il apparaît que la distribution des éléments est désormais tout à fait similaire pour les deux échantillons. A cette profondeur, les éléments d'alliage sont principalement concentrés dans les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et dans les aiguilles de silicium. Ce résultat montre donc qu'il y a un enrichissement de l'extrême surface de l'échantillon immergé pendant 10 h en *Si*, *Mn* et *Fe*. La formation d'une couche superficielle au cours de l'immersion dans l'eau désionisée est donc mise évidence par cette expérience. La présence des éléments d'alliage des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ dans ce film incite à faire le parallèle entre ce film et les dépôts de produits de corrosion observés en microscopie optique. Cette analyse tend donc à montrer que l'ensemble des éléments d'alliage des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ sont concernés par l'oxydation de cette dernière. Il est également intéressant de noter que ces espèces, probablement à l'état hydroxydé, se déposent sur l'aluminium autour des particules. Ce résultat est différent de celui qu'avait obtenu Nisancioglu lorsqu'il a étudié les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ de façon isolée en milieu 0,1 M NaOH puisqu'il avait constaté que les produits de corrosion adhéraient à la surface des particules.

En terme de conséquence, ces résultats montrent que la première étape mise en jeu lors de la dépassivation du placage résiduel menant à un état de passivation déficiente est l'oxydation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. En revanche, les mesures électrochimiques et les analyses réalisées ne permettent pas d'expliquer l'inversion de polarité entre les particules et la matrice que laissent soupçonner les observations obtenues en microscopie optique. L'influence du temps d'immersion a été étudiée en suivant l'évolution du potentiel libre de l'aluminium pur et

V.3. Caractérisation des interactions particule/matrice au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$

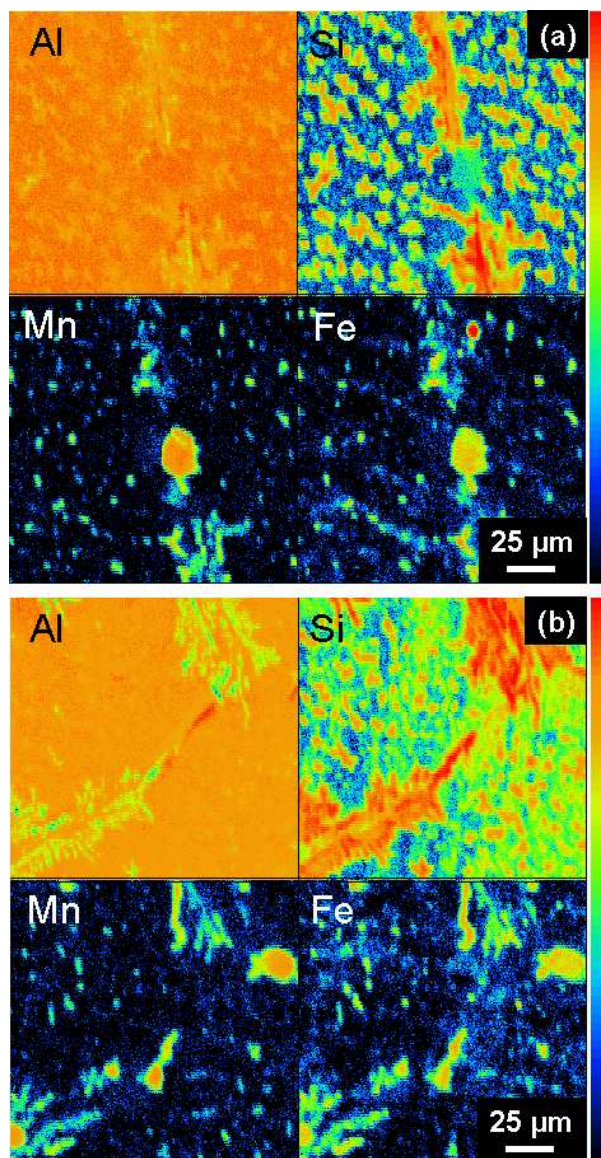


Figure V.9 : Cartographies de spectroscopie de masse des ions secondaires réalisées au niveau de la surface du placage résiduel montrant la distribution des éléments Al, Si, Mn et Fe sous les couches superficielles (45 s de bombardement ionique à $80 \mu A.cm^{-2}$) pour un échantillon fraîchement brasé (a) et pour un échantillon brasé et immergé durant 10 h dans l'eau désionisée à température ambiante (b).

des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ respectivement pendant 140 et 160 h dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium à 30 °C. La figure V.10 montre une stabilisation des potentiels libres de l'aluminium et des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ vers des valeurs proches des potentiels de corrosion lus sur les courbes de polarisation (figure V.7), respectivement -0,91 V/ESS et -1,08 V/ESS. Ce résultat confirme donc que la matrice en aluminium est plus noble que les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et ce, quel que soit le temps d'immersion. Le

V. Résistance à la corrosion du placage AA4343 resolidifié

vieillessement de ces deux phases prises indépendamment ne permet pas d'expliquer le changement de comportement observé en microscopie optique. Les interactions entre les particules intermétalliques et la matrice doivent donc être prises en compte pour tenter de comprendre ce phénomène d'inversion de polarité.

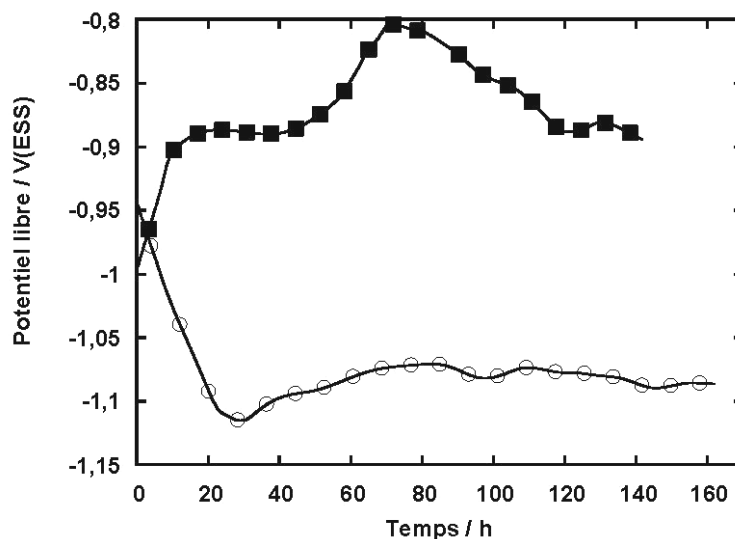


Figure V.10 : Suivi du potentiel libre au cours du temps en solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium à 30 °C pour (■) : l'aluminium pur et (○) : les particules de phase α -Al(Mn, Fe)Si.

Les mesures précédentes ont montré que les particules de phase α -Al(Mn, Fe)Si devaient être polarisées anodiquement lorsque le placage résiduel se trouve au potentiel de corrosion. La figure V.7 montre que les densités de courant anodiques associées à cette surtension sont assez importantes ($2 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$). Ces deux constats laissent supposer que les particules évoluent différemment lorsqu'elles sont imbriquées dans le placage résiduel et lorsqu'elles sont séparées de la matrice (Al). En vue de simuler les interactions entre les particules et la matrice qui se produisent à la surface du placage résiduel lorsqu'il est immergé, des tentatives de suivi du courant de couplage galvanique entre l'électrode de particules de phase α -Al(Mn, Fe)Si et une électrode d'aluminium pur ont été réalisées. L'électrode contenant les particules de phase α -Al(Mn, Fe)Si a été utilisée comme électrode de travail dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium à 30 °C. Les mesures se sont malheureusement avérées très peu reproductibles. Les particules de phase α -Al(Mn, Fe)Si constituaient en général l'anode au début de l'expérience mais ensuite différents comportements ont été observés : soit le signe du courant ne changeait pas, soit il s'inversait après quelques minutes ou soit après quelques heures. Ces résultats suggèrent que le comportement électrochimique d'une particule intermétallique dans sa matrice peut difficilement être simulé par un montage classique de couplage galvanique. Les modifications de surface se produisant par exemple lors du dépôt de produits de corrosion, la distribution des lignes de champ électrique

V.4. Synthèse du chapitre V

et les variations locales de pH ne sont pas reproduites lorsque l'imbrication entre la particule et la matrice n'existe pas. La preuve quantitative du changement de polarité entre les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et la matrice en aluminium requiert probablement l'utilisation de techniques électrochimiques locales telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique ou la microscopie électrochimique qui pourraient permettre d'étudier in situ les interactions entre les particules et la matrice.

V.4 Synthèse du chapitre V

Le comportement en corrosion du placage résiduel a été caractérisé à l'aide des courbes de polarisation dans des milieux neutres représentatifs des liquides de refroidissement. Trois types de comportement électrochimique qui dépendent des conditions expérimentales ont été mis en évidence : (i) la passivation, (ii) la passivation défectueuse caractérisée par une augmentation lente des densités de courant anodiques avec l'augmentation du potentiel et (iii) la corrosion par piqûres au potentiel de corrosion. Dans les milieux pauvres en éthylène glycol et/ou à des températures élevées, la passivation défectueuse a été observée. Ce chapitre a montré que les aiguilles de silicium ne participent pas à la dépassivation du placage résiduel. A l'inverse, des réactivités ont été identifiées au niveau des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Au cours des premières heures d'immersion, il a été prouvé que les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ sont les seules à réagir en s'oxydant. Des dépôts contenant les éléments Mn , Fe et Si , probablement à l'état oxydé, ont été identifiés autour de ces particules. Il a ensuite été observé que la corrosion des particules s'atténue puis s'arrête tandis que la matrice en aluminium entourant les particules se dissout. La figure V.11 présente deux micrographies caractéristiques du type d'attaque de corrosion obtenu dans des conditions de passivation défectueuse. Elles montrent clairement que l'initiation de la corrosion dans le matériau brasé se produit au niveau des vallées intergranulaires où sont concentrées les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$. Il a été démontré dans ce chapitre que l'addition d'éthylène glycol réduit la vitesse d'oxydation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ à tel point que pour des teneurs en éthylène glycol supérieures à 55 %, cette réactivité ne se produit plus (plateau de passivité sur les courbes de polarisation). Dans ces conditions, la combinaison des états passifs de la matrice en aluminium et des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ conduit à une passivité globale du placage résiduel. Il a enfin été constaté qu'en présence d'ions chlorures et dans certaines conditions expérimentales particulières, il est possible de générer de la corrosion par piqûres dans le placage résiduel. Ces cas n'ont pas été approfondis et nécessiteraient des travaux supplémentaires. Le chapitre suivant se focalise sur les mécanismes mis en jeu lors de la propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau brasé.

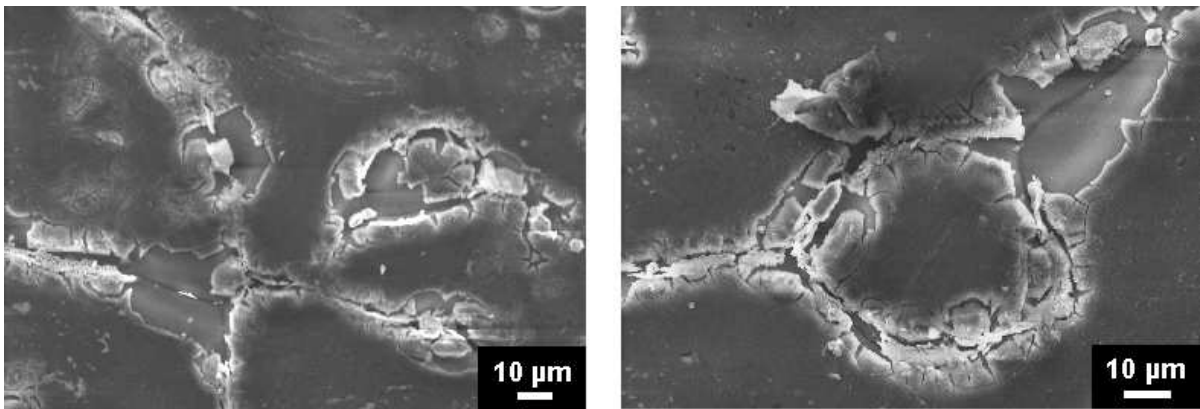


Figure V.11 : Micrographies obtenues au MEB (15 kV, Wd = 19 mm) montrant les attaques de corrosion dans le placage résiduel suite à une immersion de 150 h dans de l'eau désionisée à température ambiante.

Chapitre VI

Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

Sommaire

VI.1	Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé	120
VI.1.1	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4	120
VI.1.2	Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M $NaCl$	124
VI.2	Discussion sur les mécanismes de propagation de la corrosion	128
VI.3	Corrélation entre les mécanismes de propagation proposés et les faciès de corrosion générés en service	129
VI.4	Synthèse du chapitre VI	131

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

Le chapitre précédent a montré que l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel se produisait de façon préférentielle au niveau des vallées intergranulaires dans les milieux riches en eau et/ou pour des températures élevées. Ce chapitre est consacré à l'étude de la propagation de la corrosion. La figure VI.1 présente une micrographie de la section du matériau brasé rappelant sa structure stratifiée. La figure VI.2 présente un schéma de la configuration multicouche en présence. Le placage résiduel ne faisant que quelques microns d'épaisseur, il est intéressant de savoir si la corrosion se propagera plutôt de façon superficielle dans le placage resolidifié, si elle se propagera préférentiellement dans la BDP comme l'ont dit Marshall et coll. [Mar93] ainsi que Benedictus et coll. [Ben98] (chapitre II) ou bien si elle progressera dans le matériau de cœur.

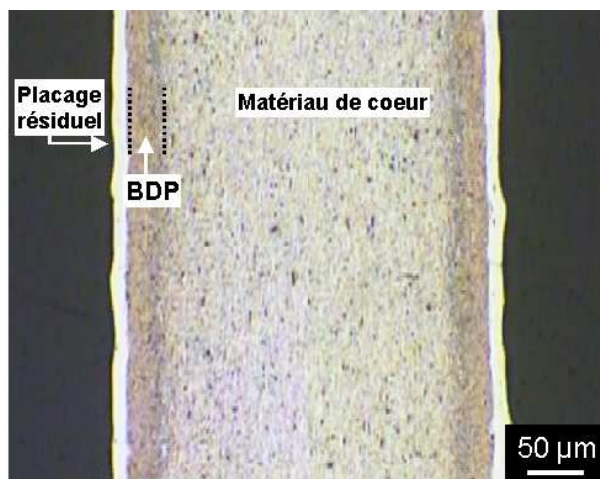


Figure VI.1 : Micrographie obtenue au microscope optique rappelant la structure stratifiée du matériau brasé (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller).

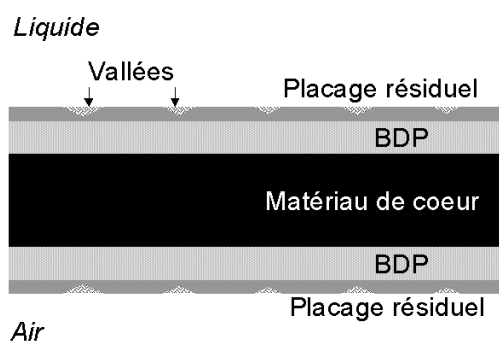


Figure VI.2 : Représentation schématique de la structure multicouche du système étudié.

Tout comme le chapitre précédent, cette partie de l'étude s'est appuyée sur des mesures électrochimiques. L'influence de la teneur en éthylène glycol dans le milieu, l'effet de l'augmentation de la température et l'impact de l'addition des ions chlorures ont été étudiés. Des hypothèses

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

concernant les mécanismes de propagation de la corrosion dans le matériau brasé sont formulées dans ce chapitre. Les mécanismes de propagation envisagés sont également mis en parallèle avec des observations de faciès de corrosion provenant de pièces ayant été en service. Cette approche comparative a pour but de corrélérer les prévisions de développement de la corrosion faites à partir des mesures électrochimiques et les observations des pièces défaillantes en service.

Concernant la préparation des échantillons, les mesures électrochimiques réalisées au niveau de la BDP et du matériau de cœur en alliage AA3003 ont été effectuées sur des échantillons polis dans des plans parallèles au plan de laminage. De la même façon que pour les électrodes de placage résiduel, un vernis a été appliqué à l'interface matériau-résine afin de prévenir d'éventuelles attaques de corrosion caverneuse dans cette zone.

VI.1 Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé

Dans ce chapitre, chacun des graphes présentés correspond à une condition expérimentale donnée et regroupe les courbes de polarisation des trois couches constituant le matériau brasé. Les courbes ont tout d'abord été tracées dans des mélanges eau-éthylène glycol et à différentes températures dans des milieux faiblement corrosifs contenant 0,1 M de sulfate de sodium. L'influence de l'addition de 0,01 M de chlorure de sodium a ensuite été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales.

VI.1.1 Courbes de polarisation en milieu 0,1 M Na_2SO_4

La figure VI.3 présente les courbes de polarisation obtenues dans l'eau contenant 0,1 M de sulfate de sodium à différentes températures (10, 50 et 90 °C).

L'augmentation des densités de courant anodiques avec l'augmentation du potentiel, caractéristique de la passivation déficiente décrite dans le chapitre précédent, est observée sur les courbes de polarisation du placage résiduel.

Les courbes obtenues pour la BDP présentent un plateau anodique de plusieurs centaines de millivolts. La hauteur de ce plateau augmente légèrement lorsque la température augmente ($3 \cdot 10^{-6}$ pour 10 °C à $2 \cdot 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ pour 90 °C). Une augmentation progressive des densités de courant anodiques est constatée à l'extrémité de ce plateau pour des potentiels supérieurs à -0,4 V/ESS , en particulier à 50 et 90 °C. La partie anodique des courbes de polarisation du matériau de cœur présente en revanche, un palier de passivation continu sur l'ensemble de la plage de potentiels étudiée. La hauteur du palier est là aussi dépendante de la température. La passivation de l'alliage AA3003 en milieu sulfate est connue puisque plusieurs auteurs [Mon79, And80, Zam81] ont montré la stabilité de ce type d'alliages dans de telles conditions. Ils ont notamment mis en évidence la faible réactivité des particules de phase $Al_6(Mn, Fe)$ dans cet alliage du fait de

VI.1. Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé

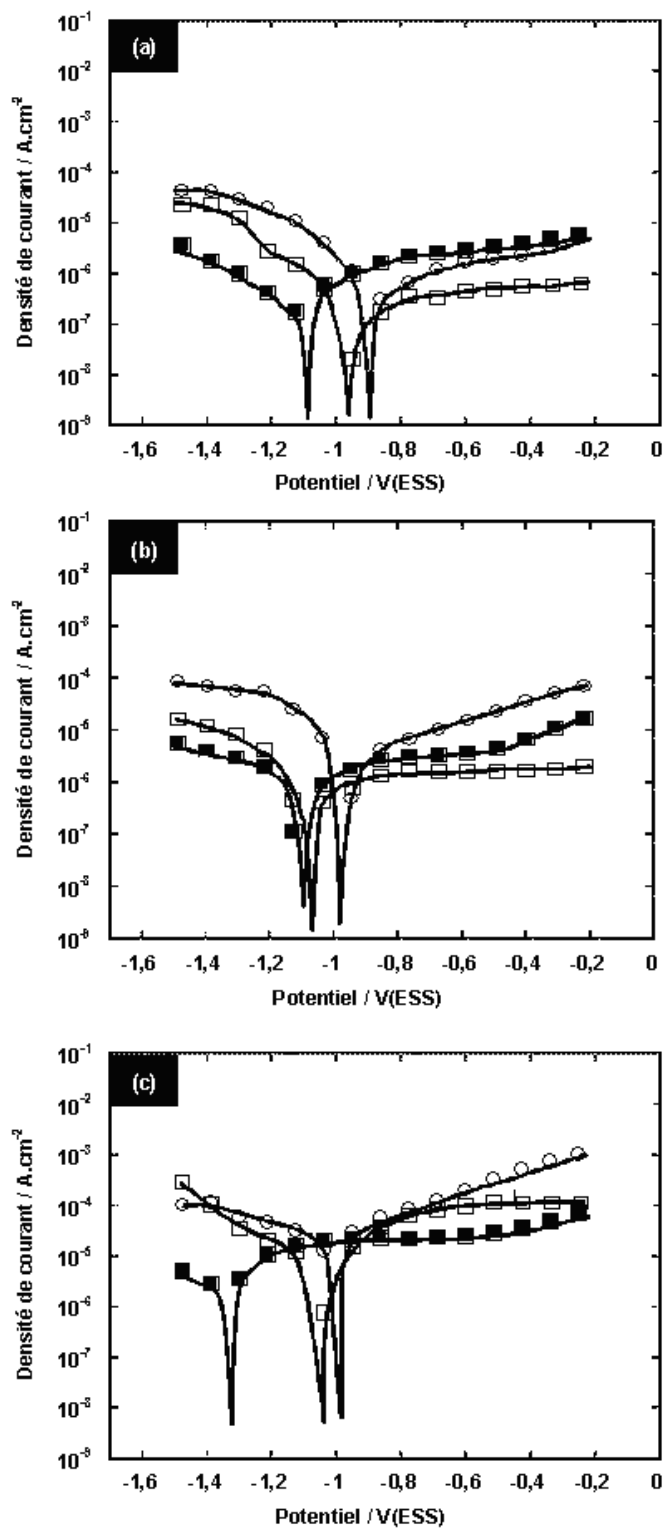


Figure VI.3 : Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium pour (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur à différentes températures (a) : 10 °C, (b) : 50 °C, (c) : 90 °C.

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

sa faible teneur en fer (chapitre II). L'augmentation des densités de courant anodiques observée pour la BDP à des potentiels supérieurs à $-0,4 V/ESS$ suggère en revanche que sa passivation est de moins bonne qualité que celle du matériau de cœur qui n'a pas été affecté par la diffusion du silicium. L'étude détaillée de la microstructure de la BDP, présentée dans le chapitre IV, a montré que la diffusion du silicium induisait la formation de nombreux nodules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ dans cette région. Le chapitre précédent a mis en évidence le fait que des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ peuvent avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. Si la configuration (taille, répartition et densité des particules) n'est pas la même dans le placage résiduel et dans la BDP, une réactivité du même type est cependant envisageable. L'étude métallographique (chapitre IV) a montré que la fraction volumique de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ formée dans la BDP à la suite du brasage représente un pourcentage inférieur à 25 % du volume des précipités et que la fraction surfacique de précipités dans les plans parallèles au plan de laminage dans la BDP est de l'ordre de 2 %. En considérant les densités de courant anodiques caractéristiques de l'oxydation des particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ (figure V.7), comprises entre 10^{-4} et $10^{-2} A.cm^{-2}$, il apparaît qu'une fraction surfacique de l'ordre de 0,5 % des particules nouvellement précipitées dans la BDP apporte une contribution anodique inférieure à la densité de courant de passivation de la BDP sur la majeure partie de la plage anodique. Cette contribution n'apparaît finalement sur les courbes de polarisation que pour des potentiels supérieurs à $-0,4 V/ESS$.

Concernant les courbes cathodiques, les densités de courant mesurées pour la BDP sont inférieures à celles mesurées pour les deux autres couches. Les densités de courant cathodiques sont en effet comprises entre 10^{-5} et $10^{-4} A.cm^{-2}$ pour le matériau de cœur et le placage résiduel tandis qu'elles sont comprises entre 10^{-6} et $10^{-5} A.cm^{-2}$ pour la BDP.

En ce qui concerne les potentiels de corrosion, les trois couches se classent dans le même ordre aux trois températures considérées : $E_{corr}(BDP) < E_{corr}(\text{matériau de cœur}) < E_{corr}(\text{placage résiduel})$. Il est important de noter que le potentiel de corrosion du placage résiduel est le plus élevé dans les trois conditions expérimentales envisagées.

L'influence de l'addition d'éthylène glycol a été étudiée avec trois teneurs différentes en éthylène glycol 30, 60 et 80 %. La figure VI.4 présente les courbes de polarisation obtenues à $90^\circ C$ dans ces différents mélanges eau-éthylène glycol contenant 0,1 M de sulfate de sodium.

Dans le domaine cathodique, des différences de comportement sont à nouveau observées d'un matériau à l'autre dans chacune des conditions expérimentales envisagées. Les densités de courant cathodiques sont cependant toujours comprises entre 10^{-5} et $10^{-4} A.cm^{-2}$ pour les neuf expériences réalisées.

Au niveau de la partie anodique, la transition de l'état de passivation défectueuse à l'état de passivation pour le placage résiduel, décrite dans le chapitre V, est bien observée avec l'augmentation de la teneur en éthylène glycol. Les courbes obtenues pour la BDP tendent également vers

VI.1. Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé

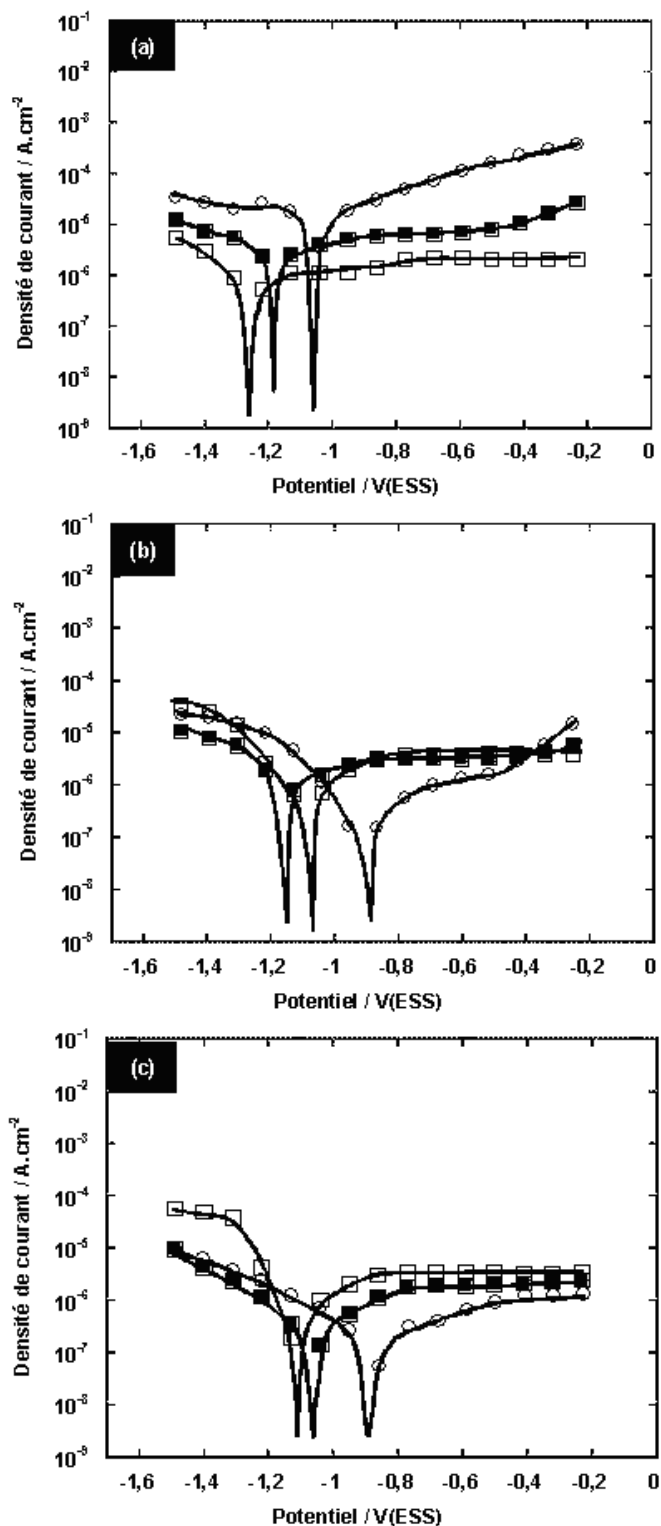


Figure VI.4 : Courbes de polarisation obtenues à 90 °C pour : (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur dans différents mélanges eau-éthylène glycol (EG) contenant 0,1 M de sulfate de sodium (a) : 30 % EG, (b) : 60 % EG, (c) : 80 % EG.

