

Chapitre 10

LA TENUE À LA CORROSION DE L'ALUMINIUM EN MILIEU MARIN

1. Les caractéristiques du milieu marin	147
1.1 L'eau de mer	147
1.2 L'atmosphère marine	147
2. La tenue à la corrosion de l'aluminium sous contrôle du film d'oxyde naturel	148
3. L'influence du pH	148
4. L'influence des éléments d'addition	148
5. Les formes de corrosion de l'aluminium	149
5.1 La corrosion uniforme	149
5.2 La corrosion par piqûres	149
5.3 La corrosion transcristalline et la corrosion intercristalline	150
5.4 La corrosion feuilletante	151
5.5 La corrosion à la ligne d'eau	151
5.6 La corrosion caverneuse	152
6. La corrosion galvanique	152
6.1 Notion de pile	152
6.2 Les conditions de la corrosion galvanique	153
6.3 Notion de potentiel	154
6.4 Aspects pratiques de la corrosion galvanique de l'aluminium en milieu marin	155
6.5 Cas des contacts hétérogènes immergés	155
6.6 Cas des contacts hétérogènes émergés	155
6.7 Influence de la nature du métal en contact avec l'aluminium	156
7. Le ternissement et le noircissement de l'aluminium	157
8. Le rôle et la prévention des salissures marines	157
9. L'influence du soudage et des dispositions constructives	159
9.1 Influence du soudage	159
9.2 Influence des dispositions constructives	159
10. La sensibilité à la corrosion des alliages d'aluminium dans les applications marines ..	159
10.1 Choix des alliages pour les applications marines	159
10.2 Sensibilité des 5000 à la corrosion intercristalline	160
11. Les tests de corrosion	162
11.1 Test relatif à la corrosion exfoliante	162
11.2 Test relatif à la corrosion intercristalline des 5000	163
11.3 Test relatif à la corrosion intercristalline des 6000	163

10. LA TENUE À LA CORROSION

L'ENVIRONNEMENT marin est un milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la plupart des matériaux. Il suffit pour s'en rendre compte de voir dans quel état se trouvent les vieux navires et les épaves abandonnés sur le littoral, qu'ils soient en bois ou en acier.

Rares sont les métaux qui résistent sans protection dans ce milieu. Le bronze en fait partie. Dans les musées du pourtour de la Méditerranée, il est possible d'admirer des statues retrouvées sur les épaves antiques qu'elles ornaient et qui sont restées plusieurs siècles, et même deux millénaires, immergées dans l'eau de mer.

La très longue expérience de la tenue à la corrosion de l'aluminium en atmosphère marine ou dans l'eau de mer ^[1] permet de supputer que l'aluminium aura une durée de vie en milieu marin d'une exceptionnelle longévité qui se mesure d'ores et déjà en décennies ! On peut affirmer que l'aluminium est le « métal de la mer » de l'époque moderne.

Bien que cette évidence soit aujourd'hui largement admise, la question de la tenue à la corrosion de l'aluminium dans les applications marines mérite à elle seule un long détour pour en rappeler les principes de

base et éviter ainsi quelques déboires ou des protections superfétatoires.

Bien que les métallurgistes et les corrosionnistes aient mis au point au milieu du xx^e siècle des alliages « intrinsèquement » résistants à la corrosion en milieu marin – les aluminium-magnésium de la famille 5000 –, on observe néanmoins ici et là des cas de corrosion. Leur analyse montre que, très souvent, l'origine des corrosions tient aux dispositions constructives et aux conditions de service inadaptées à l'aluminium.

TRICAT 50



DE L'ALUMINIUM EN MILIEU MARIN

1. LES CARACTÉRISTIQUES DU MILIEU MARIN

Il faut distinguer entre l'eau de mer et l'atmosphère marine.

1.1 L'eau de mer

La mer est un milieu liquide dans lequel se trouvent en équilibre :

- des sels minéraux dissous, de l'ordre de 30 à 35 g par litre,
- des gaz dissous, dont 5 à 8 ppm d'oxygène (1),
- des organismes vivants,
- des matières organiques en décomposition,
- des matières minérales en suspension.