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

une passivation complète puisque la remontée des densités de courant observée pour des potentiels supérieurs à $-0,4 V/ESS$ dans l'eau ne se produit plus dans les mélanges contenant 60 et 80 % d'éthylène glycol. En ce qui concerne le matériau de coeur, quelle que soit la teneur en éthylène glycol, la partie anodique des courbes présente toujours le même palier de passivation à $90\text{ }^{\circ}C$ avec une densité de courant de l'ordre de $3.10^{-6} A.cm^{-2}$.

La comparaison des potentiels de corrosion révèle à nouveau que le placage résiduel présente le potentiel de corrosion le plus élevé des trois couches dans les différentes conditions envisagées.

VI.1.2 Courbes de polarisation en milieu $0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl$

La figure VI.5 présente les courbes de polarisation obtenues dans l'eau contenant $0,1 M$ de sulfate de sodium et $0,01 M$ de chlorure de sodium à différentes températures ($10, 50$ et $90\text{ }^{\circ}C$).

L'addition de $0,01 M$ de chlorure de sodium ne modifie pas de façon significative les densités de courant cathodiques comparées à celles mesurées en solution aqueuse contenant seulement $0,1 M$ de sulfate de sodium. Les densités de courant cathodiques mesurées sur la BDP sont toujours plutôt inférieures aux autres mais l'écart est moins significatif qu'en milieu sulfate sans ion chlorure.

En ce qui concerne les parties anodiques des courbes, deux domaines de potentiels sont distingués pour chacun des matériaux.

Pour le placage résiduel, le premier domaine est situé entre le potentiel de corrosion et $-0,95 V/ESS$ et le second à des potentiels supérieurs à $-0,95 V/ESS$. L'allure des courbes sur le premier domaine est caractéristique de la passivation défectueuse du placage résiduel. Sur la seconde plage de potentiels, une augmentation brutale et importante des densités de courant est observée. Ce comportement électrochimique est caractéristique de la corrosion par piqûres. Comme cela a été décrit dans le chapitre V, il arrive parfois que le potentiel de corrosion soit confondu avec le potentiel de piqûres, comme dans l'eau à $10\text{ }^{\circ}C$: ceci indique que le placage résiduel subit de la corrosion par piqûres au potentiel de corrosion.

Le même type de découpage caractérise le comportement électrochimique de la BDP en milieu $0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl$ à la différence près que le potentiel délimitant les deux domaines est plus élevé avec une valeur comprise entre $-0,8$ et $-0,6 V/ESS$ suivant les conditions expérimentales. Sur le premier domaine, le palier de passivation de la BDP est assez bien défini avec des densités de courant de l'ordre de $10^{-5} A.cm^{-2}$. L'augmentation des densités de courant pour des potentiels supérieurs au potentiel délimitant les deux domaines est moins brutale et moins importante que pour le placage résiduel. Ce résultat et le déplacement du potentiel de piqûres vers des valeurs plus élevées par rapport au placage résiduel suggèrent que la sensibilité à la corrosion par piqûres de la BDP est moins importante que celle du placage résiduel.

La description des courbes anodiques obtenues pour la BDP est directement transposable à la

VI.1. Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé

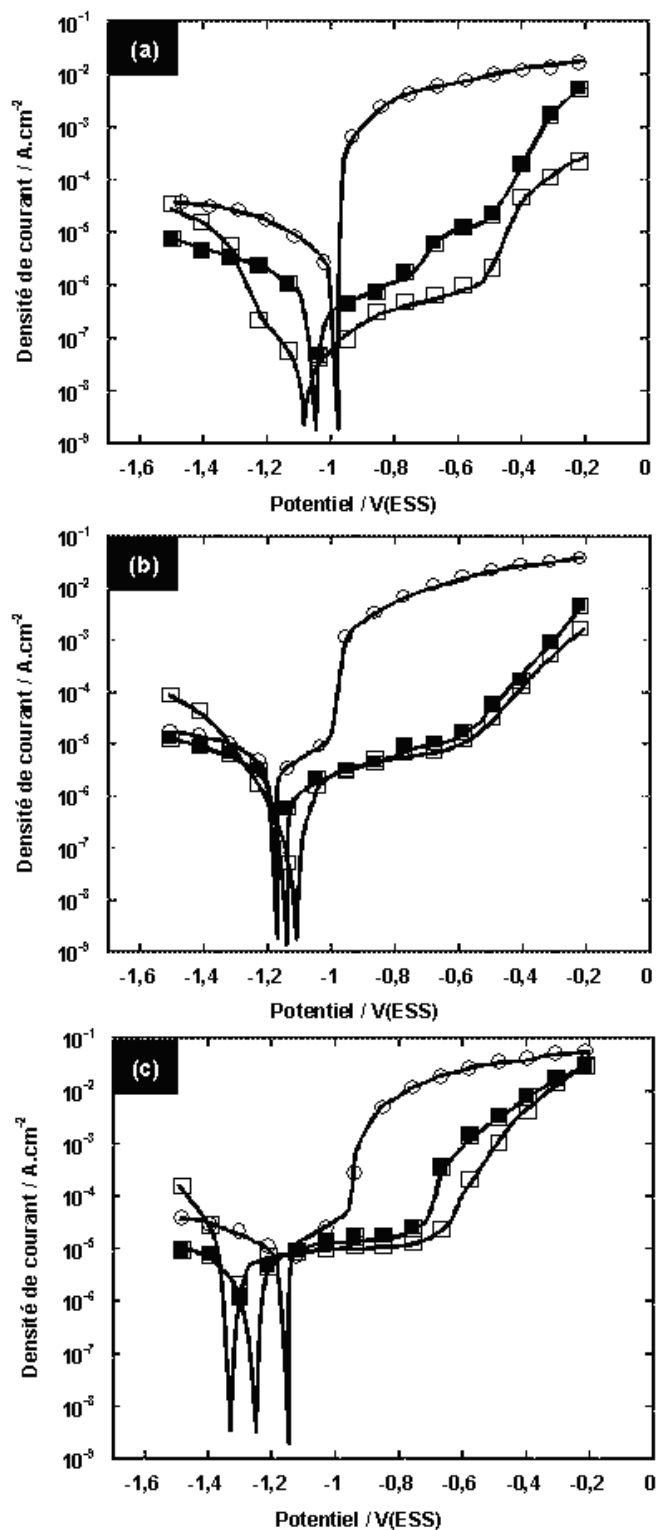


Figure VI.5 : Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 0,01 M de chlorure de sodium pour (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur à différentes températures (a) : 10 °C, (b) : 50 °C, (c) : 90 °C.

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

description des courbes anodiques du matériau de cœur qui n'a pas été affecté par la diffusion du silicium. Le potentiel de piqûre est également compris entre -0,8 and -0,6 V/ESS et sa sensibilité à la corrosion par piqûres inférieure à celle du placage résiduel.

La comparaison des valeurs de potentiel de corrosion lues sur les courbes en milieu 0,1 $M Na_2SO_4$ avec et sans ions chlorures montre un décalage en direction des potentiels cathodiques avec l'addition des ions chlorures. Le potentiel de corrosion du placage résiduel est une nouvelle fois le plus élevé dans deux conditions expérimentales (10 et 90 °C) en présence d'ions chlorures. Les mesures réalisées à 50 °C constituent un cas particulier où le potentiel de corrosion du placage résiduel est le plus bas des trois couches. Les valeurs obtenues pour chacune des trois couches sont cependant très proches les unes des autres à cette température.

La figure VI.6 montre l'effet de l'addition des ions chlorures dans différents mélanges eau-éthylène glycol à 90 °C.

Il apparaît que les courbes cathodiques des trois couches constituant le matériau brasé sont beaucoup plus proches les unes des autres dans ces expériences que dans les précédentes. Aucune explication claire concernant cette similitude dans les comportements cathodiques en présence d'éthylène glycol et d'ions chlorures n'est proposée.

En ce qui concerne les parties anodiques des courbes, deux domaines de potentiels sont à nouveau distingués pour chacune des couches constituant le matériau brasé. Pour le placage résiduel, le potentiel délimitant les deux domaines est toujours fixé à -0,95 V/ESS . L'allure des courbes sur le premier domaine est caractéristique de la passivation défectueuse. Lorsque la quantité d'éthylène glycol augmente et que la transition passivation défectueuse-passivation est supposée se produire, le potentiel de corrosion se retrouve confondu avec le potentiel de piqûres. Ce cas de figure a été évoqué dans le chapitre précédent consacré à la corrosion du placage résiduel mais n'a pas été approfondi. En ce qui concerne la seconde plage de potentiels, l'augmentation des densités de courant associée à la corrosion par piqûres est toujours brutale. Il apparaît néanmoins que les densités de courant anodiques mesurées pour des potentiels supérieurs à -0,95 V/ESS décroissent légèrement avec l'augmentation de la teneur en éthylène glycol.

La similitude des courbes obtenues pour la BDP et le matériau de cœur permet de regrouper leur description dans cette section. Le potentiel de piqûres est toujours compris entre -0,8 et -0,6 V/ESS . Sa valeur augmente avec l'augmentation de la teneur en éthylène glycol. Les densités de courant associées à la piqûration de la BDP et du matériau de cœur diminuent également de manière significative avec l'enrichissement en éthylène glycol. Ces résultats tendraient donc à montrer l'effet bénéfique de l'addition d'éthylène glycol sur la résistance à la corrosion par piqûres de ces deux couches.

De la même façon que dans l'eau, les potentiels de corrosion lus sur les courbes en milieu 0,1 $M Na_2SO_4 + 0,01 M NaCl$ présentent des valeurs inférieures à celles relevées dans les mélanges

VI.1. Caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches du matériau brasé

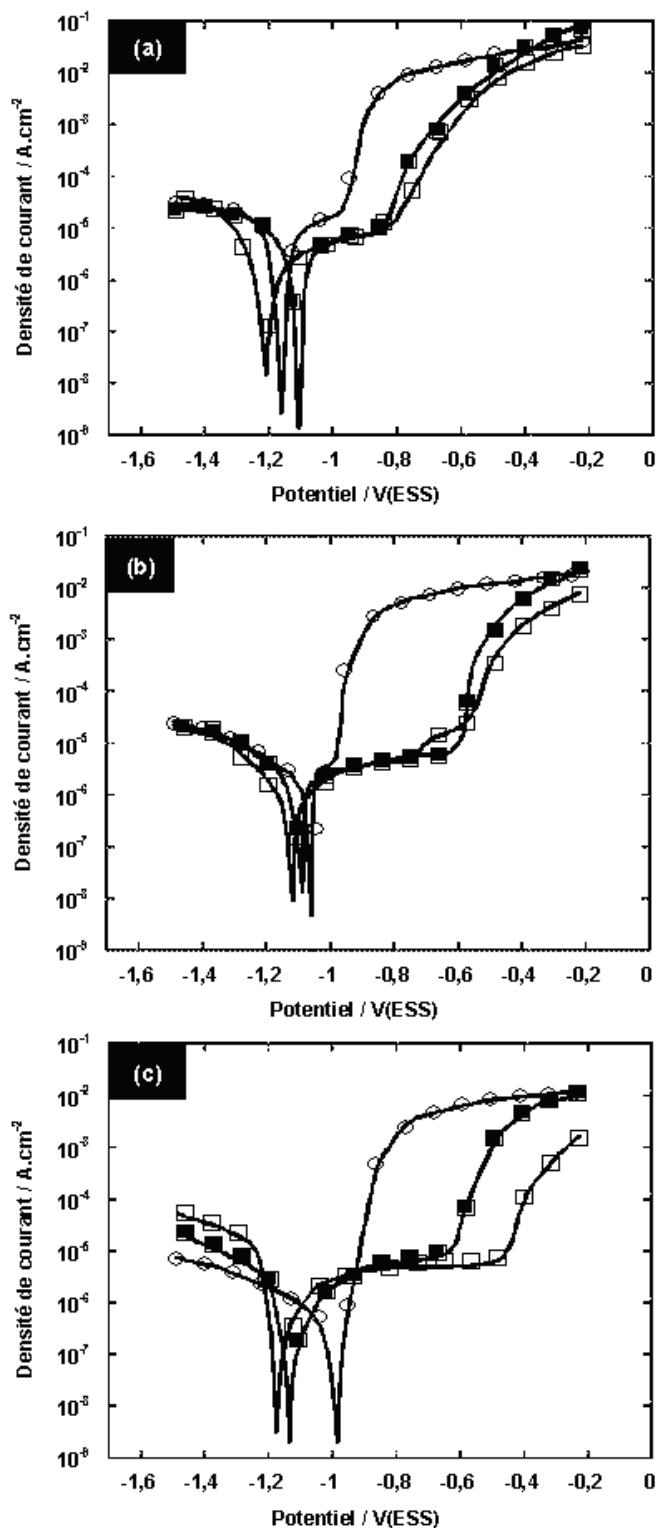


Figure VI.6 : Courbes de polarisation obtenues à 90 °C pour : (○) : le placage résiduel, (■) : la BDP et (□) : le matériau de cœur dans différents mélanges eau-éthylène glycol (EG) contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 0,01 M de chlorure de sodium (a) : 30 % EG, (b) : 60 % EG, (c) : 80 % EG.

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

eau-éthylène glycol sans ions chlorures. Le potentiel de corrosion du placage résiduel est une nouvelle fois le plus élevé dans deux cas : 60 et 80 % d'éthylène glycol.

VI.2 Discussion sur les mécanismes de propagation de la corrosion

Une représentation schématique de l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel au niveau des vallées intergranulaires, étape mise en évidence dans le chapitre V, est donnée sur la figure VI.7. Sur la base des courbes de polarisation présentées dans la section précédente, la discussion a pour objectif de proposer des mécanismes envisageables pour la propagation de la corrosion dans le matériau brasé.

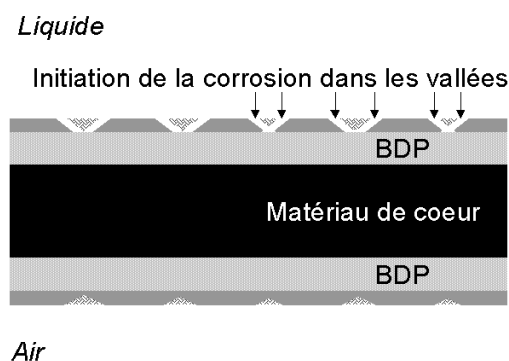


Figure VI.7 : Représentation schématique de l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel.

Les courbes de polarisation ont révélé une plus grande sensibilité à la corrosion du placage résiduel comparé à la BDP et au matériau de coeur. Dans de nombreuses conditions expérimentales, la passivation du placage résiduel est effectivement déficiente alors que les deux autres couches se passivent. Une première approche pour l'interprétation des résultats consiste donc à dire que la corrosion se propage de façon préférentielle dans la couche la plus réactive, en l'occurrence le placage résiduel. Le schéma présenté sur la figure VI.8 illustre ce mécanisme en montrant une attaque superficielle du matériau brasé.

La première voie d'interprétation envisagée dans le paragraphe précédent est basée sur la comparaison de la réactivité de chacune des couches prises indépendamment les unes des autres. Une seconde approche consiste à prendre en compte l'existence d'interactions entre les différentes couches. L'analyse des courbes dans chacune des conditions expérimentales envisagées a montré que le placage résiduel présente, dans la très grande majorité des cas, le potentiel de corrosion le plus élevé. Dans la mesure où une attaque de corrosion s'initie dans le placage résiduel, une seconde hypothèse pour la propagation de la corrosion consiste à envisager un couplage galvanique entre les différentes couches. Le placage résiduel étant le plus noble, il cesse de se consommer tandis que la BDP et le matériau de coeur se dissolvent anodiquement. La figure VI.9 illustre cette seconde

VI.3. Corrélation entre les mécanismes de propagation proposés et les faciès de corrosion générés en service

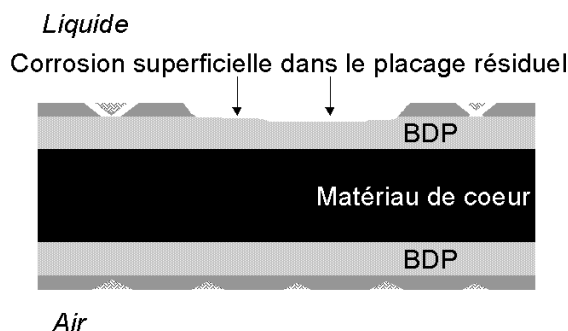


Figure VI.8 : Représentation schématique de la propagation superficielle de la corrosion envisagée dans la couche la plus réactive : le placage résiduel.

hypothèse en montrant une propagation dans les couches internes du matériau brasé menant à la formation d'une cavité.

Dans ce second cas de figure, les densités de courant de dissolution de la BDP et du matériau d'âme peuvent devenir très grandes étant donné la taille importante de la surface jouant le rôle de cathode comparée à la surface de l'anode. Ce type de configuration est également susceptible d'engendrer des modifications de composition locale du milieu en protons, en oxygène ou en ions chlorures qui ont pour conséquence d'augmenter la vitesse de corrosion. Les courbes de polarisation obtenues pour la majeure partie des conditions expérimentales envisagées montrent donc que si la corrosion s'initie dans le placage résiduel, seuls deux mécanismes de propagation de la corrosion sont envisageables.

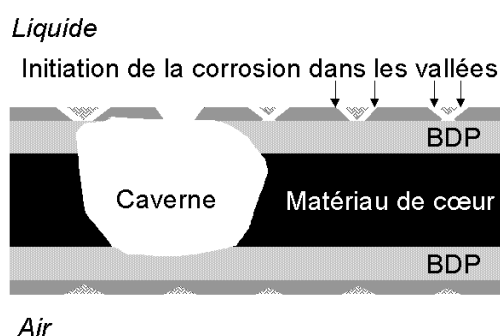


Figure VI.9 : Représentation schématique de la propagation caverneuse de la corrosion envisagée en tenant compte des interactions entre les différentes couches.

VI.3 Corrélation entre les mécanismes de propagation proposés et les faciès de corrosion générés en service

L'analyse de pièces défailtantes prélevées sur des véhicules en circulation a permis de mettre en relation les hypothèses de mécanismes proposées à partir de courbes de polarisation avec la

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

réalité.

La figure VI.10 présente quatre micrographies montrant des sections de tubes corrodés en service.

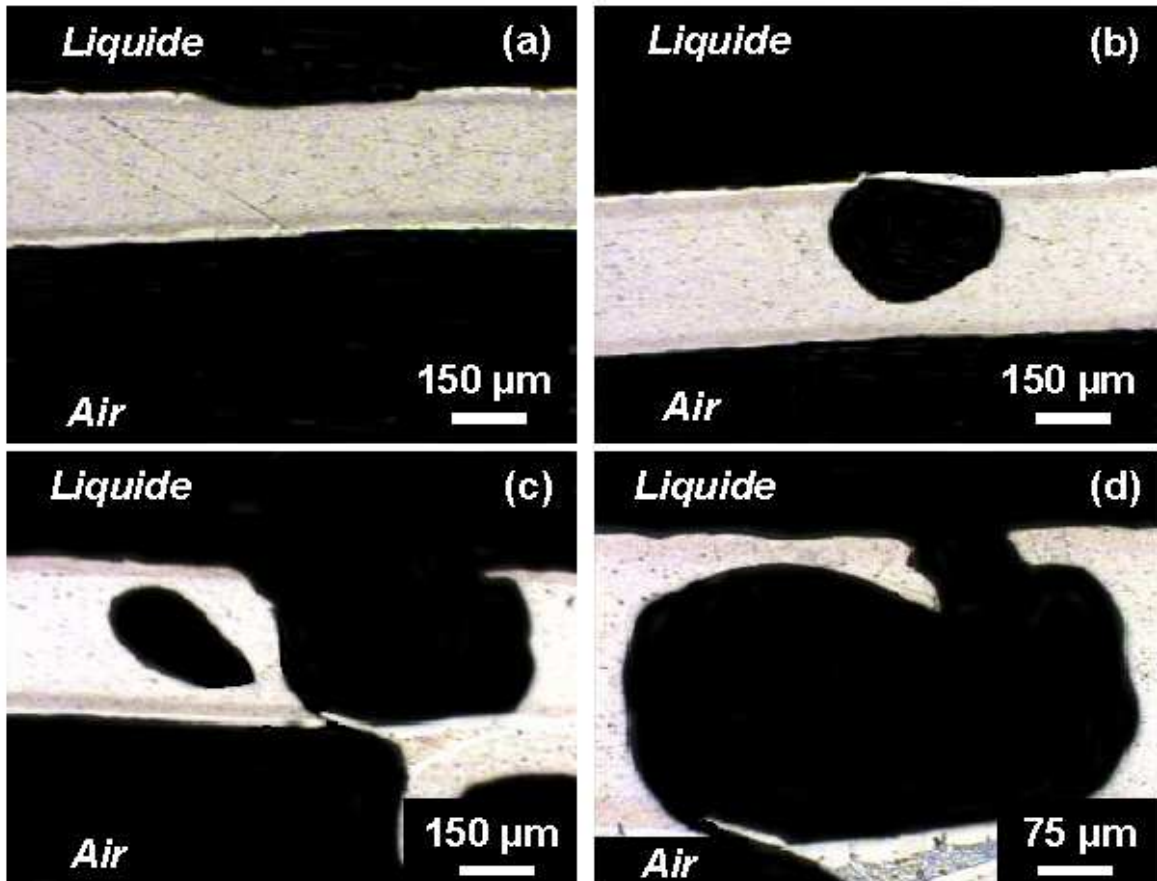


Figure VI.10 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant des sections de tubes brasés corrodés en service (60 s d'attaque métallographique au réactif de Keller) : (a) corrosion superficielle, (b), (c) et (d) corrosion caverneuse.

La figure VI.10 (a) présente un cas d'attaque rarement détectée puisqu'il ne correspond pas à une défaillance du tube. L'attaque de corrosion observée est en effet limitée au placage résiduel et à une partie de la BDP. Cette attaque de corrosion sélective dans la couche la plus réactive peut être reliée à la première hypothèse de mécanisme envisagée dans la couche la plus réactive.

Les micrographies présentées sur la figure VI.10 (b), (c) et (d) montrent en revanche des cas menant ou pouvant mener à une défaillance du tube brasé. Les attaques de corrosion se sont propagées dans l'épaisseur du tube et forment des cavités. Il est intéressant de noter que plusieurs ramifications dans l'épaisseur du matériau sont en général observables autour de l'attaque centrale comme cela est visible sur la figure VI.10 (c). La corrosion se propage préférentiellement dans le matériau de coeur mais aussi parfois dans la BDP (figure VI.10 (b)). Comme cela avait été

VI.4. Synthèse du chapitre VI

vu dans le préambule, les cavernes formées en service sont très régulières et très lisses. Il est envisageable d'associer ces faciès de corrosion au second type de mécanisme proposé qui met en jeu un couplage galvanique entre les différentes couches du matériau brasé. Si l'initiation de la corrosion dans le placage résiduel a été reliée à une réactivité locale, principalement au niveau des vallées intergranulaires où sont concentrées les précipités de phase $\alpha\text{-Al}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Si}$, il est probable que la propagation de la corrosion menant à la défaillance en milieu neutre mette en jeu un couplage galvanique entre les différentes couches du tube.

VI.4 Synthèse du chapitre VI

La propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau brasé a été étudiée sur la base d'une caractérisation électrochimique utilisant les courbes de polarisation. Comme dans le chapitre précédent, les mesures ont été réalisées dans des milieux neutres présentant différents teneurs en éthylène glycol et à différentes températures. L'interprétation des résultats a permis d'envisager deux types de propagation de la corrosion : un premier mécanisme qui mène à une corrosion superficielle du placage résiduel et un second qui induit la formation de cavités dans les couches internes du matériau brasé (BDP et matériau de cœur). Ces deux types de mécanismes sont apparus envisageables dans la grande majorité des cas où la corrosion s'initie dans le placage résiduel. Il est intéressant de souligner que l'étape d'initiation de la corrosion est prépondérante puisque la corrosion se propage ensuite de façon superficielle ou caverneuse dans l'ensemble des conditions expérimentales où l'initiation a lieu. Il n'est cependant pas possible de savoir si l'addition de certaines espèces ou la variation de certains paramètres favorise l'un des deux mécanismes plus que l'autre. Le parallèle réalisé avec les analyses de pièces défaillantes en service a permis de confirmer que les deux types de propagation se produisent. Les faciès de corrosion très réguliers et très lisses observés au niveau des cavités constituent la signature des défaillances. L'enjeu pour la suite du travail sera de pouvoir reproduire de tels faciès de corrosion au cours d'un test de corrosion accélérée. Le chapitre suivant s'attache pour le moment à discriminer les paramètres du milieu et les conditions de fonctionnement qui sont susceptibles d'accélérer la corrosion sans modifier de façon trop significative les mécanismes mis en évidence pour l'initiation et la propagation de la corrosion.

VI. Propagation de la corrosion dans le matériau brasé

Chapitre VII

Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

Sommaire

VII.1	Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion	137
VII.1.1	Influence des ions sulfates	137
VII.1.2	Influence des ions chlorures	137
VII.1.3	Influence de [Fe]	140
VII.1.4	Influence de [Cu]	145
VII.1.5	Influence des produits de dégradation de l'éthylène glycol	149
VII.1.5.1	Influence du mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	150
VII.1.5.2	Influence de chacun des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	152
VII.1.6	Influence de la combinaison de plusieurs espèces	155
VII.1.6.1	Influence de [Fe] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	155
VII.1.6.2	Influence de [Cu] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol	156
VII.1.7	Discussion	159
VII.2	Influence du dépôt de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau brasé	161
VII.3	Influence de la vitesse de circulation du fluide	163
VII.4	Synthèse du chapitre VII	164

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre II a montré que de nombreux paramètres sont susceptibles d'affecter les mécanismes de corrosion dans une boucle de refroidissement automobile. Ce chapitre a pour but d'étudier l'effet de certains de ces paramètres sur la vitesse de corrosion du matériau brasé.

La composition chimique du milieu est un élément primordial à considérer dans cette démarche. Sur la base des analyses de liquides dégradés réalisées chez Valeo [Val05], une composition chimique moyenne d'antigel dégradé a été proposée. Cette composition est présentée dans le tableau VII.1. Etant donné les doutes formulés dans la synthèse bibliographique (chapitre II) concernant la forme du fer analysé dans les liquides de refroidissement dégradés, la convention d'écriture suivante est choisie pour le fer : [Fe]. Dans un souci d'homogénéité, la même écriture est adoptée pour le cuivre : [Cu].

Tableau VII.1 : Composition moyenne d'un antigel dégradé définie à partir des analyses de liquides de refroidissement dégradés en service [Val05].

Espèces	Teneurs
éthylène glycol	<20 % en masse
SO_4^{2-}	200 ppm
Cl^-	350 ppm
[Fe]	50 ppm
[Cu]	<10 ppm
glycolates	500 ppm
formiates	250 ppm
oxalates	50 ppm
acétates	100 ppm

Ce chapitre s'intéresse également à l'influence de la température ainsi qu'au rôle du dépôt de flux Nocolok[®] résiduel présent à la surface du matériau. Il aborde enfin la question liée à l'effet de la vitesse de circulation du fluide sur les mécanismes de corrosion.

Les deux chapitres précédents (chapitres V et VI) ont apporté des informations claires concernant l'effet de la température et de la teneur en éthylène glycol :

- Les courbes de polarisation ont mis en évidence une augmentation des densités de courant anodiques pour les trois couches constituant le matériau brasé lorsque la température augmente. Dans le cas du placage résiduel à l'état de passivation défectueuse, il s'agit d'une translation de la pente caractéristique de cette réactivité vers des densités de courant plus élevées. Concernant le matériau de coeur, la BDP ou le placage résiduel dans un état passif (milieux riches en éthylène glycol), l'augmentation de la température induit une hausse du palier de passivation. Ces mesures électrochimiques ont donc montré que l'augmentation de la température accélère la corrosion du matériau brasé. Dans la mesure où les attaques de corrosion mises en jeu sont liées à des phénomènes locaux et que les mesures électro-

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

chimiques constituent une réponse globale, il est délicat de quantifier l'accélération de la vitesse de corrosion à partir de l'augmentation des densités de courant globales.

- Les courbes de polarisation ont également montré que l'augmentation de la teneur en éthylène glycol dans les mélanges eau-éthylène glycol modifie la réactivité du placage résiduel et tend à le passiver. Il est aussi apparu que l'addition d'éthylène glycol améliore la passivation du matériau de cœur et de la BDP. L'éthylène glycol a donc un rôle plutôt passivant sur les alliages d'aluminium étudiés et diminue la vitesse de corrosion. Ce résultat est similaire à celui qu'avaient obtenu Song et StJohn [Son04] pour le magnésium et Abd-El-Nabey et coll. [Abd83, Abd84] pour les aciers inoxydables. Les mesures de concentration en oxygène dissous et les calculs d'évaluation des densités de courant limites de réduction de l'oxygène (chapitre III), ont montré que les milieux eau-éthylène glycol riches en éthylène glycol s'oxygènent et deviennent nettement moins visqueux lorsque la température dépasse 70 °C. Le produit $i_{lim_{O_2}} \delta$ correspondant à la densité de courant limite de réduction de l'oxygène multipliée par l'épaisseur de la couche de diffusion tend alors vers les mêmes valeurs que dans l'eau lorsque l'éthylène glycol pur est chauffé à 90 °C. Ce résultat ne se traduit finalement pas par une forte corrosivité des milieux riches en éthylène glycol à 90 °C. La variation de l'inconnue δ n'est sans doute pas négligeable en passant d'un milieu riche en eau à un milieu riche en éthylène glycol. Comme l'avaient envisagé Song et StJohn [Son04] et Abd-El-Nabey et coll. [Abd83, Abd84], c'est probablement une question d'accessibilité des espèces corrosives à la surface ou une limitation de la diffusion des produits de corrosion du métal vers le milieu qui est mise en jeu. La formation d'un film d'éthylène glycol à la surface des alliages d'aluminium dans les milieux riches en éthylène glycol pourrait effectivement créer un obstacle au transfert de matière et conférer des propriétés protectrices aux milieux riches en éthylène glycol.

Les conclusions de ces essais relatifs à l'influence de la température et de la teneur en éthylène glycol sont assez claires : un essai de corrosion qui se veut représentatif des conditions d'utilisations les plus nocives de l'échangeur doit être réalisé à une température élevée et avec une teneur en éthylène glycol faible.

Le tracé des courbes de polarisation s'est avéré délicat en présence de certaines des espèces ioniques présentes en faible quantité dans les antigels dégradés, en particulier les ions carboxylates. Leur influence sur la corrosion a finalement été étudiée par l'intermédiaire de mesures de variations de masse d'échantillons d'aluminium pur et de matériau brasé. L'effet des ions chlorures, des produits de dégradation de l'éthylène glycol et de certains cations métalliques ont été étudiés. L'étude s'est également intéressée aux conséquences de la combinaison de certaines de ces espèces.

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

VII.1 Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

VII.1.1 Influence des ions sulfates

L'influence des ions sulfates sur la corrosion de l'aluminium et de ses alliages a été étudiée par de nombreux auteurs. Il apparaît que les ions sulfates ont un effet passivant sur l'aluminium pur [Mos87]. Lee et Pyun [Lee00] ont également montré que les ions sulfates retardent la rupture du film de passivité de l'aluminium pur en présence d'ions chlorures. Blanc et coll. [Bla97] ont néanmoins montré que les ions sulfates ont un effet néfaste sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium contenant des particules intermétalliques avec du cuivre. Ceci n'est pas le cas pour les alliages brasés étudiés. Les courbes de polarisation tracées en milieu sulfate pour les différentes couches du matériau étudié (chapitres V et VI) confirment d'ailleurs l'effet passivant des ions sulfates sur les alliages étudiés. Il faut rappeler que c'est pour cette raison que le sulfate de sodium a été choisi pour augmenter la conductivité des solutions dans l'étude consacrée à la réactivité du matériau brasé en milieu faiblement corrosif. Aucune expérience complémentaire n'est donc nécessaire concernant l'influence des ions sulfates. Leur présence en solution n'est pas un facteur accélérant de la corrosion pour les alliages des séries considérées.

VII.1.2 Influence des ions chlorures

A l'inverse, les ions chlorures sont connus pour avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de l'ensemble des alliages d'aluminium. Les courbes de polarisation ont montré que l'addition de 0,01 *M* d'ions chlorures (soit 354 *ppm* d'ions chlorures) aux solutions contenant 0,1 *M* de sulfate de sodium ne génère pas, dans la très grande majorité de cas, de corrosion par piqûres au potentiel de corrosion des différentes couches constituant le matériau brasé. Dans la mesure où l'addition de 354 *ppm* d'ions chlorures ne modifie pas de façon significative les mécanismes de corrosion mis en évidence pour le matériau brasé, les mesures de variations de masse permettent d'établir si les ions chlorures accélèrent de façon significative les processus de corrosion caractérisés précédemment et notamment l'étape d'initiation dans le placage résiduel. Il faut noter que les variations du pH au cours des expériences ont été minimales.

La figure VII.1 présente les suivis de variations de masse des échantillons d'aluminium pur et de matériau brasé au cours de 7 semaines d'immersion dans l'eau désionisée contenant ou non 354 *ppm* d'ions chlorures. Les pesées ont été réalisées sur des échantillons séchés, avant le décapage des produits de corrosion et après leur décapage. La figure VII.2 apporte un complément d'informations aux mesures de variations de masse en présentant des observations de la surface des échantillons avant l'immersion, après 4 semaines d'immersion dans l'eau et après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 *ppm* d'ions chlorures.

A titre de référence, l'influence des ions chlorures sur l'aluminium pur a été étudiée en premier

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

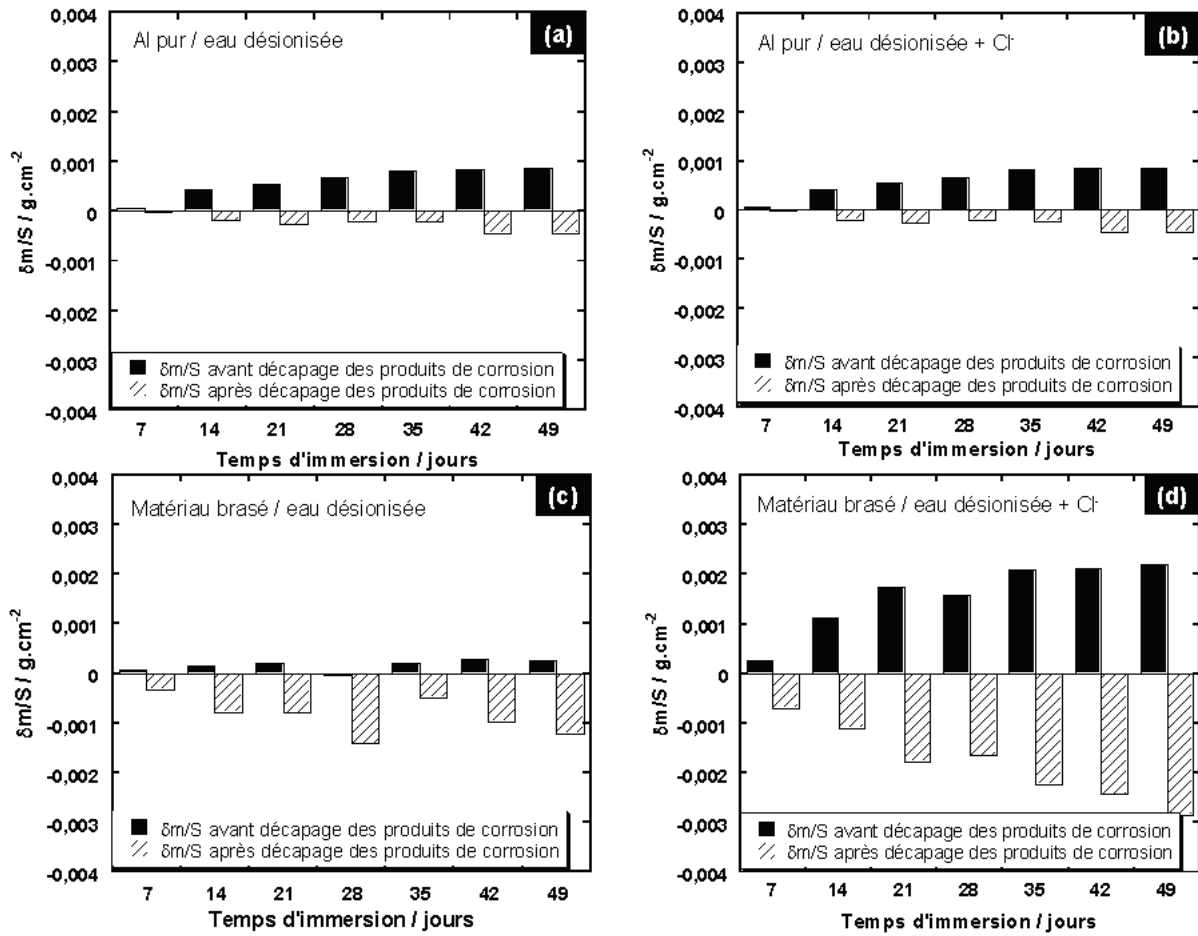


Figure VII.1 : Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) l'eau désionisée et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures.

lieu. Une prise de masse progressive est constatée sur les échantillons d'aluminium pur immergés dans l'eau désionisée qui n'ont pas été décapés (figure VII.1 (a)). Ce résultat est conforme à la croissance du film d'alumine prévue par le diagramme E-pH de Pourbaix [Pou63] de l'aluminium dans l'eau à pH neutre. Les observations corroborent ce résultat en montrant un changement d'apparence de la surface d'un aspect métallique à une couleur opaque parfaitement homogène (figure VII.2 (a) et (b)). A la suite du décapage, la perte de masse mesurée correspond à la disparition du film protecteur. En présence des ions chlorures, les variations de masse de l'aluminium pur sont tout à fait similaires à celles observées dans l'eau désionisée (figure VII.1 (b)). L'observation de la surface après 4 semaines d'immersion confirme (figure VII.2 (c)) effectivement la présence d'un film opaque du même type que celui observé dans l'eau désionisée. Il apparaît cependant que celui-ci présente quelques défauts probablement liés à des attaques dues à la présence des ions chlorures. Les résultats montrent cependant que l'addition des ions chlorures ne modifie pas de façon significative la cinétique de croissance du film de passivité.

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

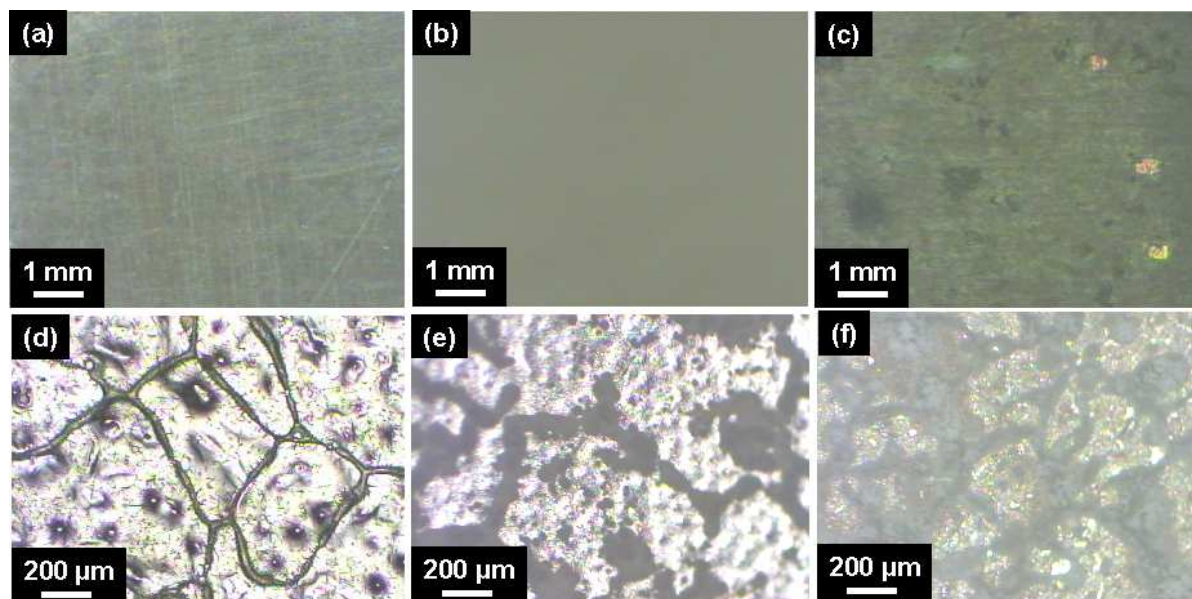


Figure VII.2 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non décapés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans l'eau désionisée et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures.

Le chapitre V a montré que le comportement en corrosion du placage résiduel était différent de celui de l'aluminium pur. Les mesures de variations de masse réalisées sur les échantillons de matériau brasé immergés dans l'eau désionisée (figure VII.1 (c)) révèlent des évolutions beaucoup plus irrégulières que pour l'aluminium pur. La comparaison des observations de surface avant et après 4 semaines d'immersion dans l'eau désionisée, présentée sur la figure VII.2 (d) et (e), montre que le placage résiduel ne s'est pas passivé au cours des 4 semaines d'immersion (absence de film opaque). En revanche, des attaques de corrosion localisée au niveau des vallées intergranulaires sont nettement visibles. Cette observation est conforme à ce qui a été démontré dans le chapitre V. Les variations de masse irrégulières et les observations montrent que la cinétique de corrosion localisée mise en jeu au niveau du placage résiduel est plus aléatoire que la croissance d'un film de passivité en milieu faiblement corrosif. En présence d'ions chlorures (figure VII.1 (d)), les variations de masse sont moins aléatoires avec des prises et des pertes de masse, respectivement pour les échantillons non décapés et décapés, qui croissent régulièrement au cours du temps. L'observation de la surface du matériau brasé immergé pendant 4 semaines dans l'eau contenant 354 ppm d'ions chlorures, présentée sur la figure VII.2 (f), révèle des attaques et des accumulations de produits de corrosion plus importantes que sur la surface de l'échantillon immergé dans l'eau désionisée (figure VII.2 (e)). Les mesures et les observations tendent donc à montrer que la corrosion localisée s'initie rapidement et sur de nombreux sites en présence des ions chlorures. En terme de conséquence, la consommation du matériau brasé est désormais croissante et régulière. Une cinétique de corrosion pourrait d'ailleurs être déterminée à partir des mesures réalisées. Il est également intéressant

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

de noter que si la vitesse de corrosion du placage résiduel est multipliée par 10 environ avec l'addition des ions chlorures, les vallées intergranulaires constituent toujours les sites préférentiels pour l'initiation de la corrosion.

L'addition des ions chlorures accélère donc la corrosion du placage résiduel. Les expériences ne permettent pas de se prononcer quant à leur effet sur la vitesse de propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau. Elles montrent cependant que l'utilisation des ions chlorures dans la solution qui sera utilisée pour le test de corrosion semble judicieuse ne serait-ce que du point de vue de l'étape d'initiation.

VII.1.3 Influence de [Fe]

D'un point de vue expérimental, cette étude s'est limitée à la préparation de trois solutions dans lesquelles ont été introduit 50 ppm de [Fe] respectivement par l'intermédiaire de $Fe(SO_4)$, $FeCl_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$. Dans le premier cas, le pH s'est stabilisé à 5,2 après l'introduction des sels tandis que dans les deux autres cas une chute du pH à une valeur comprise entre 2 et 3 a été constatée. Il est intéressant de rappeler que la diminution de pH à une valeur comprise entre 2 et 3 est le processus qui se produit lors de la préparation de la solution utilisée pour le test de corrosion OY évoqué dans le chapitre I.

Les diagrammes de prédominance des espèces solubles du fer (II) et du fer (III) en solution aqueuse à température ambiante ont été tracés à partir des données regroupées dans l'ouvrage de Chivot [Chi04]. La figure VII.3 présente ces diagrammes.

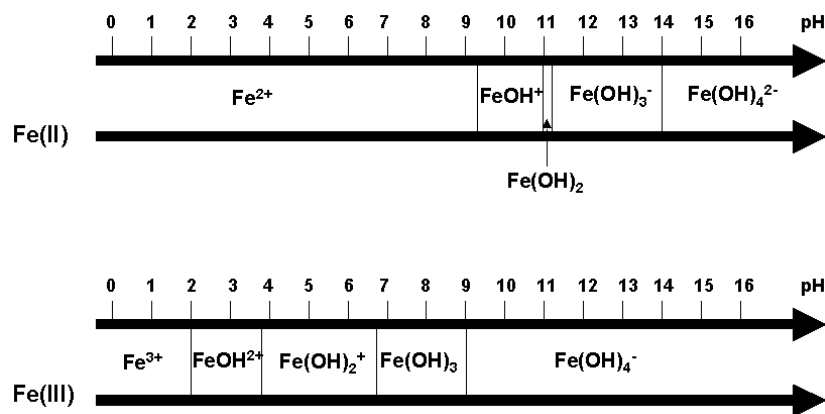
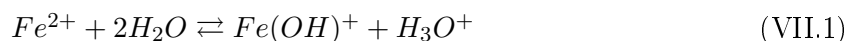


Figure VII.3 : Diagrammes de prédominance des espèces solubles du fer (II) et du fer (III) en solution aqueuse à 25 °C.

Le cas du fer (II) est considéré en premier lieu. Dans la mesure où le sulfate de fer (II) est soluble dans l'eau, le pH de la solution est fixé par l'équilibre acido-basique décrit par l'équation VII.1.

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion



En supposant que les teneurs en $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^-$ et $Fe(OH)_4^{2-}$ sont négligeables devant les teneurs en $Fe(OH)^+$ et en Fe^{2+} , la valeur du pH sera alors donnée par l'expression VII.2.

$$pH = pKa(Fe^{2+}/Fe(OH)^+) + \lg \frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}]} \quad (VII.2)$$

La teneur en $FeOH^+$ dans la solution est égale à la teneur en H_3O^+ en solution moins $10^{-5,6} \text{ mol.L}^{-1}$ qui correspondent à la teneur en H_3O^+ initiale dans l'eau désionisée (pH = 5,6). En remplaçant $FeOH^+$ dans l'équation VII.2, ceci donne une équation du second degré avec pour inconnues les teneurs en H_3O^+ et en Fe^{2+} (équation VII.3).

$$-10^{-pKa} - 10^{-5,6} \frac{[H_3O^+]}{[Fe^{2+}]} + \frac{[H_3O^+]^2}{[Fe^{2+}]} = 0 \quad (VII.3)$$

Le diagramme de prédominance du fer (II) présenté sur la figure VII.3 donne une valeur de pKa de 9,2 pour le couple $(Fe^{2+}/Fe(OH)^+)$. La figure VII.4 présente la courbe d'évolution du pH calculée en fonction de la teneur en fer (II) ajoutée dans l'eau désionisée.

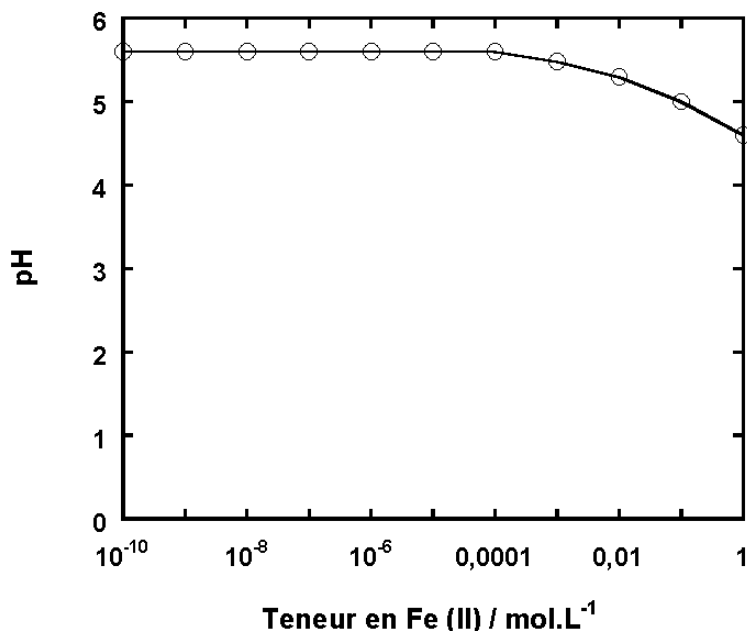


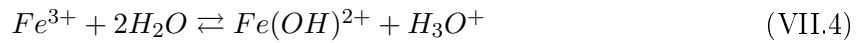
Figure VII.4 : Evolution du pH d'une solution aqueuse de fer (II) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.3.

L'addition de fer (II) n'affecte pas le pH pour des teneurs inférieures à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. L'introduction de 50 ppm de fer (II) correspond à une concentration molaire 9.10^{-4} . La valeur de 5,2

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

mesuré pour le pH de la solution de sulfate de fer (II) est donc assez proche de la valeur comprise entre 5,5 et 5,6 obtenue par le calcul. Les résultats montrent clairement que Fe^{2+} est l'espèce prédominante dans les conditions expérimentales envisagées mais son addition affecte peu le pH dans la limite de 50 ppm.

Le cas du fer (III) est abordé de la même façon que celui du fer (II). Dans la mesure où le sulfate de fer (III) et le chlorure de fer (III) sont deux sels solubles dans l'eau, le pH de la solution va être fixé par l'équilibre acido-basique décrit par l'équation VII.4.



Si les teneurs en $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_4^-$ sont négligeables devant celles en Fe^{3+} et en $FeOH^{2+}$, la valeur du pH sera alors donnée par l'expression VII.5.

$$pH = pKa(Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}) + \lg \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \quad (VII.5)$$

Le même type de manipulation que celle réalisée pour le fer (II) conduit à l'équation VII.6, dans laquelle H_3O^+ et Fe^{3+} sont les inconnues.

$$-10^{-pKa} - 10^{-5,6} \frac{[H_3O^+]}{[Fe^{3+}]} + \frac{[H_3O^+]^2}{[Fe^{3+}]} = 0 \quad (VII.6)$$

Le diagramme de prédominance du fer (III) présenté sur la figure VII.3 donne une valeur de pKa de 2,1 pour le couple $(Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+})$. La figure VII.5 présente la courbe d'évolution du pH calculée en fonction de la teneur en fer (III) ajoutée dans l'eau désionisée.

A l'inverse du fer (II), l'addition de fer(III) affecte la valeur du pH pour des concentrations très faibles, dès l'introduction de $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ de fer(III). L'introduction de 50 ppm de fer (III) correspond à une concentration molaire de 9.10^{-4} . Les valeurs de pH mesurées pour les solutions de sulfate et de chlorure de fer (III) entre 2 et 3 sont parfaitement en accord avec les résultats obtenus par le calcul. Pour une telle valeur de pH, le fer (III) est a priori présent sous deux formes : Fe^{3+} et $Fe(OH)^{2+}$. Les calculs confirment donc que l'addition de [Fe] sous forme de fer (III) est inacceptable dans la perspective du développement d'un test supposé être réalisé dans des conditions représentatives des conditions rencontrées en service (pH neutre).