L'ensemble constitue un milieu très complexe dont l'influence de chaque facteur, qu'il soit d'ordre chimique (la composition), d'ordre physique (la température, la pression), d'ordre biologique (la faune et la flore), sur la tenue à la corrosion des métaux n'est ni réellement séparable, ni séparément quantifiable.

Les grands océans, Atlantique, Indien et Pacifique, qui communi-

quent entre eux dans l'hémisphère Sud, ont à peu près la même salinité totale, de 32 à 37 g. l⁻¹ dont 30 g. l⁻¹ de chlorure de sodium, le « sel ».

La salinité des mers fermées ou isolées peut être très différente de celle des grands océans et varier en cours d'année en fonction des saisons. Ainsi, la mer Baltique a une salinité totale de 8 g. l⁻¹, la mer Noire : 22 g. l⁻¹, la Méditerranée : 41 g. l⁻¹, et le golfe Arabo-Persique : 57 g. l⁻¹ [2].

L'agressivité de l'eau de mer vis-à-vis des métaux et des autres matériaux est due à l'abondance de chlorures « Cl⁻ ».

L'expérience et les résultats des essais de corrosion montrent que la tenue à la corrosion de l'aluminium est la même quel que soit la mer ou l'océan. Des essais comparatifs sur les mêmes alliages immergés en mer du Nord (16 à 17 g. l⁻¹ de chlorures, variation annuelle de température 0 à 18 °C) et dans le golfe Arabique (26 à 34 g. l⁻¹ de chlorures, variation annuelle de température 17 à 30 °C) montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux sites bien que la salinité varie du simple au double [3].

Quand l'eau d'un port est polluée par des rejets urbains ou industriels, la tenue à la corrosion de l'aluminium peut en être modifiée, sous réserve, bien sûr, que les éléments polluants aient une influence sur la corrosivité de l'eau de mer vis-à-vis de l'aluminium (2).

1.2 L'atmosphère marine

L'agressivité de l'atmosphère marine est accentuée par l'humidité et les embruns, qui sont constitués de très fines gouttelettes d'eau de mer emportées par le vent. L'influence de l'atmosphère marine – dont l'effet s'atténue fortement à quelques kilomètres du rivage – dépend de l'orientation et de l'intensité des vents dominants.

(1) ppm = partie par million ou mg. l⁻¹.

(2) L'eau de mer diluée des estuaires est généralement plus agressive vis-à-vis des matériaux, y compris l'aluminium, que l'eau de mer du large. Ce paradoxe peut s'expliquer de diverses manières : les précipitations de carbonate de calcium et de magnésium, qui déposent sur le métal un film plus ou moins protecteur, ne se font pas dans une eau de mer diluée. L'activité biologique y est ralentie. Les rejets domestiques ou industriels viennent modifier les équilibres physico-chimiques et sont éventuellement des agents corrosifs en eux-mêmes.

MODULE D'HABITATION



2. LA TENUE À LA CORROSION DE L'ALUMINIUM SOUS CONTRÔLE DU FILM D'OXYDE NATUREL

La très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium est due à la présence permanente sur le métal d'un film d'oxyde naturel constitué d'alumine de formule Al_2O_3 , qui rend ce métal « passif » à l'environnement.

Bien qu'il ait une très faible épaisseur, comprise entre 5 et 10 nanomètres (3), ce film d'oxyde constitue une barrière entre le métal et le milieu ambiant.

Il se forme instantanément dès que le métal entre en contact avec un milieu oxydant : l'oxygène de l'air, l'eau. La vitesse de formation de ce film est de l'ordre du millième de seconde et se produit même sous des pressions très faibles d'oxygène, de l'ordre du millibar.

La stabilité physico-chimique du film d'oxyde a donc une très grande importance pour la résistance à la corrosion de l'aluminium. Elle dépend des caractéristiques du milieu, dont le pH, et aussi de la composition de l'alliage d'aluminium.