Dans la mesure où le pH de la solution de fer (II) préparée correspond au domaine de passivation de l'aluminium, l'addition de [Fe] sous forme de fer (II) semble acceptable. Il apparaît cependant que quelques minutes après l'introduction du sulfate de fer (II), une phase rouge-brune se forme dans la solution et donne rapidement un dépôt de rouille au fond du bécher utilisé pour la préparation de la solution. Après quelques heures de décantation, la solution initialement vert pâle est devenue incolore et l'ensemble des phases de couleur rouille s'est déposé. Une solution

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

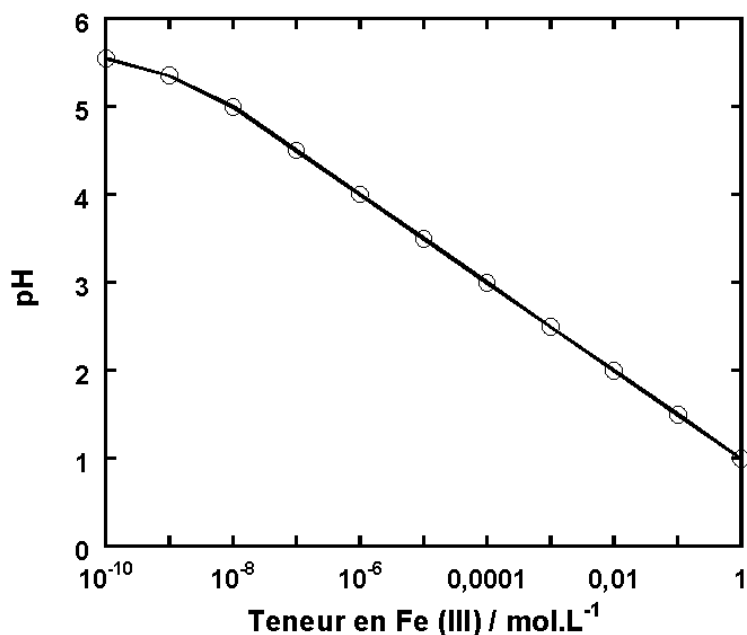


Figure VII.5 : Evolution du pH d'une solution aqueuse de fer (III) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.6.

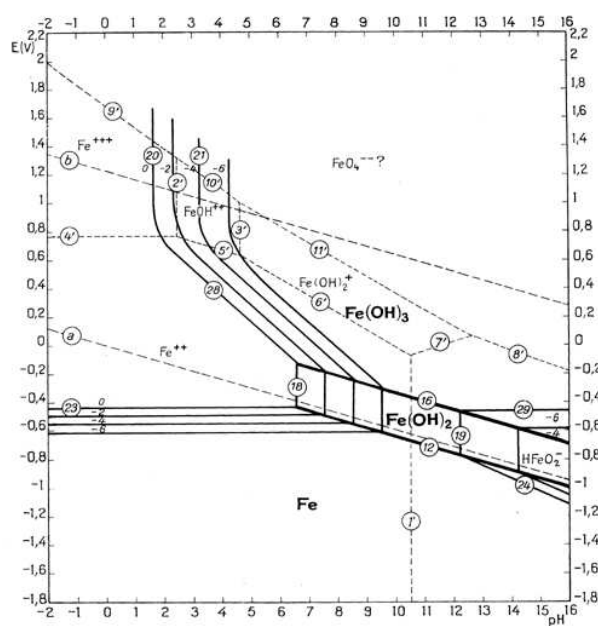
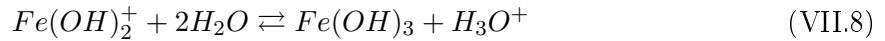
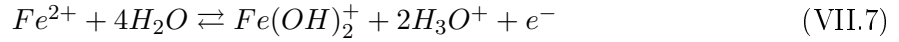


Figure VII.6 : Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25 °C proposé par Pourbaix [Pou63].

homogène de [Fe] de concentration 50 ppm n'est donc pas obtenue lorsque le fer est introduit sous forme de sulfate de fer (II). D'après le diagramme de Pourbaix [Pou63], présenté sur la figure VII.6, l'oxydation de Fe^{2+} en $Fe(OH)_2^+$ et sa précipitation sous forme $Fe(OH)_3$ sont susceptibles de se produire dans le domaine de stabilité de l'eau à un pH de 5,2. Les équilibres mis en jeu sont

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

décrits par les équations VII.7 et VII.8.



$Fe(OH)_3$ est un composé rouge-brun qui pourrait correspondre au dépôt de rouille obtenu lors de la préparation de la solution de fer (II). Une étude récente [Chi04] prenant en compte davantage d'espèces solides propose un diagramme E-pH du fer dans l'eau (figure VII.7) dans lequel $FeOOH$, sous forme de goethite et/ou de lépidocrocite, est l'espèce stable dans le domaine considéré. $FeOOH$ est connu pour être l'un des composants majoritaires de la rouille avec la magnétite [Chi04]. Sachant que la réaction permettant de passer de $Fe(OH)_3$ à $FeOOH$ est une simple déshydratation, il est délicat de savoir si c'est l'un ou l'autre de ces deux composés qui a été obtenu lors de la préparation de la solution à température ambiante. En tout état de cause, les très faibles solubilités de ces composés à un pH proche de 5 [Chi04] expliquent la transition observée d'une solution de couleur vert pâle à une solution incolore qui ne contient plus de fer.

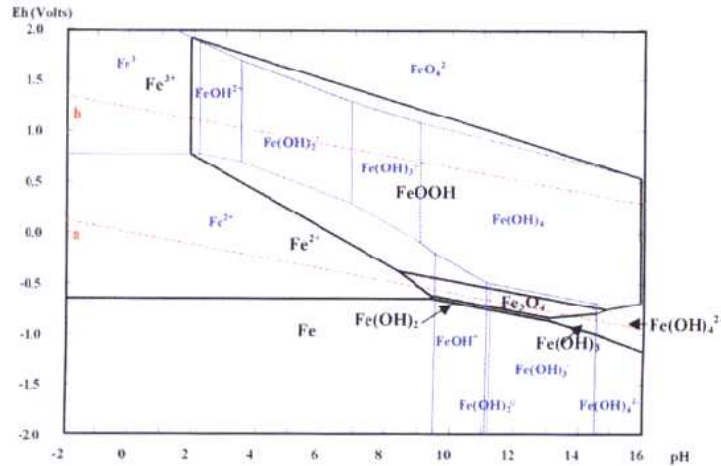


Figure VII.7 : Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25 °C proposé par Chivot [Chi04].

La mise en solution de 50 ppm de fer sous forme de sulfate de fer (II) conduit donc à l'obtention d'un mélange biphasé comprenant une solution aqueuse très pauvre en [Fe] et un dépôt solide de rouille. L'utilisation de ce mélange pour un test de corrosion ne présente donc aucun intérêt puisque la rouille se déposera dans les canalisations du banc de corrosion tandis que la solution qui circulera ne contiendra pas de [Fe]. Les résultats obtenus pour le fer (II) et le fer (III) remettent donc clairement en question les teneurs en fer mesurées dans les antigels dégradés : la valeur de 50 ppm semble élevée pour du fer en solution à pH neutre. Des effets complexants de certaines espèces

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

présentes dans les liquides de refroidissement n'étant pas à exclure, le cas du fer est reconsidéré dans une section suivante.

VII.1.4 Influence de [Cu]

Etant donné les résultats obtenus lors de la préparation des solutions de [Fe], une attention particulière a été portée à la préparation de la solution de [Cu]. 10 ppm de [Cu] ont été introduits dans l'eau désionisée par l'intermédiaire de $CuCl_2$. Le pH de la solution s'est stabilisé vers 5. Le pH est resté stable par la suite et aucune précipitation n'a été observée dans la solution préparée.

Le diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre (II) en solution aqueuse à température ambiante a été tracé en considérant un pKa de 7,3 pour le couple $(Cu^{2+}/Cu(OH)^+)$ [Lan72]. La figure VII.8 présente ce diagramme.

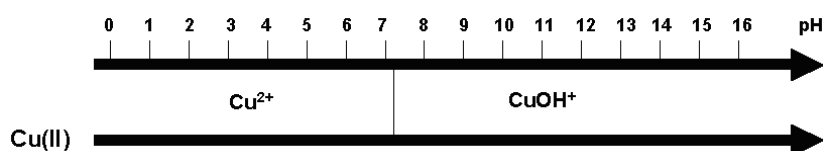
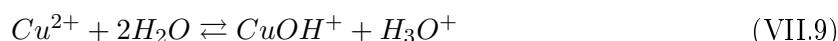


Figure VII.8 : Diagramme de prédominance des espèces solubles du cuivre (II) en solution aqueuse à 25 °C.

Dans la mesure où le chlorure de cuivre (II) est soluble dans l'eau, le pH de la solution est fixé par l'équilibre acido-basique décrit par l'équation VII.9.



La valeur du pH de la solution de cuivre (II) est alors donnée par l'expression VII.10.

$$pH = pKa(Cu^{2+}/Cu(OH)^+) + \lg \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}]} \quad (VII.10)$$

La teneur en $CuOH^+$ dans la solution est égale à la teneur en H_3O^+ en solution moins $10^{-5,6}$ M qui correspondent à la teneur en H_3O^+ initiale de l'eau désionisée (pH = 5,6). L'équation VII.11 est obtenue en remplaçant $CuOH^+$ dans l'équation VII.10.

$$-10^{-pKa} - 10^{-5,6} \frac{[H_3O^+]}{[Cu^{2+}]} + \frac{[H_3O^+]^2}{[Cu^{2+}]} = 0 \quad (VII.11)$$

Le pKa du couple $(Cu^{2+}/Cu(OH)^+)$ a été présenté au début de cette section comme étant égal à 7,3. La figure VII.9 présente la courbe d'évolution du pH calculée en fonction de la teneur en cuivre (II) ajoutée dans l'eau désionisée.

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

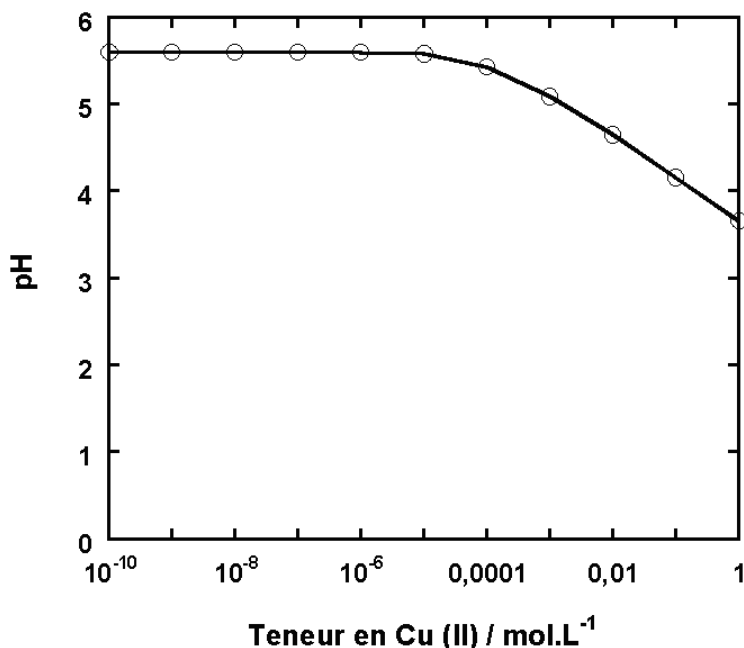


Figure VII.9 : Evolution du pH d'une solution aqueuse de cuivre (II) à 25 °C calculée à partir de l'équation VII.11.

L'addition de cuivre (II) n'affecte pas le pH lorsqu'il est ajouté dans des teneurs inférieures à $10^{-5} M$. En revanche et pour confirmer la mesure de pH réalisée dans la solution préparée, l'introduction de 10 ppm de cuivre (II), soit $1,4 \cdot 10^{-4} M$, abaisse le pH aux alentours de 5. Pour cette valeur de pH, l'espèce qui prédomine en solution est Cu^{2+} .

La solution de [Cu] étant stable et homogène avec un pH compris dans le domaine de passivité de l'aluminium, des expériences de variations de masse ont été réalisées en ajoutant 350 ppm d'ions chlorures pour évaluer l'influence de [Cu] en solution. Les ions chlorures ont été introduits dans le milieu de façon à comparer des évolutions de variations de masse au cours du temps qui n'aient pas un caractère aléatoire comme celles constatées sans ion chlorure (section VII.1.2). Il est intéressant de noter que la valeur du pH des solutions utilisées pour les immersions évolue peu au cours du temps.

La figure VII.10 présente les suivis de variations de masse des échantillons d'aluminium pur et de matériau brasé au cours de 7 semaines avec et sans 10 ppm de [Cu] en solution en présence des 354 ppm d'ions chlorures. Les mesures ont été réalisées avant et après décapage des produits de corrosion. La figure VII.11 apporte un complément d'informations aux mesures de variations de masse en présentant des observations de la surface des échantillons avant l'immersion, après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu].

Les variations de masse mesurées pour l'aluminium pur en présence de 10 ppm de [Cu] sont très similaires à celles mesurées sans [Cu] : une prise de masse progressive est observée sur la figure

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

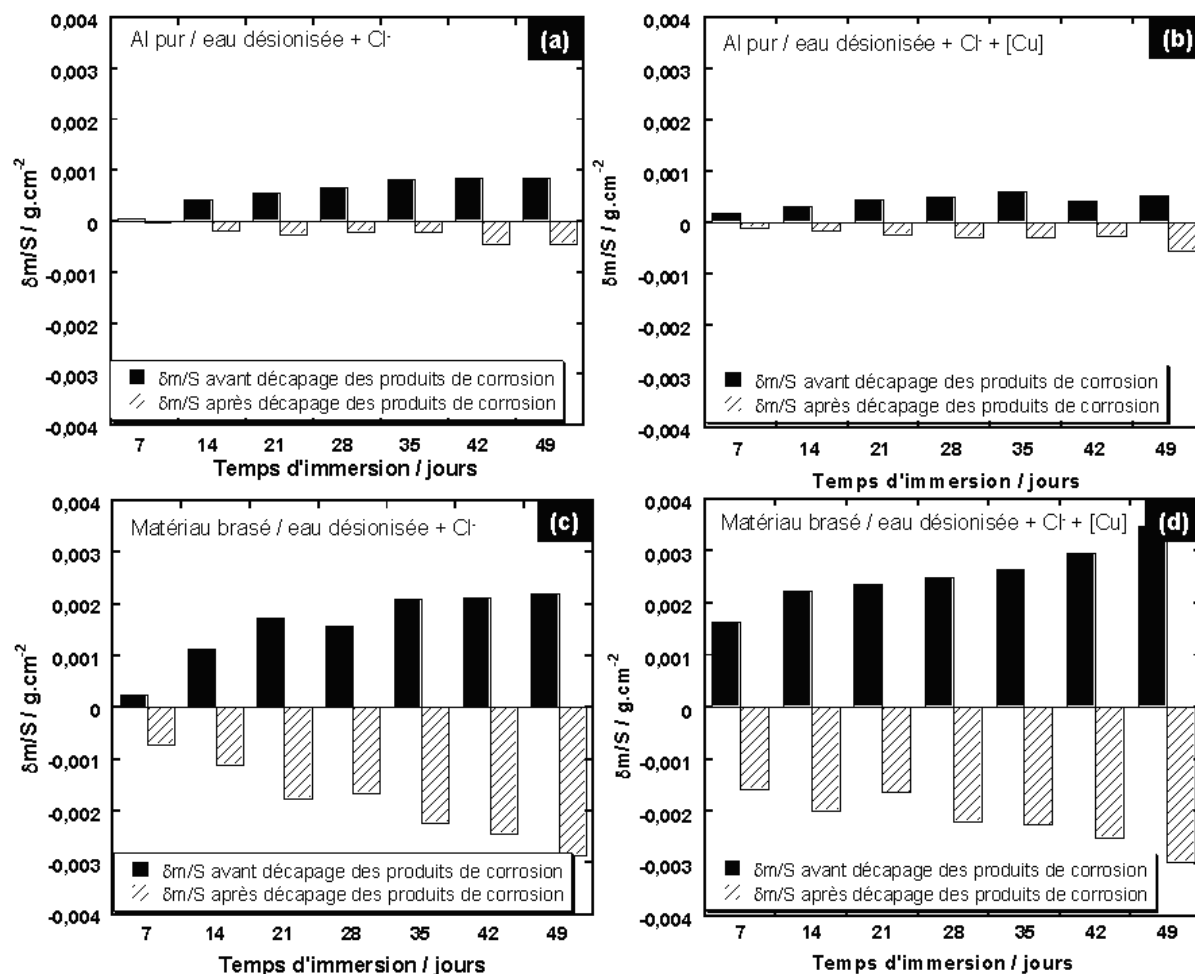


Figure VII.10 : Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu].

VII.10 (a) et (b) pour les échantillons non décapés tandis que la perte de masse décroît de façon toute aussi régulière pour les échantillons décapés. L'observation des échantillons d'aluminium pur après 4 semaines d'immersion dans la solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu], présentée sur la figure VII.11 (c) et (f), révèle un aspect similaire à celui de l'aluminium pur immergé dans une solution contenant des ions chlorures : le métal est en effet recouvert d'un film d'oxyde présentant quelques attaques dues à la présence des ions chlorures. Il faut cependant noter que des dépôts de couleur brune, qui n'avaient pas été constatés lors de l'expérience réalisée sans [Cu], sont observés sur certaines parties de la surface. Un exemple de ce dépôt est observable en haut à droite de la micrographie présentée sur la figure VII.11 (c). L'analyse de ces dépôts révèle la présence des éléments *Cu* et *O*. En considérant le diagramme E-pH du cuivre dans l'eau proposé par Pourbaix [Pou63] (figure VII.12), il apparaît que trois espèces solides sont susceptibles d'être présentes dans le domaine de stabilité de l'eau dans la gamme de pH étudiée : *Cu*, *Cu₂O*

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

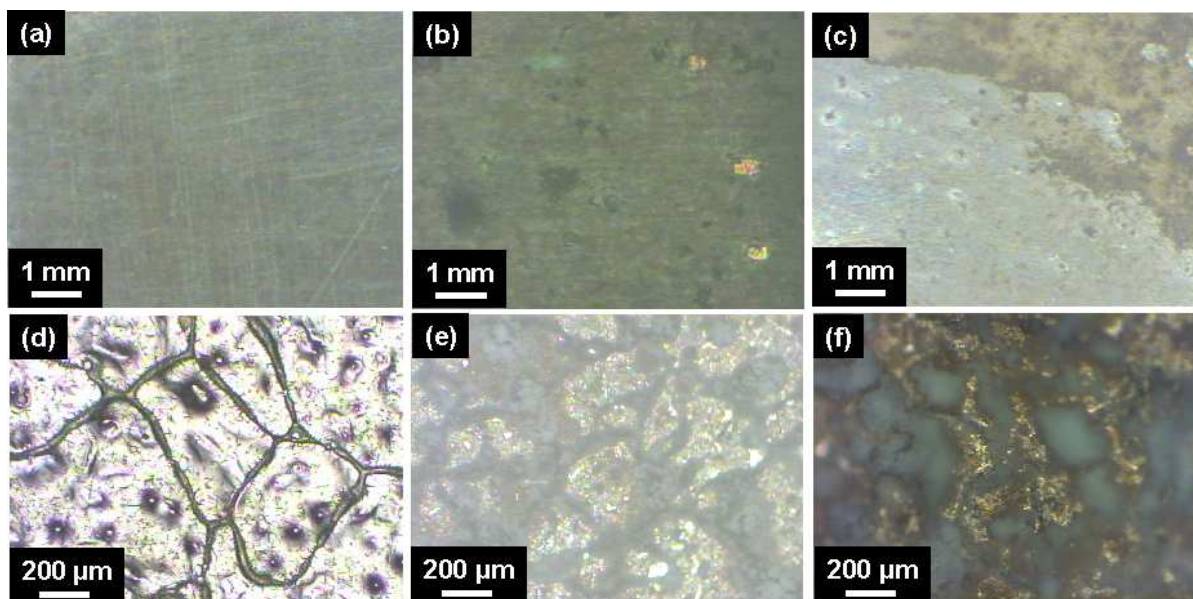


Figure VII.11 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non découpés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et 10 ppm de [Cu].

et $Cu(OH)_2$. $Cu(OH)_2$ est un composé bleu qui est au même degré d'oxydation que Cu^{2+} . Etant donné que cette phase ne précipite pas dans la solution préparée initialement et que sa couleur ne concorde pas avec les observations, il est peu probable que les dépôts soient constitués de $Cu(OH)_2$. En revanche, Cu et Cu_2O sont rouges. La présence de l'élément oxygène dans le dépôt suggère que c'est Cu_2O qui s'est formé. L'aspect du dépôt ne fait d'ailleurs pas penser à un dépôt métallique. Cu^{2+} aurait donc subi une réduction au contact de l'aluminium pendant que ce dernier s'oxydait. La faible influence de ce dépôt sur les variations de masse suggère que Cu_2O n'a pas une activité électrochimique très importante et qu'aucun couplage entre Cu_2O et l'aluminium ne se produit. Dans ce cas de figure, les variations de masse restent principalement contrôlées par la croissance du film de passivité. La résistance à la corrosion de l'aluminium pur n'est donc pas affectée de façon significative par la présence de 10 ppm de [Cu] dans le milieu.

L'influence de [Cu] en solution sur la résistance à la corrosion du matériau brasé est maintenant abordée dans ce paragraphe. La figure VII.10 (c) et (d) présente les évolutions des variations de masse pour les échantillons de matériau brasé. De la même façon que pour l'aluminium pur, il apparaît que l'addition de 10 ppm de [Cu] n'a pas modifié de façon significative les variations de masse des échantillons du matériau brasé. Les micrographies de la figure VII.11 (e) et (f) confirment effectivement que les attaques ont toujours lieu au niveau des vallées intergranulaires et que les produits de corrosion de l'aluminium s'accumulent autour de ces sites. Il est possible que des dépôts de couleur brune identiques à ceux observés sur l'aluminium pur soient présents

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

mais ils sont masqués par les produits de corrosion de l'aluminium et ne sont plus présents après le décapage.

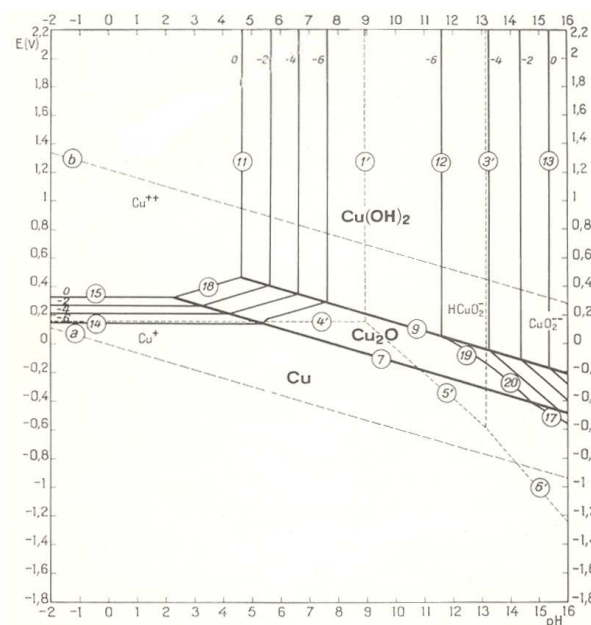


Figure VII.12 : Diagramme E-pH du cuivre dans l'eau à 25 °C proposé par Pourbaix [Pou63].

Les mesures et les observations montrent que l'ajout de 10 ppm de [Cu] en présence d'ions chlorures dans la solution destinée à être utilisée pour le test de corrosion affecte peu la vitesse de corrosion du matériau brasé. L'addition de [Cu] ne présente donc pas d'intérêt dans la perspective d'accélération des processus de corrosion.

VII.1.5 Influence des produits de dégradation de l'éthylène glycol

Le choix de travailler avec 354 ppm d'ions chlorures en solution a été conservé pour ces expériences. Les solutions contenant les produits de dégradation de l'éthylène glycol ont été préparées en introduisant les acides carboxyliques dans l'eau puis en neutralisant à un pH compris entre 6 et 7 au moyen d'une solution de soude de concentration 1 M. Des relevés réguliers de pH ont montré que ce dernier n'a pas connu d'évolutions importantes au cours des expériences. Les pKa des différents couples acide carboxylique/carboxylate considérés, présentés dans la synthèse bibliographique (chapitre II), montrent que les quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol sont sous forme de carboxylates dans ce domaine de pH.

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

VII.1.5.1 Influence du mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol

La figure VII.13 présente les suivis de variations de masse des échantillons d'aluminium pur et de matériau brasé au cours de 7 semaines en présence ou non des carboxylates. Les mesures ont été réalisées avant et après décapage des produits de corrosion. La figure VII.14 présente des micrographies de la surface des échantillons avant l'immersion, après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre carboxylates dans les concentrations indiquées dans le tableau VII.1.

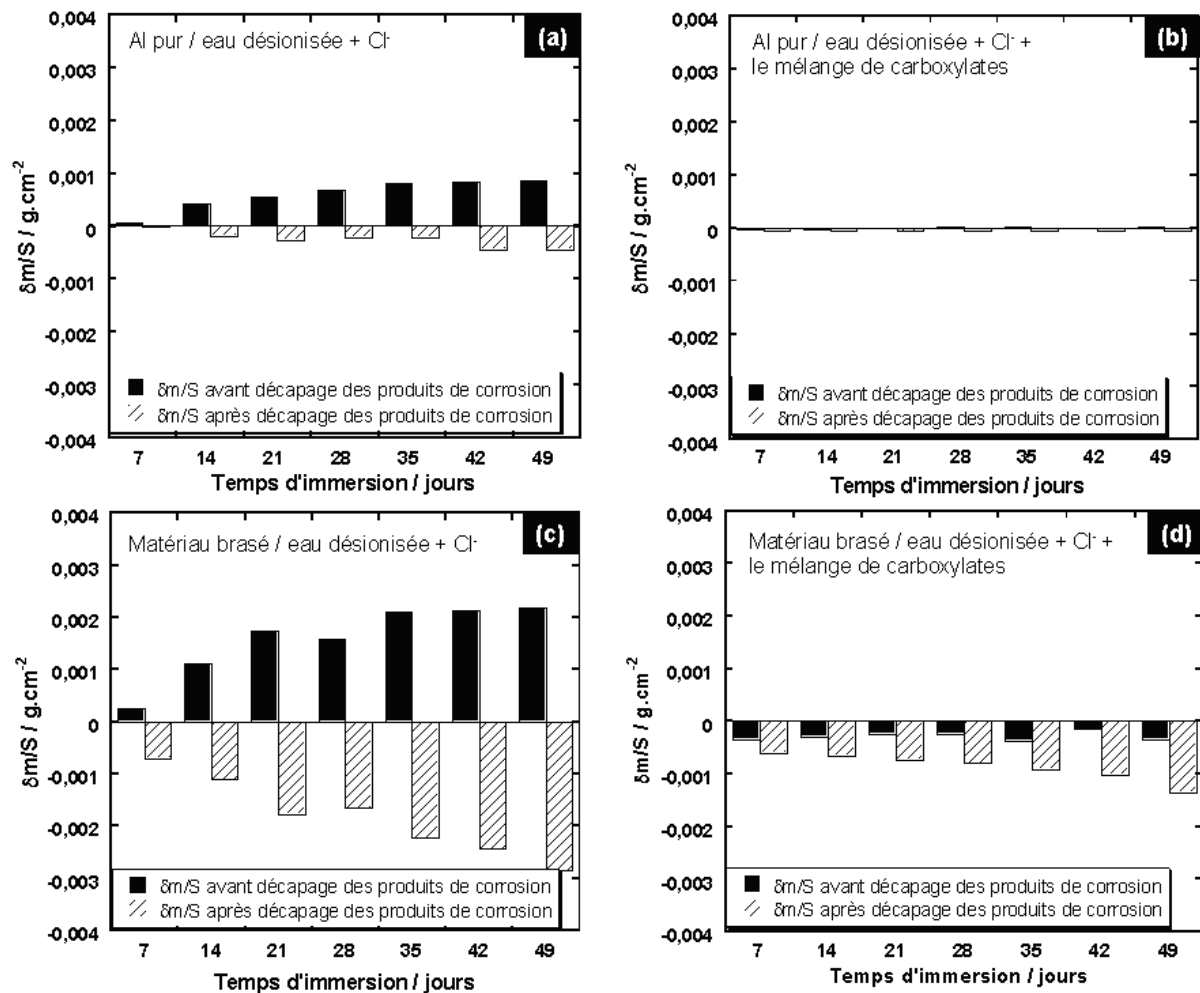


Figure VII.13 : Suivi des variations de masse de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans (a et c) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et dans (b et d) une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol.