3. L'INFLUENCE DU pH

La vitesse de dissolution du film d'oxyde dépend du pH du milieu (figure 123). Elle est très forte en milieu acide et en milieu alcalin, et elle est faible dans les milieux proches de la neutralité (pH 5 à 9). Le film d'oxyde est donc très stable dans l'eau de mer, dont le pH est de 8 à 8,2.

Contrairement à une idée fort répandue, le pH n'est pas le seul critère à prendre en compte pour prédire la tenue de l'aluminium dans un milieu aqueux : la nature des acides ou des bases joue un rôle prépondérant. Cela est très important quand on doit choisir un produit nettoyant ou décapant pour l'aluminium.

Les hydracides tels que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique attaquent fortement l'aluminium, d'autant plus qu'ils sont en solution concentrée. Mais l'acide nitrique concentré n'a pas d'action sur l'aluminium (4). Il peut être utilisé en concentration supérieure à 50 % pour le décapage de l'aluminium et de ses alliages. Les acides organiques n'ont qu'une action très modérée sur l'aluminium.

C'est également vrai en milieu alcalin : la soude caustique, la potasse attaquent sévèrement l'aluminium. Par contre, l'ammoniac concentré a une action beaucoup plus modérée. Il en est de même des bases organiques.

4. L'INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION

Certains éléments d'addition des alliages d'aluminium renforcent les propriétés protectrices du film d'oxyde naturel. D'autres, au contraire, les affaiblissent. Parmi les premiers, il faut citer le magnésium, dont l'oxyde (la magnésite) se combine à l'alumine. Il améliore les propriétés protectrices du film d'oxyde naturel, ce qui explique les performances remarquables de tenue à la corrosion des alliages au magnésium de la famille 5000 : 5754, 5083, 5383, 5086, etc.

Au contraire, le cuivre est un des éléments qui affaiblissent les propriétés protectrices du film d'oxyde. C'est la raison pour laquelle il est très fortement déconseillé d'utiliser, en milieu marin, sans protection spéciale, les alliages d'aluminium au cuivre de la famille 2000 ainsi que ceux de la famille 7000 qui ont une addition de cuivre.

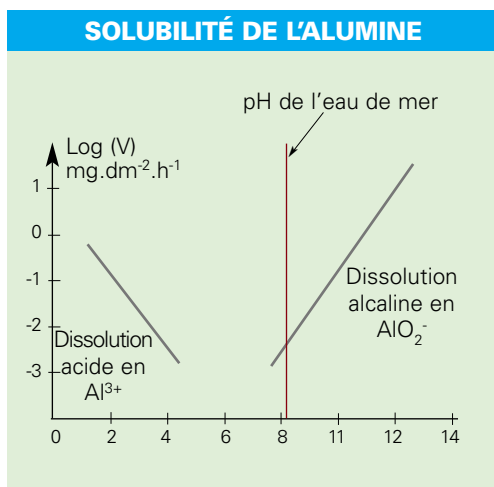


Figure 123

(3) Un nanomètre vaut un milliardième de mètre (10⁻⁹ m).

(4) Il contribue même par sa fonction oxydante à renforcer très légèrement la couche d'oxyde.

PASSERELLE D'ACCÈS



5. LES FORMES DE CORROSION DE L'ALUMINIUM

Ne sont citées ici que les formes de corrosion qu'on peut éventuellement rencontrer en milieu marin sur les alliages de corroyage des familles 1000, 3000, 5000, 6000, et les alliages de moulage au silicium (40000) ou au magnésium (50000).

Ce sont :

- la corrosion uniforme,
- la corrosion par piqûres,
- la corrosion transcristalline,
- la corrosion intercristalline,
- la corrosion feuilletante,
- la corrosion à la ligne d'eau,
- la corrosion caverneuse,
- la corrosion galvanique.

5.1 La corrosion uniforme

Ce type de corrosion se traduit par une diminution d'épaisseur régulière et uniforme de la surface du métal. La vitesse de dissolution peut varier de quelques microns par an, dans un milieu non agressif, à plusieurs microns par heure selon la nature de l'acide ou de la base en solution dans l'eau.