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

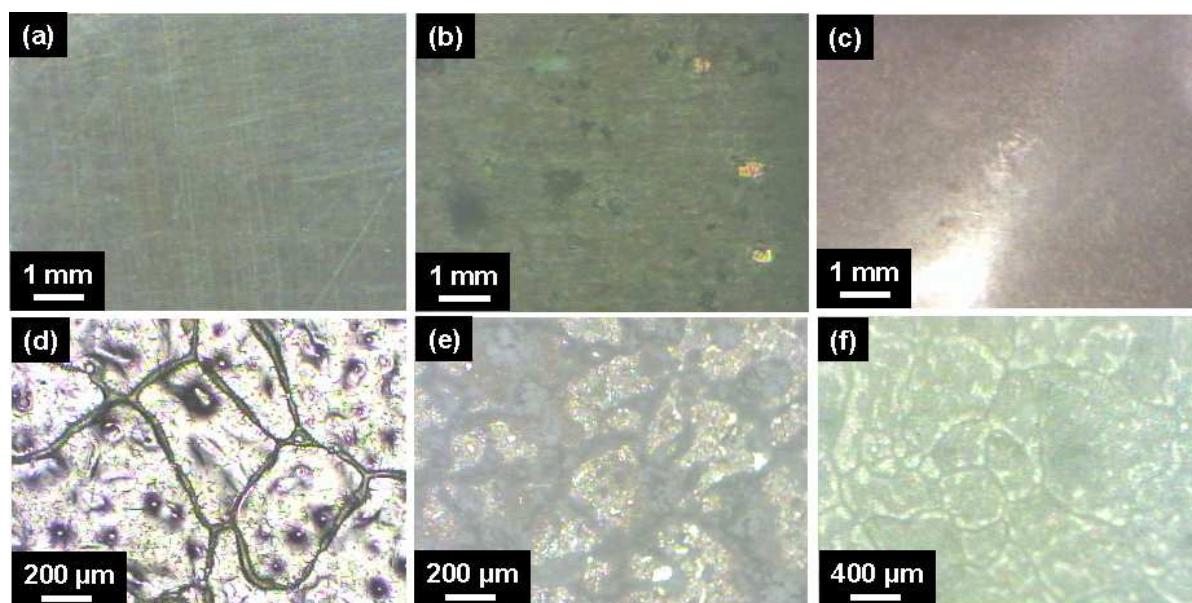


Figure VII.14 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons non découpés (a, b et c) d'aluminium pur et (d, e et f) du matériau brasé (a et d) avant immersion, (b et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et (c et f) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol.

L'addition du mélange de carboxylates dans la solution contenant 354 ppm d'ions chlorures affecte fortement les variations de masse de l'aluminium pur : contrairement à ce qui avait été observé sans les produits de dégradation de l'éthylène glycol, l'aluminium pur ne connaît quasiment pas de variation de masse au cours des 7 semaines d'immersion. L'observation des échantillons d'aluminium pur immergés durant 4 semaines dans la solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol, présentée sur la figure VII.14 (c), montre un éclat métallique similaire à celui de l'échantillon qui n'a pas été immergé. Il est intéressant de noter qu'aucune piqûre n'est observée sur cet échantillon. Les résultats obtenus montrent donc que le mélange de carboxylates limite la croissance du film d'alumine à la surface de l'aluminium pur. Les observations montrent aussi que ce mélange a un effet protecteur sur l'aluminium pur puisque la surface ne présente pas d'attaque de corrosion localisée. Il est envisageable qu'une mise en commun d'électrons ait lieu entre les produits de dégradation de l'éthylène glycol chargés négativement et le métal chargé positivement et mène à la formation d'un film organique protecteur à la surface de l'aluminium pur.

Concernant le matériau brasé, il apparaît également que l'addition des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol induit des variations de masse différentes de celles rencontrées en présence des ions chlorures uniquement. Le graphe de la figure VII.13 (d) montre que le matériau brasé ne connaît pas de prise de masse dans la solution puisque les mesures réalisées avant le décapage des produits de corrosion montrent une variation de masse négative. La figure VII.14

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

(f) présente une micrographie de l'échantillon immergé 4 semaines en présence du mélange de carboxylates qui confirme que très peu de produits de corrosion sont présents à la surface du matériau brasé. Ces résultats ne signifient cependant pas que l'échantillon ne se soit pas corrodé puisque les mesures de variation de masse réalisées après le décapage des produits de corrosion mettent en évidence une perte de masse. Cette perte de masse est cependant nettement inférieure à celle mesurée sans les produits de dégradation de l'éthylène glycol. Ceci montre que le mélange des quatre carboxylates a également un effet inhibiteur sur les processus de corrosion du matériau brasé. Etant donné les pertes de masse mesurées après décapage, il est probable que les sites réactifs que constituent les vallées intergranulaires ne soient pas complètement inhibés. La compréhension de ce défaut d'inhibition nécessiterait un approfondissement des mécanismes de protection mis en jeu qui n'a pas été mené dans cette étude. En ce qui concerne l'interprétation de la mesure de perte de masse avant le décapage des produits de corrosion, ce résultat suggère que le mélange des quatre carboxylates a induit une modification de la solubilité des hydroxydes d'aluminium dans le milieu et/ou une modification de leur adhérence à la surface du matériau.

Cette section a permis de montrer que l'utilisation conjointe des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol ensemble ne présente aucun intérêt dans la perspective du développement d'un test de corrosion, mais elle a aussi soulevé de nouvelles questions. Il s'agit en effet de déterminer si l'effet inhibiteur du mélange est le fait des quatre espèces ou seulement de certaines. De la même façon, les questions liées à la solubilité et/ou à l'adhérence des produits de corrosion devront être éclaircies. La section suivante présente donc une étude de l'influence de chacun des produits de dégradation de l'éthylène glycol sur la résistance à la corrosion du matériau brasé.

VII.1.5.2 Influence de chacun des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol

Les mesures de variations de masse réalisées sur le matériau brasé en présence de chacun des carboxylates au cours de 7 semaines sont présentées sur la figure VII.15. La figure VII.16 présente des micrographies de la surface du matériau brasé avant l'immersion et après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et le mélange de carboxylates et dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures et chacun des carboxylates dans les teneurs indiquées dans le tableau VII.1.

Les mesures de variations de masse mettent en évidence des comportements différents du matériau brasé en présence de chacun des carboxylates. En présence des ions glycolates, le graphe présenté sur la figure VII.15 (a) montre que le matériau brasé connaît une perte de masse avant le décapage des produits de corrosion et que sa perte de masse après décapage est du même ordre de grandeur que celle mesurée en présence de 354 ppm d'ions chlorures sans additif complémentaire (figure VII.13 (c)). La micrographie présentée sur la figure VII.16 (c) montre effectivement que la surface du matériau immergé durant 4 semaines présente un élargissement des vallées intergranulaires dû à l'initiation de la corrosion sans aucune accumulation de produits de corrosion.

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

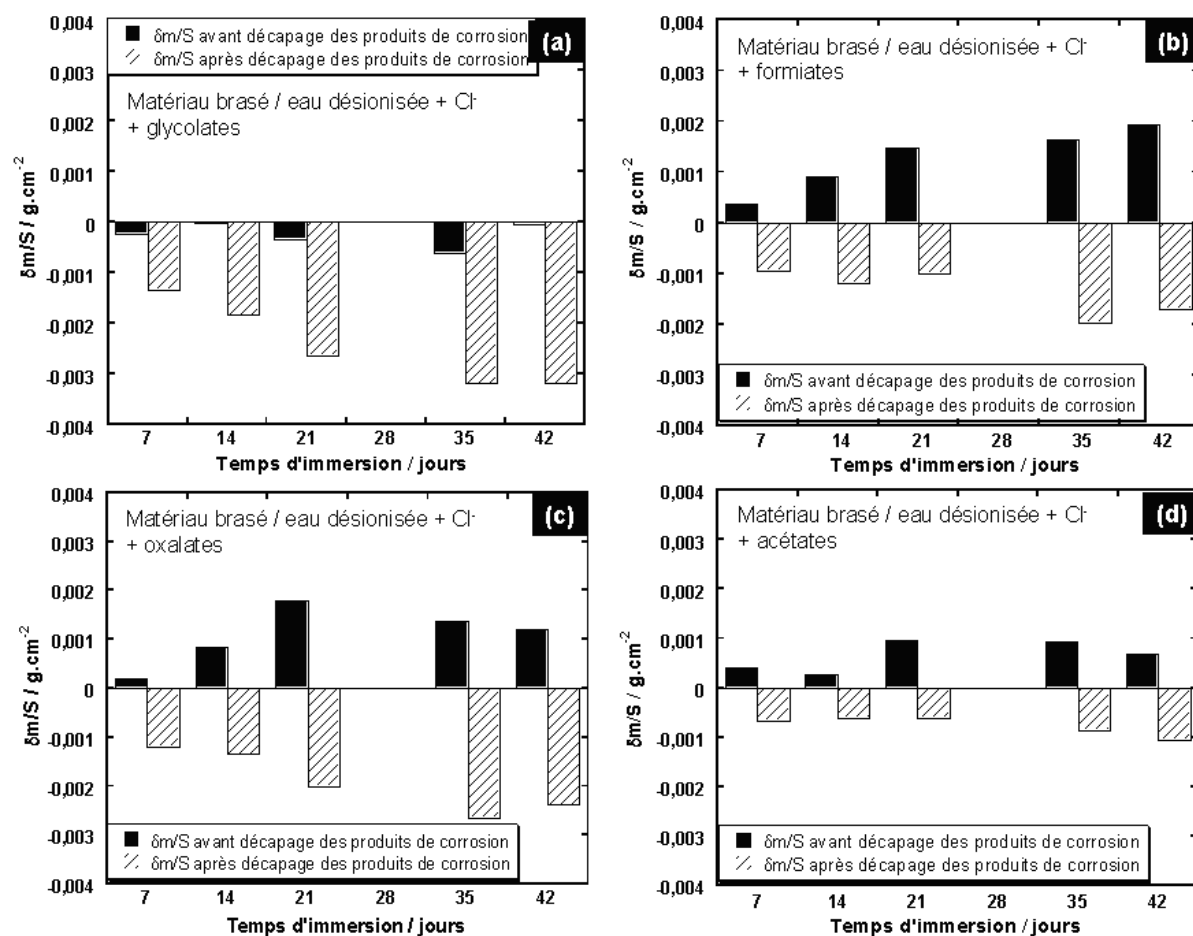


Figure VII.15 : Suivi des variations de masse du matériau brasé dans des solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures avec (a) 500 ppm de glycolates, (b) 250 ppm de formiates, (c) 50 ppm d'oxalates et (d) 100 ppm d'acétates.

Ces résultats tendent donc à montrer que les glycolates ne constituent pas l'espèce inhibitrice de corrosion dans le mélange des produits de dégradation de l'éthylène glycol. Ils montrent en revanche que les glycolates affectent la solubilité et/ou l'adhérence des produits de corrosion.

Les formiates et les oxalates présentent tous deux des variations de masse assez similaires (VII.15 (b) et (c)). Les mesures réalisées avant le décapage des produits de corrosion montrent une prise de masse pour ces deux espèces. A la suite du décapage, les pertes de masse mesurées en présence des formiates et des oxalates sont comprises entre celles mesurées en présence de 354 ppm d'ions chlorures sans produit de dégradation de l'éthylène glycol et celles mesurées en présence de 354 ppm d'ions chlorures avec le mélange de produits de dégradation de l'éthylène glycol (figure VII.13 (c) et (d)). Les micrographies présentées sur la figure VII.16 (d) et (e) montrent un élargissement des vallées intergranulaires et la présence de produits de corrosion à la surface des échantillons. Les produits de corrosion sont cependant présents en moins grande quantité à la surface des échantillons immergés dans la solution contenant les oxalates que dans

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

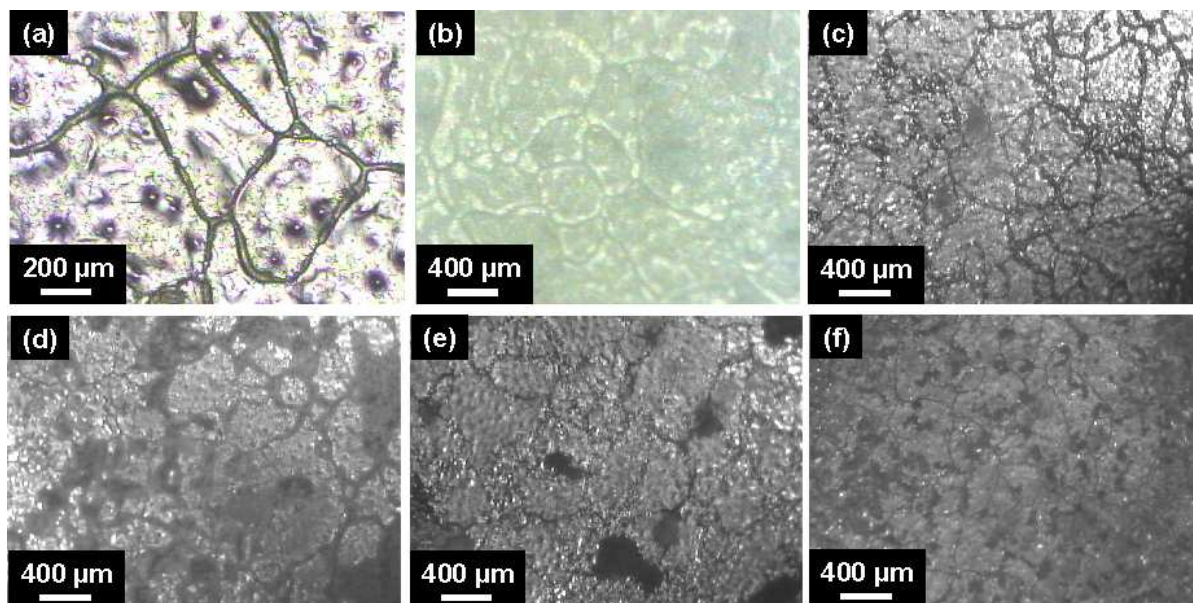


Figure VII.16 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface du matériau brasé non décapé (a) avant immersion et après 4 semaines d'immersion dans des solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures avec (b) le mélange des carboxylates, (c) 500 ppm de glycolates, (d) 250 ppm de formiates, (e) 50 ppm d'oxalates et (f) 100 ppm d'acétates.

celle contenant les formiates. Les résultats montrent finalement que les formiates et les oxalates ont des propriétés légèrement inhibitrices envers le matériau brasé et que les oxalates affectent un peu la solubilité et/ou l'adhérence des produits de corrosion de l'aluminium. A moins qu'il existe un effet de synergie entre ces espèces, l'effet inhibiteur de ces ions ne permet pas d'expliquer la forte inhibition rencontrée en présence du mélange des quatre carboxylates.

Les mesures réalisées en présence des acétates montrent encore un résultat différent. Les échantillons connaissent de faibles prises de masse avant le décapage des produits de corrosion mais également de très faibles pertes de masse après le décapage. Les pertes de masses mesurées après décapage sont exactement du même ordre de grandeur que celles mesurées en présence du mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol. La micrographie présentée sur la figure VII.16 (f) montre clairement que l'initiation de la corrosion au niveau des vallées intergranulaires est beaucoup moins importante que dans les autres cas.

Il ressort donc de ces expériences que les acétates sont les ions qui inhibent fortement la corrosion dans la solution contenant le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol. A ce stade de l'étude, la question du changement de solubilité et/ou d'adhérence des produits de corrosion de l'aluminium en présence des glycolates et des oxalates n'est pas élucidée. Des analyses de la teneur en aluminium ([Al]) dans les solutions ont été réalisées par spectroscopie d'émission optique à plasma. Le tableau VII.2 présente les résultats obtenus pour les solutions ayant contenu les échantillons de matériau brasé pendant 7 semaines. Les mesures ont été réali-

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

sées après avoir laissé décanter les solutions plusieurs semaines. Dans chacun des cas, la première analyse est réalisée sur un échantillon de solution prélevé dans la partie supérieure du contenant tandis que la seconde est réalisée sur un échantillon prélevé après avoir mélangé la solution et les dépôts présents dans le contenant.

Tableau VII.2 : Teneurs en [Al] mesurées par spectrométrie d'émission optique à plasma dans différentes solutions contenant 354 ppm d'ions chlorures utilisées pendant 7 semaines pour les expériences de perte de masse.

Additifs	[Al] solution non mélangée	[Al] suspension (solution + dépôts)
sans additif	0,25 ppm	1,92 ppm
500 ppm de glycolates	0,42 ppm	21,59 ppm
250 ppm de formiates	0,07 ppm	1,13 ppm
50 ppm d'oxalates	0,07 ppm	11,99 ppm
100 ppm d'acétates		11,78 ppm
les 4 carboxylates	0,75 ppm	6,62 ppm

Les mesures montrent qu'il n'y a pas de modification significative de la solubilité de l'aluminium dans les solutions en fonction de la présence de l'un ou l'autre des carboxylates. Les teneurs en aluminium assez élevées mesurées dans les suspensions contenant les glycolates, les oxalates et les acétates prouvent que ces derniers ont bien diminué l'adhérence des produits de corrosion de l'aluminium à la surface du matériau brasé. Dans le cas des glycolates où le phénomène est le plus marqué, ceci conduit à l'obtention d'une surface métallique sans dépôt et d'une solution faiblement concentrée en aluminium contenant des hydroxydes d'aluminium en suspension. A l'inverse, les analyses confirment que les formiates n'affectent pas l'adhérence des produits de corrosion.

Cette section montre donc que les acétates inhibent fortement la corrosion du matériau brasé et que les oxalates mais surtout les glycolates affectent l'adhérence des produits de corrosion. Les formiates ont en revanche une influence mineure sur les processus de corrosion du matériau brasé.

VII.1.6 Influence de la combinaison de plusieurs espèces

VII.1.6.1 Influence de [Fe] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol

Etant donné les processus de déposition précédemment mis en évidence lors de l'addition du fer (II) dans l'eau (section VII.1.3), une attention particulière a été portée à la préparation de la solution contenant 50 ppm de [Fe] et le mélange des produits de dégradation de l'éthylène glycol. Comme dans les expériences précédentes, les produits de dégradation de l'éthylène glycol ont été introduits sous leur forme acide et la solution a ensuite été neutralisée avec une solution de soude de concentration 1 M à un pH compris entre 6 et 7. Il est apparu que la précipitation du fer

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

était plus lente en présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol qu'en leur absence et que la texture du dépôt était moins compacte. Ces résultats sont probablement à associer à des arrangements entre les carboxylates et le fer (II) ou le fer (III). Il apparaît cependant que les phénomènes de déposition du fer se produisent toujours en présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol. Ceci conduit à nouveau à des variations de composition de la solution qui rendent le mélange inutilisable pour un test de corrosion.

Aux vues des différentes préparations de solutions contenant du fer, l'introduction de 50 *ppm* de [Fe] en solution en présence ou non d'espèces complexantes ne semble donc pas envisageable.

VII.1.6.2 Influence de [Cu] en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol

Une solution contenant 10 *ppm* de [Cu] et le mélange des produits de dégradation de l'éthylène glycol introduits dans les teneurs indiquées dans le tableau VII.1 a été préparée. Comme dans le cas de [Cu] seul, aucune précipitation ni aucune évolution du pH n'ont été observées dans la solution neutralisée à une valeur de pH comprise entre 6 et 7. L'influence de la combinaison de [Cu] et des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol a été étudiée par l'intermédiaire de mesures de variations de masse. Les mesures réalisées sur l'aluminium pur et le matériau brasé sont comparées à celles qui avaient été obtenues pour ces deux matériaux en présence de seulement 354 *ppm* d'ions chlorures sur la figure VII.17. Il est important de noter le changement d'échelle entre les graphes présentés sur cette figure et l'ensemble des graphes précédemment présentés. Des micrographies de la surface des échantillons d'aluminium pur et du matériau brasé après 4 semaines d'immersion dans différentes solutions sont également présentées sur la figure VII.18.

Concernant les variations de masse des échantillons d'aluminium pur, les mesures montrent une diminution des prises et des pertes de masse lorsque le mélange de carboxylates et [Cu] est ajouté à la solution contenant 354 *ppm* d'ions chlorures. Ce résultat est probablement à associer à l'effet protecteur du mélange de carboxylates sur l'aluminium pur qui a été précédemment observé. La surface de l'échantillon d'aluminium pur présentée (figure VII.18 (b)) présente effectivement un aspect métallique similaire à celui observé lors de l'immersion de l'aluminium pur en milieu chlorure en présence des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol (figure VII.14 (c)). Ces résultats tendraient donc à montrer que l'addition de [Cu] en présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol n'a pas un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de l'aluminium pur. Un bémol doit être apporté à cette conclusion dans la mesure où une attaque de corrosion localisée profonde transperçant la tôle est observée au centre de la micrographie présentée sur la figure VII.18 (b). L'effet protecteur du mélange de carboxylates sur l'aluminium tendrait donc à être altéré de façon très localisée par la présence de [Cu].

Les résultats sont très différents pour le matériau brasé. Des variations de masse beaucoup plus importantes qu'en présence de 354 *ppm* d'ions chlorures sont mesurées lorsque le mélange

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

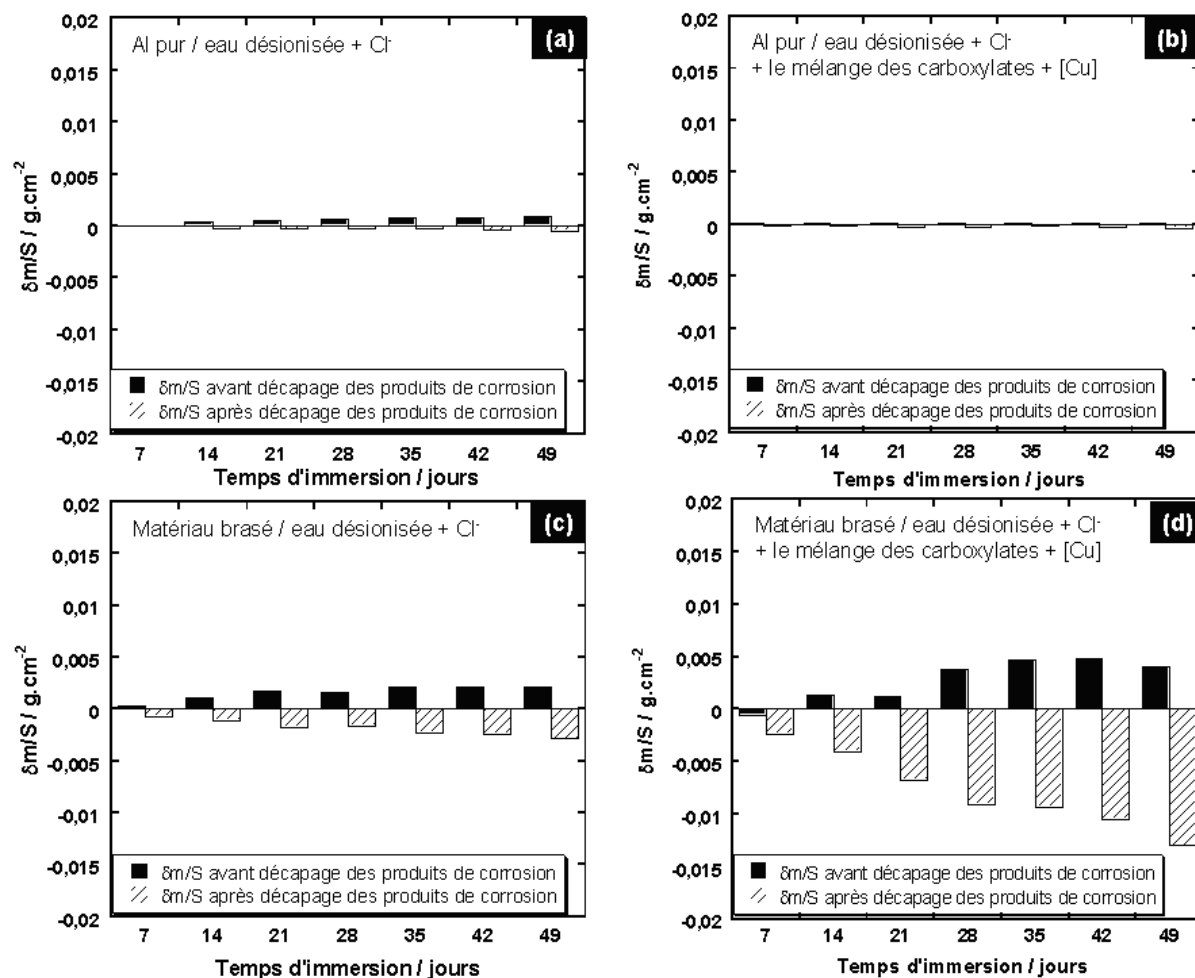


Figure VII.17 : Suivi des variations de (a et b) l'aluminium pur et (c et d) du matériau brasé dans des solutions contenant (a et c) 354 ppm d'ions chlorures et (b et d) 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol.

des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol et les 10 ppm de [Cu] sont ajoutés à la solution. Les pertes de masses mesurées après le décapage des produits de corrosion sont 4 fois plus importantes que celles mesurées lors de l'immersion du matériau brasé en présence de 354 ppm d'ions chlorures. Ce premier résultat indique clairement que l'effet inhibiteur des produits de dégradation de l'éthylène glycol n'existe plus en présence des 10 ppm de [Cu]. La prise de masse mesurée avant le décapage des produits de corrosion suggère également que le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol ne diminue plus autant l'adhérence des produits de corrosion de l'aluminium qu'en l'absence de [Cu]. La figure VII.18 (d) présente une micrographie de la surface du matériau brasé recouverte de produits de corrosion qui confirme l'accumulation des produits de corrosion. L'observation de la surface présentée sur la figure VII.18 (e) a été réalisée après le décapage des produits de corrosion. Elle montre des dépôts rouges tout le long des vallées intergranulaires.