En milieu marin, que ce soit en immersion dans l'eau de mer ou sous l'effet de l'atmosphère marine, la corrosion uniforme est infime, de l'ordre du micromètre par an. Elle n'est pas mesurable.

Il en résulte que la durée de service d'un matériel en alliage d'aluminium adapté au milieu marin n'est pas limitée par ce type de corrosion.

5.2 La corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion très localisée commune à beaucoup de métaux (figure 124). Elle se traduit par la formation de cavités dans le métal, dont le diamètre et la profondeur varient selon un certain nombre de paramètres inhérents soit au métal (nature de l'alliage, conditions d'élaboration, etc.), soit au milieu : concentration en sels minéraux, etc.

L'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres dans les milieux dont le pH est voisin de la neutralité, c'est-à-dire, en fait, tous les milieux naturels dont les eaux de surface, l'eau de mer, l'humidité de l'air.

Contrairement à d'autres métaux usuels, cette forme de corrosion attire l'attention parce que les piqûres de corrosion de l'aluminium sont toujours recouvertes de pustules blanches d'alumine hydratée gélatineuse $Al(OH)_3$ très volumineuses. Le volume de la pustule est toujours plus important que celui de la cavité sous-jacente.

La corrosion par piqûres se développe sur des sites où le film d'oxyde naturel présente des défauts (amincissement, rupture locale, lacune), provoqués par diverses causes liées aux conditions de transformation, aux élé-

ments d'addition. L'expérience montre que les zones meulées, rayées lors des opérations de chaudronnage, de pliage, de soudage, sont des niches où les piqûres pourront se développer pendant les premières semaines d'immersion dans l'eau de mer.

Ce qui importe pour l'utilisateur, c'est de connaître la vitesse d'approfondissement des piqûres, dès lors qu'elles sont initiées. Contrairement à d'autres métaux, dont les produits de corrosion sont solubles, ce qui est le cas du zinc, l'alumine $Al(OH)_3$, est insoluble dans l'eau, si bien qu'une fois formée, elle reste accrochée à la surface du métal, dans les anfractuosités de la piqûre. Ce faisant, l'alumine hydratée freine considérablement les échanges entre l'eau de mer ou l'humidité de l'air et le métal.

La vitesse de corrosion par piqûres de l'aluminium et de ses alliages décroît donc très vite dans la plupart des milieux, y compris dans l'eau de mer. Des mesures de profondeur de piqûres faites à intervalles réguliers ont montré que la vitesse de piqûration « v » est liée au temps « t » par des relations du type $v = Kt^{1/3}$.

L'expérience pluridécennale de l'emploi de l'aluminium non protégé dans le bâtiment en bord de mer (toitures, bardages) et dans la construction navale confirme les

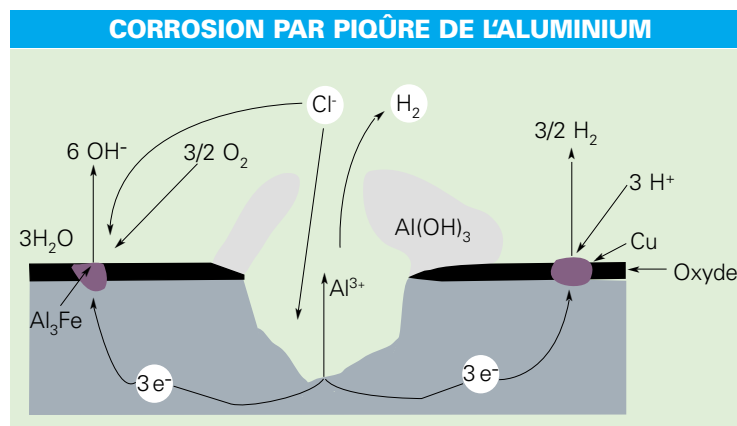


Figure 124

résultats obtenus en laboratoire ou en exposition naturelle, ou en station de corrosion, pendant une longue durée : la profondeur des piqûres une fois formées pendant les premiers mois de service n'évolue pratiquement plus ensuite.