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

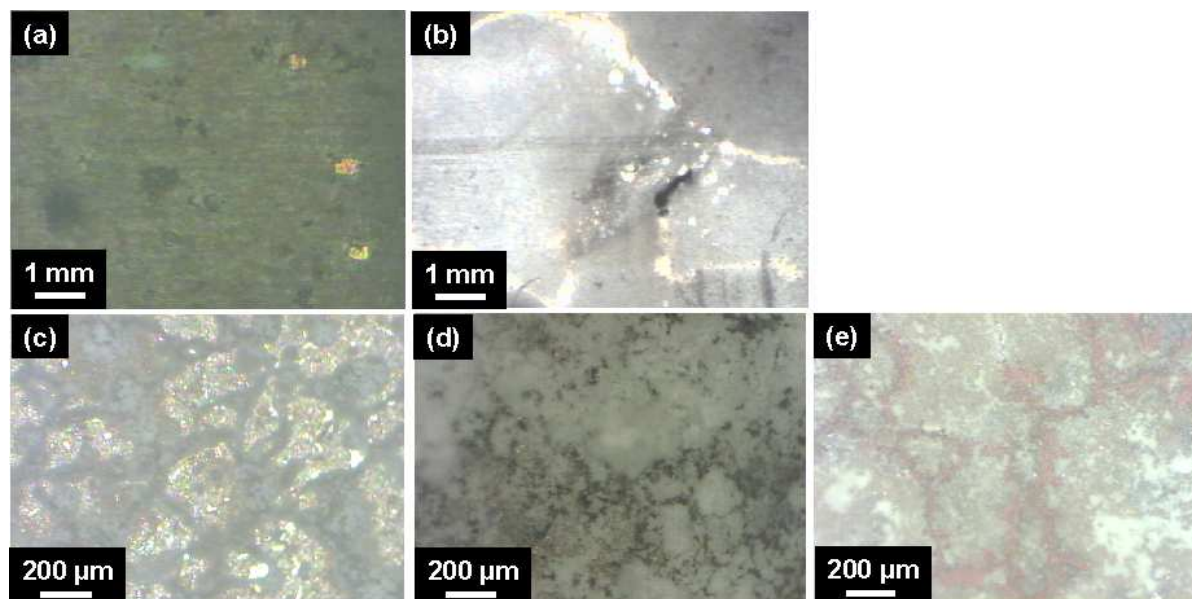


Figure VII.18 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface d'échantillons (a et b) d'aluminium pur et (c, d et e) du matériau brasé (a et c) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, (b, d et e) après 4 semaines d'immersion dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol sachant que les échantillons (b et d) ont été observés avant le décapage des produits de corrosion et (e) après décapage.

Ces dépôts ont été analysés comme étant du cuivre sous forme métallique. Ce résultat suggère donc que le Cu^{2+} s'est réduit pour donner Cu . Il est intéressant de noter que le cuivre s'est déposé sur les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ mais également sur les aiguilles de silicium. Ceci signifie que les aiguilles de silicium qui ne constituent pas des sites appropriés pour la réduction de l'oxygène (chapitre V) semblent permettre la réduction de Cu^{2+} en Cu en présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol.

Ce résultat n'est pas clairement expliqué dans ce travail. Un effet complexant des carboxylates facilitant la réduction de Cu^{2+} est envisageable mais ceci n'explique pas le fait que les aiguilles de silicium deviennent des sites actifs.

Une fois déposé, Cu a un rôle beaucoup plus nocif que Cu_2O . Il joue un rôle de cathode locale sur laquelle vient se réduire l'oxygène tandis que l'aluminium se dissout autour du cuivre. La surface cathodique que représente le cuivre déposé étant beaucoup plus importante que la surface initialement occupée par les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$, la corrosion est fortement accélérée. Des densités de courant de réduction de l'oxygène sur le cuivre plus élevées que sur les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ pourraient également être à l'origine de l'accélération de la corrosion.

Un dernier point consiste à vérifier que la corrosion générée dans ces conditions est bien repré-

VII.1. Influence des solutés présents dans le milieu sur la vitesse de corrosion

sentative de la corrosion générée en service. Des observations réalisées sur un échantillon immergé durant 7 semaines révèlent que la corrosion s'est essentiellement propagée de façon superficielle dans le matériau brasé (figure VII.19). La réactivité entre l'aluminium et le cuivre déposé est telle que le mécanisme de propagation dans la couche présentant la réactivité individuelle la plus importante est largement favorisé. Des attaques intergranulaires locales sont également observées.

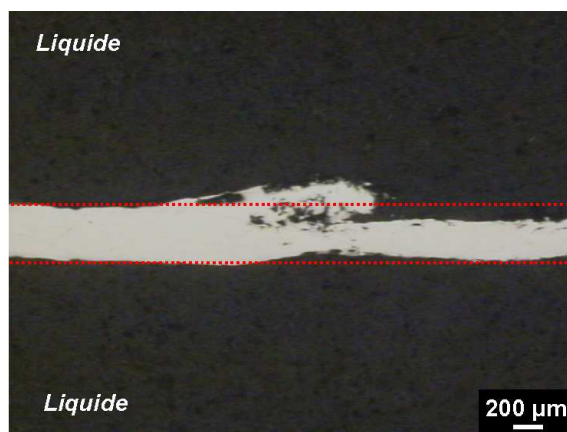


Figure VII.19 : Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la section d'un échantillon de matériau brasé immergé pendant 7 semaines dans une solution contenant 354 ppm d'ions chlorures, 10 ppm de [Cu] et le mélange des quatre produits de dégradation de l'éthylène glycol (après décapage des produits de corrosion).

Il apparaît donc que si la consommation du matériau brasé est très importante en présence de [Cu] et du mélange de produits de dégradation de l'éthylène glycol, le mécanisme de propagation qui est favorisé dans ces conditions ne conduit pas à une attaque de corrosion localisée et profonde. Les défaillances qui seraient générées en utilisant [Cu] et le mélange de carboxylates dans la solution de test ne seraient donc pas représentatives de la corrosion générée en service. Ce cas est donc également écarté.

VII.1.7 Discussion

Cette section a pour but de dresser un bilan des solutés qu'il serait intéressant d'introduire dans la solution utilisée pour le test de corrosion parmi les espèces citées dans le tableau VII.1. Les mesures électrochimiques réalisées dans les chapitres précédents et les données bibliographiques recensées sont en accord concernant la "non-agressivité" des ions sulfates envers les alliages étudiés. L'introduction de 0,01 M d'ions chlorures est en revanche apparue comme un accélérateur de corrosion ne modifiant pas de façon significative les mécanismes de corrosion du matériau brasé mis en évidence en milieu faiblement corrosif. Leur addition semble donc intéressante dans la perspective du développement d'un test de corrosion accélérée. L'insertion du mélange de produits de dégradation de l'éthylène glycol diminue la vitesse de corrosion. L'addition des quatre carboxylates dans la solution de test ne présente donc pas d'intérêt dans la perspective du test

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

de corrosion. En les séparant, les résultats ont montré que l'effet inhibiteur des espèces diminuait dans l'ordre suivant : acétates > formiates > oxalates > glycolates. En milieu chloruré, les vitesses de corrosion en présence des glycolates et sans produit de dégradation de l'éthylène glycol sont très proches. L'addition des glycolates ne semblerait donc pas présenter d'intérêt a priori. Il a cependant été observé que les glycolates et les oxalates diminuaient l'adhésion des produits de corrosion à la surface du matériau brasé. L'observation des tubes provenant d'échangeurs ayant été en circulation révèle en général des états de surface qui présentent assez peu de produits de corrosion. L'addition de ces deux anions, peu ou pas inhibiteurs de corrosion, pourrait donc présenter un intérêt du point de vue de la représentativité du test. Le cas du fer a été considéré dans différentes conditions expérimentales mais son addition conduit à une acidification ou à des phénomènes de précipitation qui ne sont pas souhaitables pour la solution utilisée pour le test de corrosion. L'addition de 10 ppm de cuivre n'a pas eu un effet significatif sur la vitesse de corrosion du matériau brasé. En revanche, en présence des produits de dégradation de l'éthylène glycol, la présence du cuivre modifie les mécanismes de corrosion et accélère fortement la corrosion superficielle du matériau brasé. Ce mode de développement de la corrosion n'est pas représentatif des défaillances observées sur les pièces corrodées en service. Toujours dans un souci de représentativité du test de corrosion, la combinaison du cuivre et des produits de dégradation de l'éthylène glycol est donc écartée. Le tableau VII.3 présente la sélection des solutés susceptibles d'être introduits dans la solution de test. Ce tableau montre également qu'une modification de la teneur en éthylène glycol d'une valeur initiale de l'ordre de 20 % à une valeur de 10 % en masse est envisagée en vue d'accélérer le test de corrosion.

Tableau VII.3 : *Sélection des espèces susceptibles d'être utilisées pour l'antigel dégradé de synthèse parmi les espèces dosées dans les liquides de refroidissement dégradé [Val05].*

Espèces	Teneurs moyennes dans un antigel dégradé	Teneurs dans la solution de test
éthylène glycol	<20 % en masse	10 % en masse
SO_4^{2-}	200 ppm	0
Cl^-	350 ppm	354 ppm
[Fe]	50 ppm	0
[Cu]	<10 ppm	0
glycolates	500 ppm	500 ppm
formiates	250 ppm	0
oxalates	50 ppm	50 ppm
acétates	100 ppm	0

VII.2. Influence du dépôt de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau brasé

VII.2 Influence du dépôt de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau brasé

Les mesures électrochimiques présentées dans les chapitres précédents ainsi que les expériences de variations de masse présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des échantillons nettoyés à l'aide d'un feutre humide et d'une immersion dans un bain à ultrasons. Cette préparation avait pour but de retirer les sels resolidifiés de type $KAlF_4$ et K_3AlF_6 déposés à la surface du matériau à la suite du brasage (chapitre IV). Les expériences réalisées ont permis d'étudier la réactivité du matériau en s'acquittant de l'influence éventuelle de la couche de flux Nocolok[®] résiduel présente à la surface du placage résiduel. Dans la mesure où ce chapitre s'intéresse à l'influence de l'ensemble des paramètres susceptibles d'affecter la vitesse de corrosion, la présence du flux Nocolok[®] est abordée comme un paramètre supplémentaire à considérer.

Les observations réalisées au MET (chapitre IV) ont montré que la ou les couches de sels resolidifiés n'étaient pas adhérentes à la surface du matériau brasé. Les résidus de flux Nocolok[®] peuvent donc être assimilés à un dépôt superficiel. Le système électrochimique en présence passe donc d'une interface simple matériau/milieu à une interface double matériau/dépôt/milieu. L'étude bibliographique a montré [Lan97] que ce type de configuration pouvait avoir des effets bénéfiques en terme de résistance à la corrosion mais parfois aussi être néfaste. Afin de bien dissocier l'effet de cette configuration et la réactivité du matériau brasé, les expériences présentées dans cette section ont été réalisées sur des électrodes en aluminium pur.

L'influence du changement de configuration a été étudiée par le biais d'une caractérisation basée sur le tracé des courbes de polarisation. Les expériences ont été réalisées avec une solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium et 0,01 M de chlorure de sodium à 30 °C. La figure VII.20 présente les courbes de polarisation obtenues pour l'aluminium pur poli et l'aluminium pur ayant subi le traitement thermique du brasage en présence de flux Nocolok[®].

Une simple observation des courbes révèle un comportement très différent entre les deux systèmes. Il apparaît tout d'abord que la couche de sels a un effet isolant qui limite fortement les densités de courant de réduction de l'oxygène dans le domaine cathodique. Pour des potentiels compris entre son potentiel de corrosion et son potentiel de piqûres, l'aluminium pur poli présente un palier de passivité. Ce dernier n'existe plus en présence du dépôt de flux Nocolok[®]. Une augmentation brutale des densités de courant anodiques et quelques oscillations reproductibles d'une expérience à l'autre sont observées pour des potentiels légèrement supérieurs au potentiel de corrosion de l'aluminium pur recouvert de flux Nocolok[®]. Si l'augmentation brutale des densités de courant est associée à la corrosion par piqûres, en revanche, les oscillations observées ne sont pas expliquées. Dans le domaine anodique, les densités de courant associées à la corrosion par piqûres sont beaucoup plus importantes en présence du dépôt qu'en son absence. La comparaison des états de surface des deux électrodes à la fin des polarisations présentées sur la figure VII.21 montre que

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

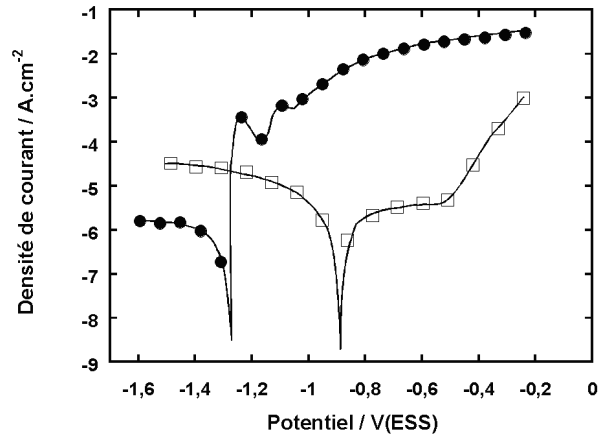


Figure VII.20 : Courbes de polarisation obtenues en solution aqueuse contenant 0,1 M Na_2SO_4 et 0,01 M NaCl à 30 °C pour (\square) : l'aluminium pur poli et (\bullet) : l'aluminium pur ayant subi le traitement thermique du brasage en présence de flux Nocolok[®].

l'échantillon recouvert de flux présente une quantité de piqûres très supérieure à l'échantillon poli.

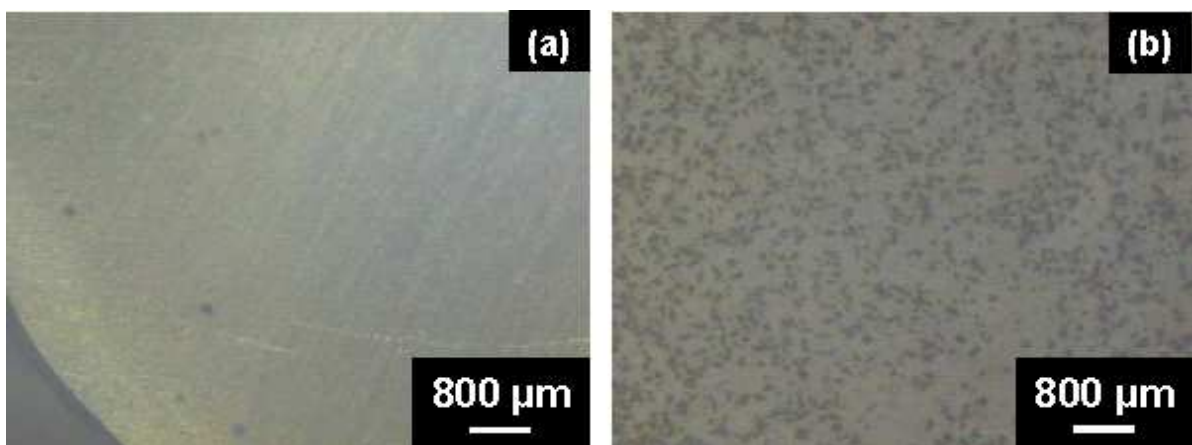


Figure VII.21 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant la surface des électrodes (a) d'aluminium pur poli et (b) d'aluminium pur ayant subi le traitement thermique du brasage en présence de flux Nocolok[®] après le tracé des courbes de polarisation présentées sur la figure VII.20.

Dans le cas de l'aluminium pur poli, un film d'oxyde protecteur se développe dans l'eau à la surface de l'électrode. Dans ce cas, ce n'est que sous l'effet de surtensions anodiques importantes (+0,3 à +0,4 V/ E_{corr}) que quelques piqûres sont générées. En présence du dépôt de flux Nocolok[®], l'augmentation des densités de courant anodiques observée dès le début de la polarisation anodique est liée à la germination précoce de nombreuses piqûres. Deux explications peuvent être apportées à ce résultat :

- la couche de dépôt empêche la croissance du film d'alumine protecteur sur l'aluminium.

VII.3. Influence de la vitesse de circulation du fluide

- La couche de dépôt n'a pas de propriétés protectrices : elle n'est pas liée chimiquement au substrat comme peut l'être le film de passivité et présente de nombreuses discontinuités qui constituent des sites idéaux pour les attaques de corrosion localisées.

La présence de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau brasé n'a donc *a priori* pas un effet bénéfique en terme de résistance à la corrosion. Sa présence est cependant intimement liée au procédé de fabrication et reste inévitable.

VII.3 Influence de la vitesse de circulation du fluide

L'influence de la vitesse de circulation du fluide est un sujet qui a été abordé lors du stage de fin d'étude de Grégory Boisier sur le site de Valeo - La Suze sur Sarthe entre le mois de mars et le mois d'août 2005.

Les vitesses de circulation maximales du liquide de refroidissement dans les zones de "survitesse" peuvent parfois atteindre 3 m.s^{-1} . Il a été précisé dans la synthèse bibliographique que l'aluminium ne subit pas d'érosion lorsqu'il est en contact avec un flux d'eau désionisée dont la vitesse est inférieure à 12 m.s^{-1} . En revanche, pour une eau chargée en sel et éventuellement en particules comme c'est le cas pour l'eau de mer, cette valeur limite tombe à $2,5 \text{ m.s}^{-1}$. Il est donc envisageable de générer de l'érosion dans certaines régions spécifiques du radiateur lorsque l'antigel est fortement pollué. Ce type de cas est en réalité rarement rencontré. Il est en revanche probable que la circulation du fluide puisse influencer les mécanismes de corrosion mis en jeu lors des attaques de corrosion localisées. L'érosion des produits de corrosion, la réhomogénéisation chimique de la solution ou la modification de la distribution des lignes de champ électrique au niveau des sites affectés par la corrosion font partie des processus susceptibles d'être influencés par la circulation du fluide. L'influence de la vitesse de circulation du fluide a donc été étudiée en suivant l'évolution de la résistance à la corrosion du matériau brasé. Cette étude s'est appuyée sur des mesures électrochimiques réalisées sur le banc de mesures présenté dans le chapitre III.

Les tracés des courbes de polarisation sur les différents niveaux du banc de mesures électrochimiques en circulation ont été réalisés au cours du temps (4, 8, 28, 52 et 100 h) dans des solutions aqueuses faiblement corrosives contenant 0,1 M de sulfate de sodium. Quatre conditions expérimentales ont été envisagées : $[0,5 \text{ m.s}^{-1} - 40 \text{ }^\circ\text{C}]$, $[1,5 \text{ m.s}^{-1} - 40 \text{ }^\circ\text{C}]$, $[0,5 \text{ m.s}^{-1} - 80 \text{ }^\circ\text{C}]$ et $[1,5 \text{ m.s}^{-1} - 80 \text{ }^\circ\text{C}]$. Deux niveaux ont été choisis pour la vitesse de circulation et la température afin de comparer les influences relatives de chacun de ces paramètres dans des gammes de valeurs communément rencontrées en circulation. L'allure des courbes obtenues est similaire à celle des courbes tracées en cellule électrochimique pour le placage résiduel avec notamment une augmentation progressive des densités de courant anodiques caractéristique de la passivation défectueuse. Celles-ci ne sont donc pas présentées dans cette section mais un bilan des densités de courant de corrosion relevées sur les courbes obtenues est présenté sur la figure VII.22.

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

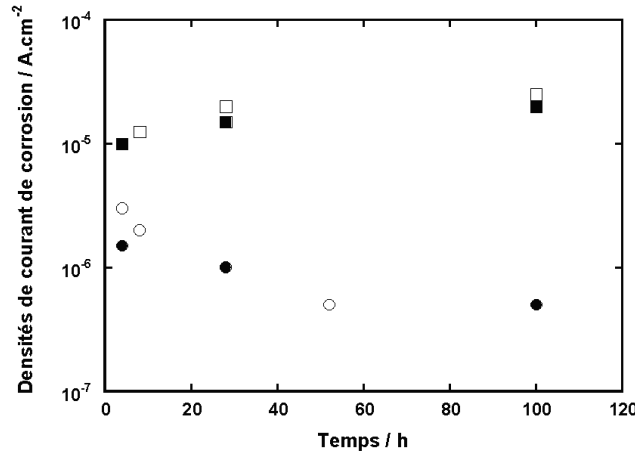


Figure VII.22 : Bilan des densités de courant de corrosion relevées pour le matériau brasé (placage résiduel) au cours du temps lors des expériences réalisées sur le banc de mesures électrochimiques en circulation avec une solution aqueuse contenant 0,1 M Na_2SO_4 dans différentes conditions : (○) : 0,5 $m.s^{-1}$ - 40 °C, (●) : 1,5 $m.s^{-1}$ - 40 °C, (□) : 0,5 $m.s^{-1}$ - 80 °C et (■) : 1,5 $m.s^{-1}$ - 80 °C.

La comparaison des relevés effectués sur les courbes tracées à 40 et 80 °C montre que les densités de courant de corrosion mesurées à 80 °C sont supérieures d'environ une décade à celles mesurées à 40 °C après quelques heures de circulation. Il apparaît également que les densités de courant de corrosion diminuent au cours du temps à 40 °C tandis qu'elles augmentent à 80 °C et ce quelle que soit la vitesse de circulation. Pour les mesures réalisées à 80 °C, l'augmentation de la vitesse de 0,5 à 1,5 $m.s^{-1}$ diminue légèrement les densités de courant de corrosion.

Ces résultats montrent donc que la vitesse de circulation de solutions aqueuses faiblement corrosives affecte peu les processus de corrosion sur la plage de vitesses étudiées par comparaison avec l'influence de la température. A 80 °C, une légère diminution des densités de courant de corrosion est constatée avec l'augmentation de la vitesse de circulation. Dans ce cas, il est probable que l'homogénéisation de la solution et la perturbation de la distribution des lignes de champ électrique au niveau des sites de corrosion localisée aient un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion du matériau brasé. Il aurait été intéressant de vérifier si l'augmentation de la vitesse de circulation à une valeur comprise entre 1,5 et 3 $m.s^{-1}$ permettait de conforter ce résultat. Les expériences à plus grande vitesse n'ont malheureusement pas pu être réalisées en raison d'une limitation induite par la puissance de la pompe.

Dans la perspective d'élaboration d'un nouveau test de corrosion, un choix d'une vitesse de circulation spécifique dans la gamme 0-3 $m.s^{-1}$ ne semble donc pas constituer une priorité.

VII.4 Synthèse du chapitre VII

Parmi les paramètres chimiques ou physiques qui semblaient susceptibles d'affecter la vitesse de corrosion du matériau brasé, ce chapitre a permis d'extraire ceux qu'il était souhaitable de

VII.4. Synthèse du chapitre VII

conserver en vue de développer un test de corrosion accélérée représentatif. Concernant la composition du milieu, l'utilisation d'une teneur en éthylène glycol de 10 % est apparue judicieuse. Parmi les solutés, les ions chlorures, les glycolates et les oxalates sont conservés dans le liquide dégradé de synthèse. Cette composition n'est cependant pas définitive et est optimisée dans le chapitre suivant. La présence de flux Nocolok[®] résiduel à la surface du matériau brasé est un paramètre intimement lié au procédé de fabrication qui s'avère avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion. Enfin, la variation de la vitesse de circulation du fluide entre 0,5 et 1,5 $m.s^{-1}$ ne semble pas avoir une influence significative sur la vitesse de corrosion.

VII. Paramètres influençant la vitesse de corrosion du matériau brasé

Chapitre VIII

Optimisation du nouveau test de corrosion

Sommaire

VIII.1	Optimisation de la composition de la solution	169
VIII.2	Premier essai réalisé sur un banc de corrosion conventionnel . . .	173
VIII.2.1	Cycle thermique	173
VIII.2.2	Vitesses de circulation	174
VIII.2.3	Résultats obtenus au cours de l'essai	174
VIII.3	Optimisation des conditions de circulation	175
VIII.4	Résultats obtenus au cours du nouveau test de corrosion	176
VIII.5	Synthèse du chapitre VIII	177

VIII.1. Optimisation de la composition de la solution

En préambule, il est important de rappeler que l'objectif principal du travail était de générer, dans des conditions représentatives de celles rencontrées en service, et dans un laps de temps relativement court, des faciès de corrosion comparables à ceux observés sur des pièces corrodées sur des véhicules en circulation. Pour mémoire, la figure VIII.1 (a) rappelle la morphologie des attaques observées sur des échantillons provenant de radiateurs corrodés en service. La micrographie présentée sur la figure VIII.1 (b) apporte un complément d'informations concernant les régions affectées par la corrosion. Il apparaît que la surface du matériau brasé autour des attaques présente peu de produits de corrosion et un état de surface ayant une apparence métallique relativement "brillante" dans la majorité des cas.

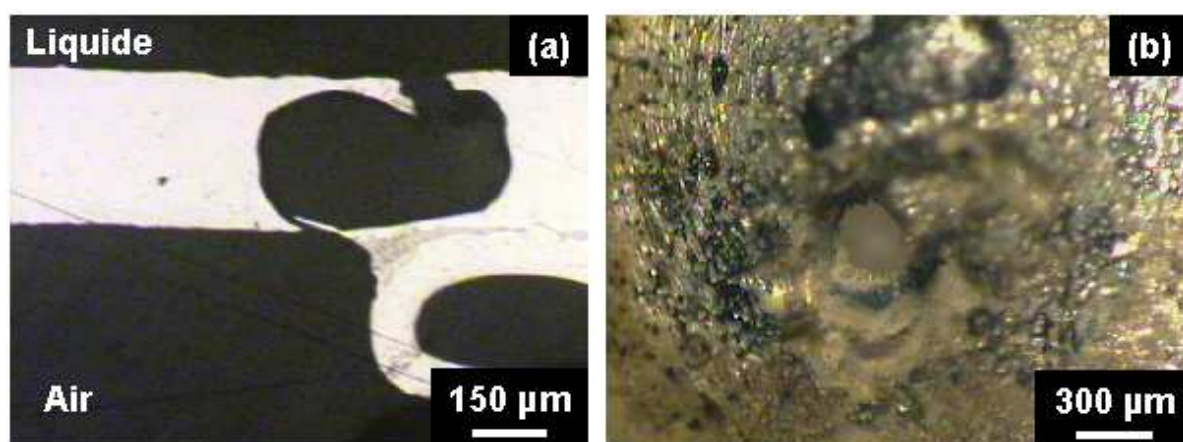


Figure VIII.1 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée en service.

L'ensemble des données collectées dans les chapitres précédents, et en particulier dans le chapitre VII, a permis de sélectionner un certain nombre de paramètres accélérant la vitesse de corrosion du matériau brasé sans modifier significativement les mécanismes de corrosion. Ce chapitre propose une optimisation de la composition du liquide dégradé synthétique qui sera utilisé pour le test à partir des quelques conditions expérimentales retenues dans le chapitre précédent. Il propose également une définition de cyclage thermique et un choix des vitesses de circulation du liquide.

VIII.1 Optimisation de la composition de la solution

Une meilleure connaissance de l'influence des solutés présents dans un antigel dégradé sur la vitesse de corrosion du matériau brasé a permis de proposer une composition de liquide dégradé synthétique dans la fin du chapitre précédent : 10 % d'éthylène glycol, 354 ppm d'ions chlorures, 500 ppm d'ions glycolates et 50 ppm d'ions oxalates. L'optimisation de cette composition consiste à vérifier que la corrosion générée en présence des espèces sélectionnées est du même type que celle observée sur les échangeurs corrodés en service et qu'elle se produit dans un laps de temps

VIII. Optimisation du nouveau test de corrosion

suffisamment court.

Cette vérification a été menée par le biais d'essais en circulation. Ces essais ont été réalisés sur le banc utilisé pour les mesures électrochimiques en circulation (chapitre III). La boucle principale a été conservée tandis que le montage utilisé pour les mesures électrochimiques a été remplacé par un radiateur neuf. L'utilisation de ce banc constitué de pièces en plastique a permis de s'affranchir des interactions chimiques qui existent entre les pièces métalliques d'un banc conventionnel et le liquide en circulation. Le choix a été fait de travailler à une température intermédiaire entre les valeurs maximales et les valeurs minimales mesurées en service : $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. En ce qui concerne la vitesse de circulation, un débit de $500\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ a été choisi. Il induit des vitesses de circulation lentes dans les tubes comprises entre $0,2$ et $0,5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le but de cette partie étant uniquement d'optimiser la composition de la solution, aucun cyclage n'a été fait ni pour la température, ni pour la vitesse de circulation lors de ces premiers essais en circulation. Trois essais de 16 jours ont été réalisés. Le tableau VIII.1 présente les compositions choisies pour ces expériences.

Tableau VIII.1 : *Composition des solutions testées pour l'optimisation de la composition du liquide dégradé synthétique qui sera utilisé pour le test de corrosion.*

Espèces	essai 1	essai 2	essai 3
éthylène glycol	10 % en masse	10 % en masse	10 % en masse
Cl^{-}	354 ppm	354 ppm	354 ppm
glycolates	0	500 ppm	500 ppm
oxalates	0	0	50 ppm

Des observations réalisées *a posteriori* ont permis d'identifier des attaques de corrosion localisées menant à la défaillance de l'échangeur à la suite de l'essai 1. Ces fuites n'ont cependant pas été détectées au cours de l'essai. Un nombre d'attaques supérieur à dix a été répertorié sur chacun des tubes observés. La figure VIII.2 (a) présente une micrographie montrant la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 1. La forme de la cavité rappelle tout à fait celle observée sur les échantillons prélevés sur des radiateurs corrodés en service. L'aspect lisse des parois du trou et l'absence d'amorces de corrosion intergranulaire sont également des caractéristiques représentatives des attaques qui se produisent en service. L'observation présentée sur la figure VIII.2 (b) montre que la surface du tube est nappée de produits de corrosion de l'aluminium à la suite de l'essai. Ceci est en accord avec les expériences précédentes (chapitre VII). Celles-ci avaient en effet mis en évidence une adhérence des produits de corrosion sur le matériau brasé dans ces conditions. La figure VIII.1 (b) rappelle que ce type de dépôt n'est pas observé en quantité importante à la surface des radiateurs en service. Le résultat obtenu au cours de cet essai n'est donc pas complètement représentatif de l'objectif final.

De la même façon que pour l'essai 1, des attaques de corrosion localisées menant au percement des tubes ont été identifiées lors de l'analyse des tubes du radiateur utilisé pour l'essai 2. Comme

VIII.1. Optimisation de la composition de la solution

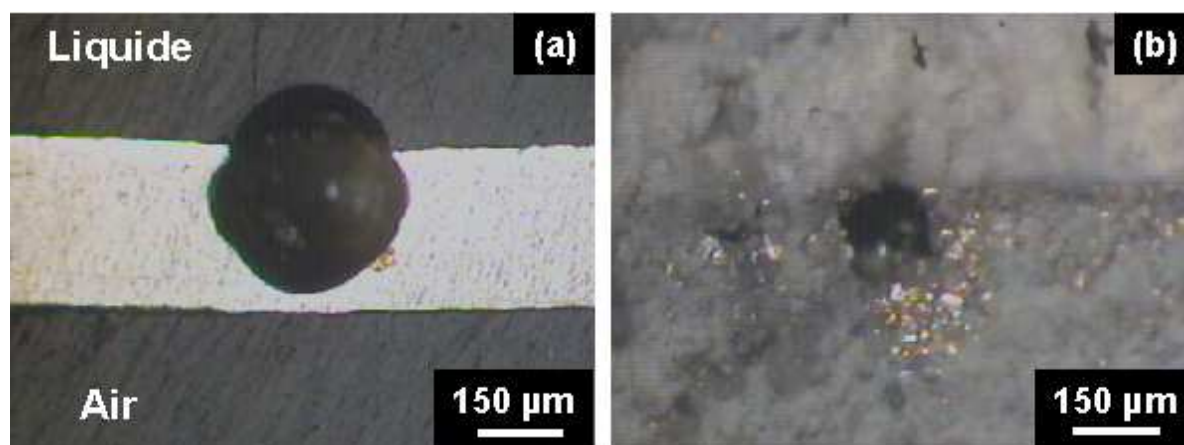


Figure VIII.2 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 1.

pour l'essai 1, ces fuites n'ont pas été détectées au cours de l'essai. Une quantité importante d'attaques localisées, mais comparable au nombre détecté pour l'essai 1, a été observée à la suite de l'essai 2. La figure VIII.3 (a) présente une micrographie qui montre la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 2. La forme et l'aspect des parois de la cavité sont à nouveau très représentatives des faciès de corrosion générés en service. La figure VIII.2 (b) présente une micrographie de la surface du tube montrant un aspect métallique avec peu de produits de corrosion. Ces résultats confirment que les glycolates affectent peu la corrosion du matériau brasé tant du point de vue des mécanismes que du point de vue de la vitesse de corrosion. En revanche ils modifient nettement l'adhérence des produits de corrosion de l'aluminium sur les tubes (chapitre VII). Cet essai atteint donc l'ensemble des objectifs escomptés pour le test de corrosion accéléré (morphologie des cavités, quantité limitée de produits de corrosion).

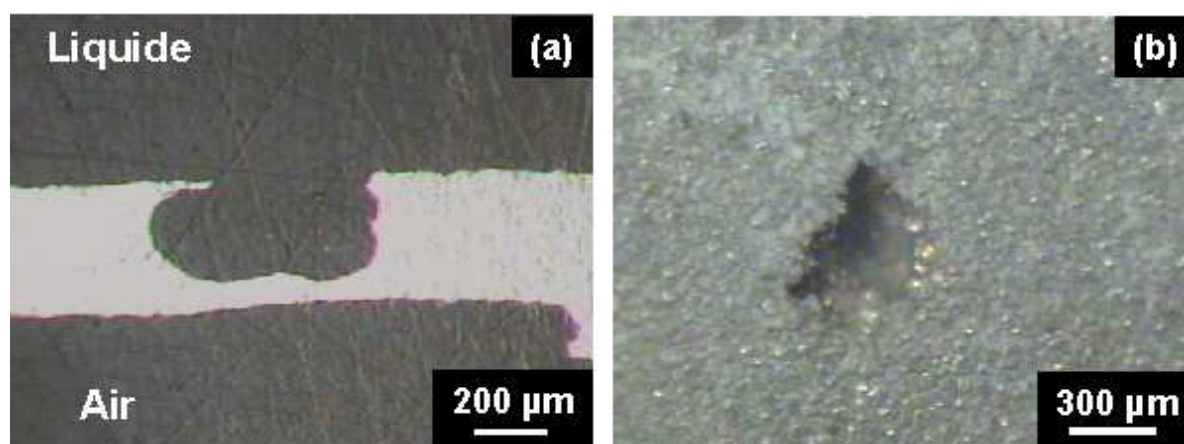


Figure VIII.3 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 2.

VIII. Optimisation du nouveau test de corrosion

Les analyses réalisées à la suite de l'essai 3 ont révélé une quantité d'attaques beaucoup plus faible que pour les essais précédents. Aucune fuite n'a été détectée au cours du test comme lors des deux essais précédents. Cependant, et à la différence des essais précédents, aucun perçement n'a été observé au moment de l'analyse des pièces. La figure VIII.4 (a) présente une micrographie obtenue au niveau d'une attaque dans une zone du tube où l'épaisseur de paroi est double. La corrosion s'est propagée dans le matériau de coeur sans atteindre la seconde épaisseur de tube. La forme de l'attaque n'est pas aussi régulière que dans les cas précédents. Pour ce qui est de l'analyse de surface, la micrographie présentée sur la figure VIII.4 (b) montre une quantité faible de produit de corrosion. Les résultats obtenus au cours de cet essai montrent que l'effet légèrement inhibiteur des oxalates diminue le nombre d'attaques et que les cavités obtenues ne sont pas complètement représentatives des faciès de corrosion observés en service.

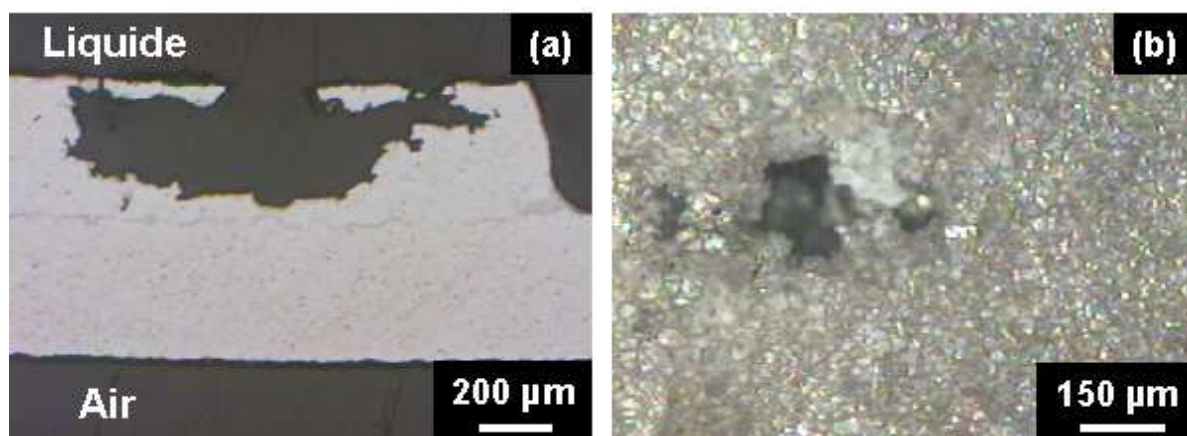


Figure VIII.4 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours de l'essai 3.

A la lumière des résultats obtenus lors de ces trois premiers essais, la composition finale de la solution qui sera utilisée pour le test a pu être définie. Une teneur de 10 % en éthylène glycol et des concentrations de 350 ppm en ions chlorures et de 500 ppm en glycolates ont été retenues (tableau VIII.2).

Tableau VIII.2 : Composition optimisée du liquide dégradé synthétique qui sera utilisé pour le nouveau test de corrosion.

Espèces	Composition optimisée
éthylène glycol	10 % en masse
Cl^-	354 ppm
glycolates	500 ppm

Les essais réalisés ont mis en évidence la difficulté de détecter les fuites au moment de la défaillance. Afin d'identifier le jour exact de la défaillance de l'échangeur, des améliorations devront

VIII.2. Premier essai réalisé sur un banc de corrosion conventionnel

être apportées. Selon toute vraisemblance, le problème de détection des fuites est principalement lié à une rétention du liquide dans le réseau d'ailette accompagnée d'une évaporation sur ces ailettes chaudes. Pour pallier ces deux problèmes, deux solutions sont envisageables :

- Concernant les problèmes d'évaporation, un cyclage thermique qui permettrait d'avoir alternativement des températures chaudes et proches de la température ambiante est envisagé.
- En ce qui concerne les problèmes de rétention du liquide, une solution simple qui consisterait à envelopper l'échangeur dans une feuille de papier absorbant faciliterait l'extraction du liquide en dehors du réseau des ailettes.
- Ces effets de rétention dans le réseau des ailettes pourraient également être palliés par une légère surpression dans le circuit.
- A titre complémentaire, il serait également envisageable d'introduire un traceur coloré chimiquement inactif dans l'antigel dégradé de synthèse utilisé pour le test.

VIII.2 Premier essai réalisé sur un banc de corrosion conventionnel

L'enjeu des travaux présentés dans cette section était de vérifier que des attaques de corrosion localisée représentatives des attaques générées en service étaient obtenues en faisant circuler l'antigel dégradé de synthèse dans un banc de corrosion conventionnel. Il était également important d'obtenir des défaillances dans un laps de temps réduit.

Pour ce premier essai, les trois premières préconisations évoquées dans la section précédente ont été appliquées : les pièces ont été enveloppées dans du papier absorbant, un cyclage thermique permettant un passage à température ambiante a été utilisé et une surpression de 1 *bar* par rapport à la pression atmosphérique a été imposée.

Aucun parallèle n'a en revanche été fait entre les conditions mises en œuvre pour la circulation du liquide au cours de ce test et les conditions normales de circulation d'un véhicule.

Certaines contraintes liées aux bancs de corrosion multi-postes standards habituellement utilisés pour tester les radiateurs de chauffage ont dues être prises en compte pour cet essai. A titre d'exemple, aucune installation de refroidissement forcé n'existe à l'heure actuelle sur les bancs de corrosion conventionnels. Le refroidissement s'opère donc lentement à l'air libre jusqu'à ce que la température retombe à la température ambiante.

VIII.2.1 Cycle thermique

Un choix arbitraire de 5 *h* de circulation à chaud a été fait. La température choisie pour cette première période du cycle est 90 °C. Le temps de refroidissement du liquide en circulation est

VIII. Optimisation du nouveau test de corrosion

de l'ordre de 2 h 30 min pour passer de 90 °C à la température ambiante. Afin d'assurer une détection efficace des fuites, un temps long de circulation à température ambiante a été choisi : 10 h soit le double du temps de circulation à chaud. La durée totale d'un cycle pour ce premier essai sur banc conventionnel était donc de 17 h 30 min (5 h + 2 h 30 min + 10 h).

VIII.2.2 Vitesses de circulation

L'influence de la vitesse de circulation du fluide n'étant pas apparue comme prépondérante au cours de cette étude, le choix des vitesses a été fait en associant les vitesses les plus importantes aux périodes de circulation à chaud et les plus lentes aux périodes de circulation à froid. Un débit de 2000 L.h⁻¹ correspondant à une vitesse moyenne de 1,2 m.s⁻¹ a été choisi pour les 5 h de circulation à 90 °C. En ce qui concerne la période de refroidissement et la circulation à température ambiante, le débit a été fixé à 500 L.h⁻¹, soit une vitesse moyenne de 0,3 m.s⁻¹ dans les tubes.

VIII.2.3 Résultats obtenus au cours de l'essai

Le protocole expérimental exact du premier essai réalisé sur le banc de corrosion multi-postes est récapitulé dans le tableau VIII.3.

Tableau VIII.3 : *Protocole expérimental mis en œuvre pour le premier essai réalisé sur le banc de corrosion multi-postes.*

Temps	5 h	2 h 30 min	10 h
Température	90 °C	90 °C < T < T _{amb}	T _{amb}
Vitesse de circulation	1,2 m.s ⁻¹	0,3 m.s ⁻¹	0,3 m.s ⁻¹

Une défaillance a été détectée sur l'un des cinq radiateurs après 21 jours de circulation, grâce à une auréole formée sur le papier absorbant qui enveloppait les échangeurs. L'analyse des pièces a confirmé qu'un seul échangeur était défaillant. Par recouplement avec d'autres essais, il est clairement apparu que c'est la combinaison d'une légère surpression dans le circuit et de l'utilisation d'un papier absorbant qui a permis d'améliorer la détection des fuites par rapport aux premiers essais réalisés.

Des observations de la section et de la surface au niveau d'une attaque sont présentées sur la figure VIII.5. L'épaisseur du tube est double au niveau de la zone considérée. La forme du trou est toujours en bonne adéquation avec les faciès de corrosion observés sur des pièces ayant été en service. Hormis quelques produits de corrosion autour du trou, l'état de surface du matériau brasé est également représentatif de l'aspect habituel de la surface interne des tubes de radiateurs. La transition du banc en plastique vers le banc en acier inoxydable ne semble donc pas affecter de

VIII.3. Optimisation des conditions de circulation

façon significative les mécanismes de corrosion du matériau brasé avec l'antigel dégradé synthétique élaboré. Les résultats montrent donc que ce premier essai sur banc conventionnel est un essai représentatif qui permet d'obtenir des défaillances représentative de celles générées en service.

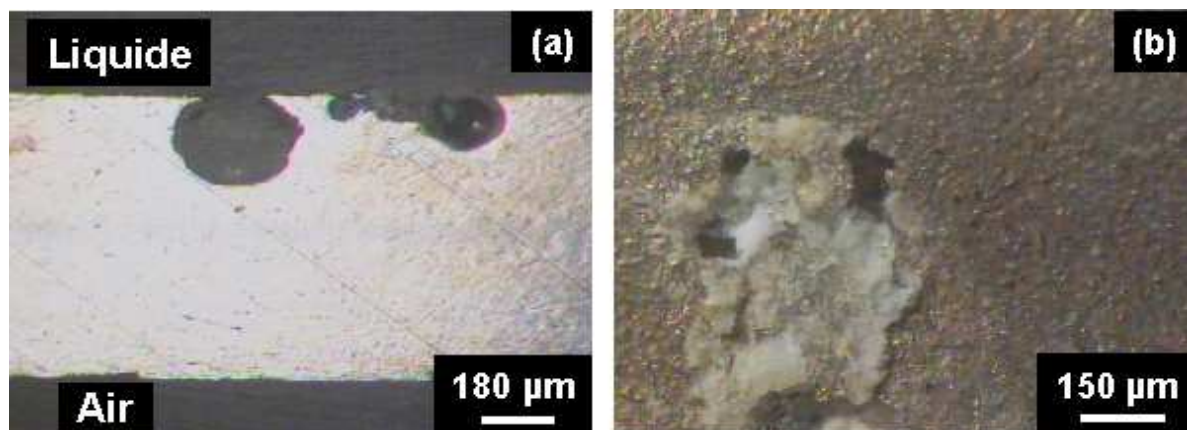


Figure VIII.5 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant (a) la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée et (b) la surface d'un tube autour d'une attaque de corrosion générée au cours du premier essai réalisé sur un banc de corrosion multi-postes standard.

En vue de développer un test de corrosion accélérée optimisé, il faudrait mettre au point un cycle de test basé sur une sélection des conditions d'utilisation journalières les plus nocives pour l'échangeur.

VIII.3 Optimisation des conditions de circulation

L'optimisation des conditions de circulation consiste à sélectionner les conditions d'utilisation journalière les plus nocives pour le radiateurs et d'estimer le temps d'utilisation du véhicule dans ces conditions comme représentant une journée de dégradation de l'échangeur. En dehors de ces périodes, la vitesse de corrosion est ainsi supposée négligeable. Les conditions d'utilisation de l'échangeur les plus sévères sont celles correspondant aux périodes au cours desquelles le liquide de refroidissement est chaud ($T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il est notable que l'utilisation d'un papier absorbant et d'une légère surpression dans le circuit a permis de fiabiliser la détection des fuites dans des expériences réalisées à des températures constamment supérieures à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans des conditions normales d'utilisation, un véhicule circule en moyenne 5 fois par jour. Son temps de roulage quotidien moyen est d'une heure. Au cours de cette heure d'utilisation, le véhicule est à l'arrêt en moyenne 10 min. Il circule à des vitesses faibles ($< 30\text{ km.h}^{-1}$) pendant environ 16 min au cours desquelles la température du liquide est de l'ordre de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une vitesse de circulation de 1 m.s^{-1} . Durant 19 min en moyenne, les véhicules roulent à des vitesses comprises entre 30 km.h^{-1} et 60 km.h^{-1} pour une température de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une vitesse de circulation de l'antigel de 2 m.s^{-1} . Le véhicule circule enfin à des vitesses supérieures à 60 km.h^{-1} pendant 15 min au

VIII. Optimisation du nouveau test de corrosion

cours desquelles la température de l'antigel est de l'ordre de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la vitesse de circulation de l'antigel comprise entre 2 et 3 m.s^{-1} . Il s'avère finalement qu'en considérant les temps au cours desquels le liquide refroidit lorsque le véhicule est à l'arrêt, la durée totale au cours de laquelle le liquide est à une température supérieure à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ est en moyenne de 84 min . Au cours de ces 84 min , la température moyenne est de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ et deux types de régime de circulation sont constatés avec d'une part des débits compris entre 0 et 1000 L.h^{-1} pendant 52 min et d'autre part des débit compris entre 1000 et 3000 L.h^{-1} pendant 32 min . Le cycle de 84 min récapitulé dans le tableau VIII.4 pourrait donc représenter une journée de dégradation de l'échangeur.

Tableau VIII.4 : Cycle optimisé proposé pour représenter une journée de dégradation du radiateur de chauffage au cours du nouveau test de corrosion.

Temps	32 min	52 min
Température	$75\text{ }^{\circ}\text{C}$	$75\text{ }^{\circ}\text{C}$
Vitesse de circulation	2000 L.h^{-1}	500 m.s^{-1}

Le cycle envisagé pourrait connaître diverses évolutions. Dans la mesure où la vitesse de corrosion augmente en augmentant la température, la durée d'un cycle représentant une journée de dégradation de l'échangeur pourrait par exemple être réduite en travaillant à une température supérieure à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette évolution nécessite de connaître avec précision le facteur accélérant mis en jeu lors du passage de l'augmentation de la température.

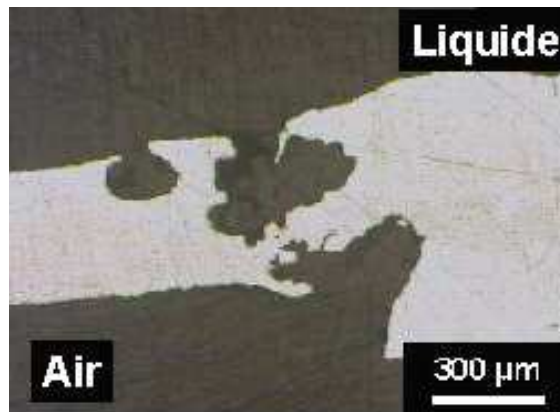


Figure VIII.6 : Micrographie obtenue en microscopie optique montrant la section d'un tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée générée au cours du nouveau test de corrosion.

VIII.4 Résultats obtenus au cours du nouveau test de corrosion

La figure VIII.6 présente une micrographie de la section du matériau brasé au niveau d'une fuite détectée après 11 jours de circulation de la solution définie dans le tableau VIII.2 dans les

VIII.5. Synthèse du chapitre VIII

conditions de circulation décrites dans le tableau VIII.4. Le faciès de corrosion observé apparaît tout à fait en accord avec l'allure des attaques générées en service.

VIII.5 Synthèse du chapitre VIII

Ce chapitre constitue l'aboutissement du travail. Il comprend tout d'abord une optimisation de la composition de la solution utilisée comme antigél dégradé synthétique, puis la validation de cette solution comme un liquide dégradé synthétique utilisable sur les bancs de corrosion conventionnels et enfin mise au point du nouveau test de corrosion avec l'optimisation des conditions de circulation. L'essai final montre que les faciès de corrosion générés au cours du nouveau test sont conformes à ce qui est observé sur des pièces corrodées en service. L'apparition de ces défaillances après seulement quelques jours d'essai est également un point fort en faveur de ce nouveau test en vue de le proposer en remplacement des anciens tests de corrosion. Le nouveau test de corrosion devrait permettre de tester de nouveaux matériaux dans des conditions représentatives des conditions rencontrées en service et d'envisager une corrélation avec les garanties associées aux produits dans la mesure où les processus de dégradation des liquides de refroidissement et la vitesse de ces processus sont connus.

VIII. Optimisation du nouveau test de corrosion

Chapitre IX

Conclusions générales

IX. Conclusions générales

Cette thèse a débuté sur un constat simple : les faciès de corrosion générés au cours des tests de corrosion communément utilisés tels que le test OY sont différents de ceux observés au niveau des fuites détectées sur des pièces corrodées en service.

L'étude a permis d'apporter des éclaircissements sur la structure métallurgique du système, sur l'initiation et la propagation de la corrosion dans le matériau brasé et enfin sur l'influence de nombreux paramètres liés au milieu sur les processus de corrosion. Cette démarche a permis d'aboutir à une proposition de protocole expérimental pour un nouveau test de corrosion.

En reprenant l'ordre dans lequel les sujets ont été abordés au cours de l'étude, une description détaillée des phases en présence dans le matériau brasé AA4343/AA3003/AA4343 a tout d'abord été réalisée. Des microstructures très hétérogènes ont été mises en évidence dans les zones où le métal s'est resolidifié (joints de brasage et placage résiduel). Outre l'aluminium et le silicium, la phase cubique $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ a été identifiée sous forme de particules grossières dans ces régions. Cette phase est également apparue récurrente dans la "bande dense en précipités" (BDP) sous forme de petits nodules qui résultent d'une précipitation à l'état solide.

Le comportement en corrosion du placage résiduel a ensuite été abordé à l'aide du tracé des courbes de polarisation dans des milieux neutres représentatifs des liquides de refroidissement. Trois types de comportement électrochimique qui dépendent des conditions expérimentales ont été mis en évidence : (i) la passivation, (ii) la passivation défectueuse caractérisée par une augmentation lente des densités de courant anodiques avec l'augmentation du potentiel et (iii) la corrosion par piqûres au potentiel de corrosion. Dans les milieux pauvres en éthylène glycol et/ou à des températures élevées, la passivation défectueuse a été observée. Ce chapitre a montré que les aiguilles de silicium ne participaient pas à la dépassivation du placage résiduel. A l'inverse, des réactivités ont été identifiées au niveau des particules de phase $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$. Au cours des premières heures d'immersion, il a été prouvé que les particules de phase $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ sont les seules à réagir en s'oxydant. Des dépôts contenant les éléments Mn , Fe et Si , probablement à l'état oxydé, ont été identifiés autour de ces particules. Il a ensuite été observé que la corrosion des particules s'atténuait puis s'arrêtait tandis que la matrice en aluminium entourant les particules se dissolvait. Cette initiation de la corrosion dans le matériau brasé est principalement localisée au niveau des vallées intergranulaires où sont concentrées les particules de phase $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$. Il a été démontré que l'addition d'éthylène glycol réduisait la vitesse d'oxydation des particules de phase $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ à tel point que pour des teneurs en éthylène glycol supérieures à 55 %, cette réactivité ne se produisait plus. Dans ces conditions, la combinaison des états passifs de la matrice en aluminium et des particules de phase $\alpha\text{-Al}(Mn, Fe)Si$ conduit à une passivité globale du placage résiduel. Il a enfin été constaté qu'en présence d'ions chlorures et dans des conditions expérimentales particulières, il était possible de générer de la corrosion par piqûres dans le placage résiduel. Ces cas n'ont pas été approfondis et nécessiteraient des investigations supplémentaires.

La propagation de la corrosion dans l'épaisseur du matériau brasé a été étudiée sur la base d'une caractérisation électrochimique utilisant également les courbes de polarisation. L'interprétation des résultats a permis d'envisager deux types de propagation de la corrosion : un premier mécanisme qui mène à une corrosion superficielle du placage résiduel et un second qui induit la formation de cavités dans les couches internes du matériau brasé (BDP et matériau de cœur). Ces deux types de mécanismes sont apparus envisageables dans la grande majorité des cas où la corrosion s'initie dans le placage résiduel. Il est intéressant de souligner que l'étape d'initiation de la corrosion est prépondérante puisque la corrosion se propage ensuite de façon superficielle ou cavernuse dans l'ensemble des conditions expérimentales où l'initiation a lieu. Il n'a pas été déterminé si l'addition de certaines espèces ou la variation de certains paramètres favorise un des mécanismes plus que l'autre. Le parallèle réalisé avec des observations de pièces défaillantes en service a permis de confirmer que les deux types de propagation se produisent. En revanche, il est évident que seule la propagation cavernuse mène à la défaillance. L'enjeu pour la suite du travail était donc de pouvoir reproduire de tels faciès de corrosion au cours d'un test de corrosion accélérée. Les faciès de corrosion très réguliers et très lisses observés au niveau des cavités constituaient la signature des défaillances qu'il fallait reproduire.

Avant de réaliser des essais sur des bancs de corrosion conventionnels, il est apparu judicieux de tester l'ensemble des paramètres susceptibles d'influencer les processus de corrosion. Ce travail a permis d'extraire ceux qu'il était souhaitable de conserver en vue de développer un test de corrosion accélérée représentatif. Concernant la composition du milieu, l'utilisation d'une teneur en éthylène glycol de 10 % est apparue judicieuse. Parmi les solutés, les ions chlorures et les glycolates ont été conservés dans le liquide dégradé de synthèse. L'addition de 354 ppm d'ions chlorures accélère nettement la vitesse de corrosion du matériau brasé sans changer de façon significative les mécanismes de corrosion. La présence de 500 ppm de glycolates permet de reproduire l'éclat métallique de la surface des tubes corrodés en service. Ce résultat a été associé à une diminution de l'adhérence des produits de corrosion en présence des glycolates. Il a aussi été constaté que la présence de flux Nocolok[®] résiduel avait un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de l'aluminium. Enfin, la variation de la vitesse de circulation du fluide entre 0,5 et 1,5 m.s⁻¹ n'a pas semblé avoir une influence significative sur la vitesse de corrosion.

A ce stade de l'étude, une proposition de composition a été formulée pour l'antigel dégradé synthétique pouvant être utilisé pour le nouveau test de corrosion. Cette composition apparaît dans le tableau IX.1. Un premier essai a été réalisé sur un banc de corrosion conventionnel avec cette solution. Les faciès de corrosion générés au cours de cet essai sont apparus représentatifs de la corrosion observée sur les pièces corrodées en service. La date de la défaillance a été établie avec précision et la durée du test suffisamment courte pour valider l'antigel dégradé de synthèse mis au point comme utilisable pour le test de corrosion accélérée. En vue de corrélérer la durée de vie des produits et la durée du test de corrosion, les conditions de circulation au cours du test ont été optimisées pour qu'un cycle représente une journée de dégradation de l'échangeur. Le tableau

IX. Conclusions générales

IX.2 récapitule les conditions de circulation choisies pour ce cycle.

Tableau IX.1 : Composition optimisée du liquide dégradé synthétique utilisé pour le nouveau test de corrosion.

Espèces	Composition optimisée
éthylène glycol	10 % en masse
Cl^-	354 ppm
glycolates	500 ppm

Tableau IX.2 : Cycle optimisé proposé pour représenter une journée de dégradation du radiateur de chauffage au cours du nouveau test de corrosion.

Temps	32 min	52 min
Température	75 °C	75 °C
Vitesse de circulation	2000 L.h ⁻¹	500 m.s ⁻¹

La figure IX.1 permet de comparer les faciès de corrosion générés en service, au cours du test OY et au cours du nouveau test de corrosion : ces observations montrent que l'objectif final de développer un test de corrosion accélérée représentatif de la corrosion générée en service est atteint au terme de cette étude.

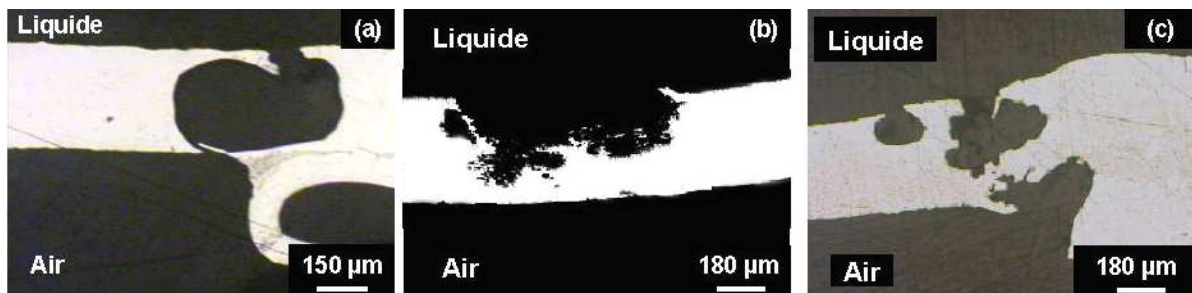


Figure IX.1 : Micrographies obtenues en microscopie optique montrant des sections de tube au niveau d'une attaque de corrosion localisée générée (a) en service, (b) au cours du test OY et (c) au cours du nouveau test de corrosion.

Bibliographie

- [Abd83] B.A. Abd-El-Nabey, N. Khalil, M.M. Eisa, and H. Sadek, Pitting corrosion of stainless steel in water-organic solvent mixtures, *Surf. Tech.*, 20, 209-217, 1983.
- [Abd84] B.A. Abd-El-Nabey, N. Khalil, and M.M. Eisa, Pitting corrosion of stainless steel in water-organic solvent mixtures : II, *Surf. Tech.*, 22, 9-14, 1984.
- [Abd04] S.S. Abdel Rehim, H.H. Hassan, and M.A. Amin, Chronoamperometric studies of pitting corrosion of Al and (Al-Si) alloys by halide ions in neutral sulphate solutions, *Corros. Sci.*, 46, 1921-1938, 2004.
- [Ale02] D.T.L. Alexander and A.L. Greer, Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys, *Acta Materialia*, 50, 2571-2583, 2002.
- [AlK95] F.M. Al-Kharafi and W.A. Badawy, Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II - Effect of chloride ions, *Electrochim. Acta*, 40, 12, 1811-1817, 1995.
- [Alu83] Aluminium - Properties and physical metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, USA, 1983.
- [And80] W.A. Anderson and H.C. Stumpf, Effect of manganese on the electrode or free corrosion potentials of aluminum, *Corrosion*, 36, 4, 212-213, 1980.
- [Ash01] Handbook of fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, USA, 2001.
- [Asm72] Metals handbook, atlas of microstructures of industrial alloys, 7, ASM international, Metals Park, USA, 8th , 1972.
- [Bal03] E. Balitchev, T. Jantzen, I. Hurtado, and D. Neuschütz, Thermodynamic assesment of quaternary system Al-Fe-Mn-Si in the Al-rich corner, *Comp. Coupling of Phase Diagrams Thermochem.*, 27, 275-278, 2003.
- [Bar75] J.G. Barlock and L.F. Mondolfo, Structure of some aluminium-iron-magnesium-manganese-silicon alloys, *Z. Metallkde*, 66, 10, 605-611, 1975.
- [Bar97] C. Baret-Blanc, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056, PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 1997.

- [Ben98] R. Benedictus, S.D. Meijers, A.J. Wittebrood, and J.H.W. de Wit, Influence of alloying additions on corrosion behaviour of aluminium brazing sheet, ICAA6, 3, The Japan Inst. of Light Met., Tokyo, Japan, 1577-1582, 1998.
- [Bla97] C. Blanc, B. Lavelle, and G. Mankowski, The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy, Corros. Sci., 39, 3, 495-510, 1997.
- [Buc95] R.G. Buchheit, A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys, J. Electrochem. Soc., 142, 11, 3994-3996, 1995.
- [Car97] P. Carbonini, T. Monetta, D.B. Mitton, and F. Belluci, Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media, J. Appl. Electrochem., 27, 1135-1142, 1997.
- [Chi04] J. Chivot, Thermodynamique des produits de corrosion, ISBN : 2-9510108-6-9, ANDRA, Chatenay-Malabry, France, 2004.
- [Con02] M. Conde, Properties of working fluids - Brines, www.mrc-eng.com, 2002.
- [Cos98] Thermodynamical database for light metal alloys COST 507, Ansara, European commission EUR 18171, 18499 and 18475, Bruxelles, Belgium, 1st ed. , 1998.
- [Dav96] G. Davignon, A. Serneels, B. Verlinden, and L. Delaey, An isothermal section at 550 °C in the Al-rich corner of the Al-Fe-Mn-Si system, Metall. Trans. -A-, 27A, 3357-3361, 1996.
- [Deh06] M. Dehmas, R. Valdés, M.C. Lafont, J. Lacaze, and B. Viguiet, Identification of intermetallic precipitates formed during re-solidification of brazed aluminium alloys, Scripta Mat., under review, 2006.
- [Dic92] Dictionary of inorganic compounds, 1, Chapman et Hall, New York, USA, 1992.
- [Don84] A.L. Dons, AlFeSi-particles in commercial pure aluminium, Z. Metallkde, 75, 2, 170-174, 1984.
- [Don85] A.L. Dons, AlFeSi-particles in industrially cast aluminium alloys, Z. Metallkde, 76, 9, 609-612, 1985.
- [Enc93] Encyclopedia of Chemical Technology, 12, John Wiley and Sons Ed., New York, USA, 4th ed , 1993.
- [Eva60] U.R. Evans, The corrosion and oxidation of metals, Edward Arnold LTD., London, England, 1960.
- [Fle74] M.C. Flemings, Solidification processing, McGraw-Hill, Inc., New York, USA, 1974.
- [Hcp69] Handbook of chemistry and physics, 7, Weast R.C. Ed., Boca Raton, USA, 50th ed , 1969.
- [Hcp82] Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA, 63rd ed , 1982.
-

BIBLIOGRAPHIE

- [Imi98] Imix Instruction Manual, Princeton Gamma-Tech Inc., Princeton, USA, 1998.
- [Irh92] Industrial Refrigeration Handbook, McGraw-Hill Ed., New York, USA, 1992.
- [Iso93] Y. Isobe, K. Takeuchi, M. Tanaka, and M. Mori, Development of corrosion resistant brazing sheet for drawn cup type evaporators. Part 2 : application to evaporator, SAE congress, paper 930149, SAE International, Warrendale, USA, 1993.
- [Ivs03] Formation IVST : le brasage, La Verrière, France, 2003.
- [Kra04] M.V. Kral, H.R. McIntyre, and M.J. Smillie, Identification of intermetallic phases in eutectic Al-Si casting alloy using electron backscatter diffraction pattern analysis, *Scripta Metallurgica*, 51, 215-219, 2004.
- [Kra05] M.V. Kral, A crystallographic identification of intermetallic phases in Al-Si alloys, *Materials Letters*, 59, 2271-2276, 2005.
- [Kre02] N. Krendelsberger, F. Weitzer, and J.C. Schuster, On the constitution of the system Al-Mn-Si, *Metall. Mater. Trans. -A-*, 33A, 3311-3319, 2002.
- [Kri01] J.V. Kristiansand and A.L. Dons, The type of Fe- and Mn- bearing particles in Al-7%Si foundry alloys, and the effect on the brittleness, *Aluminium*, 77, 284-287, 2001.
- [Kuo91] M. Kuo and R.A. Fournelle, Diffusion induced grain boundary migration (DIGM) and liquid film migration (LFM) in an Al-2.07%Cu alloy, *Acta metall. mater.*, 39, 2835-2845, 1991.
- [Kur98] S. Kuroda and K. Tohma, Electrochemical properties of Al-Si alloys brazing filler, *ICAA6*, 3, The Japan Inst. of Light Met., Tokyo, Japan, 1543-1550, 1998.
- [Lac05] J. Lacaze, S. Tierce, M.-C. Lafont, Y. Thebault, N. Pébère, G. Mankowski, C. Blanc, H. Robidou, D. Vaumousse, and D. Daloz, Study of the microstructure resulting from brazed aluminium materials used in heat exchangers, *Mat. Sci. Eng. A*, 413-414, 317-321, 2005.
- [Lam84] C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution, *Electrochim. Acta*, 29, 1581-1588, 1984.
- [Lan72] Langes's handbook of chemistry, McGraw-Hill Inc., New York, USA, 15th ed , 1972.
- [Lan97] D. Landolt, *Traité des matériaux : corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 12, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Switzerland, 1997.
- [Lau02] D.C. Lauzon and H.W. Swidersky, Myth about aluminium brazing with non-corrosive fluxes, www.solvay.com, 2002.
- [Lee00] W-J. Lee and S-I. Pyun, Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution, *Electrochim. Acta*, 45, 1901-1910, 2000.
- [Li03] Y.J. Li and L. Arnberg, Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogeneization, *Mater. Sci. Engin. -A-*, 347, 130-135, 2003.

- [Lme06] London metal exchange, Data and prices, www.lme.co.uk/datapricespricegraphs.asp, 2006.
- [Mad03] M. Madera, W. Hoflinger, and R. Kadnar, Ion chromatographic identification and quantification of glycol degradation products, *J. Chromato. -A-*, 997, 279-284, 2003.
- [Mar93] G.J. Marshall, R.K. Bolingbroke, and A. Gray, Microstructural control in a aluminum core alloy for brazing sheet applications, *Metall. Trans. -A-*, 24A, 1935-1942, 1993.
- [Mei97] S. Meijers, Corrosion of aluminium brazing sheet, PhD thesis, Technische universiteit Delft, Nederland, 1997.
- [Mon76] L.F. Mondolfo, *Aluminium alloys : Structure and properties*, Butterworth and co., 1976.
- [Mon79] L.F. Mondolfo, The effect of manganese on the properties of aluminum, *Light metal age*, 37, 20-25, 1979.
- [Mon88] C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, and F. Zucchi, Corrosion behaviour of the aluminium alloy AA6351 in glycol/water solutions degraded at elevated temperature, *Werkstoffe und Korrosion*, 39, 379-384, 1988.
- [Mos87] W.C. Moshier, G.D. Davis, and J.S. Ahearn, The corrosion and passivity of aluminium exposed to dilute sodium sulfate solutions, *Corros. Sci.*, 27, 6, 785-801, 1987.
- [Mun67] D. Munson, Clarification of the phases occurring in aluminium-rich aluminium-iron-silicon alloys with particular reference to the ternary phase Alpha-AlFeSi, *J. Inst. Metals*, 95, 217-219, 1967.
- [Nis86] K. Nisancioglu and O. Lunder, Significance of the electrochemistry of Al-base intermetallics in determining the corrosion behavior of aluminium alloys, *Aluminium Alloys - Physical and mechanical properties*, 2, Chameleon Press, London, England, 1125-1140, 1986.
- [Nis90] K. Nisancioglu, Electrochemical behavior of aluminum-base intermetallics containing iron, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1, 69-77, 1990.
- [Nyl96] M. Nylen, U. Gustavsson, B. Hutchinson, and A. Ortnas, Mechanistic studies of brazing in clad aluminium alloys, *ICAA5*, 3, Trans Tech Publication, Grenoble, France, 1703-1708, 1996.
- [Phi61] H.W.L. Philipps and P.C. Varley, *Equilibrium phase diagrams of aluminium alloy systems*, The aluminum development association, London, England, 1961.
- [Phr50] G. Phragmén, On the phases occurring in alloys of aluminium with copper, magnesium, manganese, iron, and silicon, *J. Inst. Met.*, 77, 489-552, 1950.
- [Pou63] M. Pourbaix, *Atlas des équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars et Cie Ed, Paris, France, 1963.
- [Rhe87] W-H. Rhee, Y-D. Song, and D.N. Yoon, A critical test for the coherency strain effect on liquid film and grain boundary migration in Mo-Ni-(Co-Sn) alloy, *Acta Metall*, 35, 1, 57-60, 1987.

BIBLIOGRAPHIE

- [Riv81] V.G. Rivlin and G.V. Raynor, Critical evaluation of constitution of aluminium-iron-silicon system, *Int. Metals rev.*, , 3, 133-152, 1981.
- [Ros83] W.J. Rossiter, P.W. Brown, and M. Godette, The determination of acidic degradation products in aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography, *Solar Energy Mater.*, 9, 267-279, 1983.
- [Sau96] N. Saunders, Phase diagram calculations for commercial Al-alloys, ICAA5, 2, Trans Tech Publication, Grenoble, France, 667-672, 1996.
- [Sch83] D.J. Schmatz, Grain boundary penetration during brazing of aluminum, *Weld. Res. Supp.*, 267s-271s, 1983.
- [Sco91] A.C. Scott, R.A. Woods, and J.F. Harris, Accelerated Corrosion test methods for evaluating external corrosion resistance of vacuum brazed heat exchangers, SAE congress, paper 910590, SAE International, Warrendale, USA, 1991.
- [Sek01] D.P. Sekulic, Molten aluminum equilibrium membrane formed during controlled atmosphere brazing, *Int. J. Engin. Sci.*, 39, 229-241, 2001.
- [Sek05] D.P. Sekulic, P.K. Galenko, M.D. Krivilyov, L. Walker, and F. Gao, Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 1 : Experimental evidence and kinetics, *Int. J. of Heat and Mass transfert*, 48, 12, 2372-2384, 2005.
- [Ser94] O. Seri, The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron, *Corros. Sci.*, 36, 10, 1789-1803, 1994.
- [Sig98] C. Sigli, L. Maenner, C. Sztur, and R. Shahani, Phase diagram, solidification and heat treatment of aluminum alloys, ICAA6, 1, The Japan Inst. of Light Met., Tokyo, Japan, 87-98, 1998.
- [Sio64] Solubilities of organic and inorganic compounds, ternary systems : Part 1, 2, Pergamon Ed., Paris, France, 1964.
- [Sku01] D.P. Sekulic, B.J. Zellmer and N. Nigro, Influence of joint topology on the formation of brazed joints, *Model. Sim. Mat. Sci. Engin.*, 9, 357-369, 2001.
- [Sku05] D.P. Sekulic, P.K. Galenko, M.D. Krivilyov, L. Walker and F. Gao, Dendritic growth in Al-Si alloys during brazing. Part 2 : Computational modeling, *Int. J. of Heat and Mass transfert*, 48, 12, 2385-2396, 2005.
- [Son04] G. Song and D. StJohn, Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol, *Corros. Sci.*, 46, 1381-1399, 2004.
- [Sul60] M.S. Sulonen, Discontinuous mode of dissolution of a β phase precipitate into α Cu – Cd solid solutions, *Acta Met.*, 8, 669-676, 1960.
- [Sun67] C.Y. Sun and L.F. Mondolfo, A clarification of the phases occurring in aluminium-rich aluminium-iron-silicon alloys, *J. Inst. Metals*, 95, page384, 1967.

- [Sun85] B. Sundman and B. Jansson, The Thermo-calc databank system, *Calphad*, 9, 2, 153-190, 1985.
- [Tec06] Propriétés technologiques de l'aluminium et de ses alliages corroyés : assemblage par brasage, *Techniques de l'ingénieur*, M439, 1-5, 2006.
- [Tib97] Technical informations on brazing, 1997.
- [Tie05] S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, G. Mankowski, H. Robidou, D. Vaumousse, and J. Lacaze, Solidification and phase transformations in brazed aluminium alloys used in automotive heat exchangers, *Int. J. Cast Met. Res.*, 18, 370-376, 2005.
- [Tin97] Technical informations on Nocolok flux, 1997.
- [Val05] Rapport interne : analyses de liquides de refroidissement dégradés, 2005.
- [Van05] E. Van Gheem, A new methodology for electrochemical impedance spectroscopy in the presence of non-linear distortions and non-stationary behavior : application to pitting corrosion of aluminium, PhD thesis, Vrije Universiteit of Brussel, Belgium, 2005.
- [Var99] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Dunod, Paris, France, 1999.
- [Wal90] B. Wallis and U. Bentrup, Zur thermischen Entwässerung von $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, *Z. anorg. allg. Chem.*, 589, 221-227, 1990.
- [Won80] D. Wong and F.H. Cocks, The use of zinc to control aluminum corrosion in aqueous glycol solutions, *Corrosion*, 36, 11, 587-591, 1980.
- [Won97] T.T. Wong and G.Y. Liang, Effect of laser melting treatment on the structure and the corrosion behaviour of aluminium and Al-Si alloys, *J. of Materials Processing Technology*, 63, 930-934, 1997.
- [Woo97] R. A. Woods, Liquid Film Migration during aluminum brazing, VTMS3, 314, SAE international, Warrendale, USA, 639-648, 1997.
- [Yan97] H.S. Yang, A new light optical metallographic technique for revealing grain structures of common 2000, 5000 and 7000 Series aluminum alloys, *Mater. Charact.*, 38, 3, 165-175, 1997.
- [Yoo01] J.S. Yoon, S.H. Lee, and M.S. Kim, Fabrication and brazeability of three layers 4343/3003/4343 aluminum clad sheet by rolling, *J. Mater. Process. Tech.*, 111, 1-3, 85-89, 2001.
- [Zak89] A. Zakharov, I. Guldin, A. Arnold, and Y.U. Matsenko, *Izvestia Akademii Nauk SSSR Metally*, 4, 214-218, 1989.
- [Zam81] M. Zamin, The role of Mn in the corrosion behaviour of Al-Mn alloys, *Corrosion*, 37, 11, 627-632, 1981.
- [Zel01] B.J. Zellmer, N. Nigro, and D.P. Sekulic, Numerical modelling and experimental verification of the formation of 2D and 3D brazed joints, *Model. Sim. Mat. Sci. Engin.*, 9, 339-355, 2001.

TITRE : Etude de la corrosion des alliages d'aluminium brasés constituant les échangeurs thermiques utilisés dans les véhicules automobiles.

RESUME : La représentativité des tests de corrosion est un sujet récurrent dans les études de durabilité des matériaux. Le travail s'est intéressé aux alliages d'aluminium brasés AA4343/AA3003/AA4343 utilisés pour la fabrication des échangeurs thermiques automobiles. Leur structure métallurgique et leurs mécanismes de dégradation en corrosion ont été étudiés. L'étape d'initiation dans le placage resolidifié a été associée à des interactions entre les particules de phase $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ et l'aluminium. Un couplage galvanique entre la couche noble que constitue le placage résiduel et le matériau de cœur induit ensuite une propagation caverneuse. L'influence de la composition de l'électrolyte et de la température a été évaluée. L'utilisation d'un antigel dégradé synthétique à pH neutre, contenant 10 % d'éthylène glycol, des chlorures (354 ppm) et des glycolates (500 ppm) permet d'obtenir des faciès de corrosion comparables à ceux générés en service.

MOTS CLES : Corrosion, alliages d'aluminium, brasage, eau-éthylène glycol, microstructure, test de corrosion.

TITLE : Corrosion study of brazed aluminium alloys used in automotive heat exchangers.

ABSTRACT : The representativity of corrosion testing is a recurrent topic in studies of material durability. This work was devoted to brazed aluminium alloys AA4343/AA3003/AA4343 used for automotive heat exchangers. The metallurgical structure and the mechanisms of corrosion degradation were investigated. The initiation of the corrosion in the resolidified cladding was associated to $\alpha-Al(Mn, Fe)Si$ phase particles / (Al) matrix interactions. Then, a galvanic coupling between the noble layer constituted by the residual cladding and the core material was found to induce cavernous propagation of the corrosion. The influence of electrolyte composition and temperature was investigated. The use of a synthetic degraded coolant at neutral pH, containing 10 percent ethylene glycol, chloride (354 ppm) and glycolate (500 ppm) allows corrosion features comparable to those generated in service to be obtained.

KEYWORDS : Corrosion, aluminium alloys, brazing, water-ethylene glycol, microstructure, corrosion testing.