Ce ralentissement de la vitesse de corrosion par piqûres explique que l'on puisse utiliser du matériel en aluminium dans certains milieux naturels (atmosphère rurale, atmosphère marine, eau de mer) sans aucune protection pendant des décennies. C'est aussi vrai en atmosphère marine (figure 125) qu'en immersion dans l'eau de mer (figure 126). Dans un cas comme dans l'autre, la profondeur des piqûres éventuelles dépasse rarement le millimètre après plusieurs années.

5.3 La corrosion trans-cristalline et la corrosion inter-cristalline

La corrosion à l'intérieur du métal, à l'échelle du grain, peut se propager de deux manières (figure 127) :

- dans toutes les directions : la corrosion affecte indifféremment tous les constituants métallurgiques, il n'y a pas de corrosion sélective. C'est la corrosion transgranulaire ou corrosion transcristalline, ainsi appelée parce qu'elle progresse à l'intérieur des grains,
- suivant des chemins préférentiels : la corrosion progresse le long des joints des grains. Contrairement à la corrosion transgranulaire, cette forme de corrosion consomme très peu de métal.

Elle n'est pas décelable à l'œil nu. Il faut faire un examen micrographique, généralement sous un grossissement de 50, pour la déceler. Quand elle pénètre en profondeur, elle réduit les caractéristiques mécaniques, en particulier l'allongement, et elle peut même provoquer des ruptures de pièces.

La corrosion intercristalline se propage à partir de piqûres. Il n'y pas de rapport entre la profondeur de pénétration de la corrosion intercristalline et le diamètre des piqûres de corrosion. En d'autres termes, la corrosion intercristalline peut se propager aussi en profondeur à partir de très petites piqûres superficielles.

La corrosion intercristalline est causée par la différence de potentiel électrochimique qui peut exister entre le grain lui-même et la zone des joints de grains où peuvent se produire des précipitations de composés intermétalliques, telle la phase $\beta\text{Al}_3\text{Mg}_2$ pour les alliages au magnésium. Le potentiel de dissolution de cet intermétallique est très électro-négatif : $-1\,150\text{ mV ECS}$ par rapport au grain : -750 mV .

La corrosion intercristalline peut se développer si trois conditions sont simultanément réunies :

- présence d'un milieu aqueux corrosif,
- différence de potentiel d'au moins 100 mV entre les intermétalliques et la solution solide,
- précipitation continue dans les joints de grains des intermétalliques.

Compte tenu de la différence de potentiel de 400 mV entre la phase $\beta\text{Al}_3\text{Mg}_2$ et le grain, les alliages aluminium-magnésium sont sensibles à cette forme de corrosion dans des conditions bien définies et bien connues, rappelées au paragraphe 10.2.

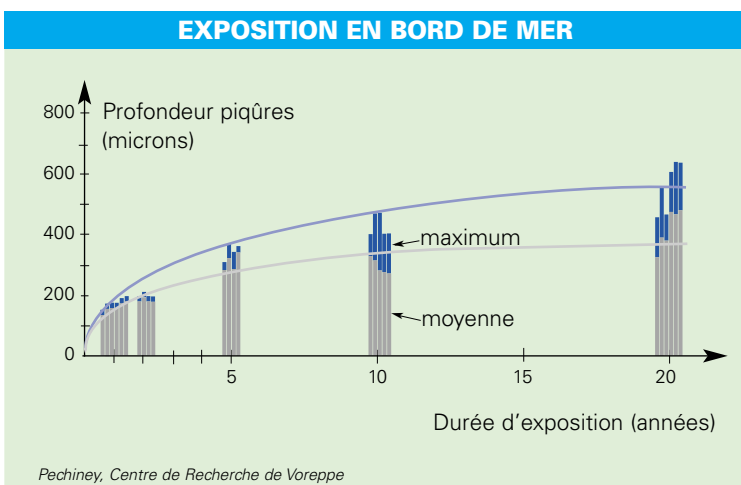


Figure 125

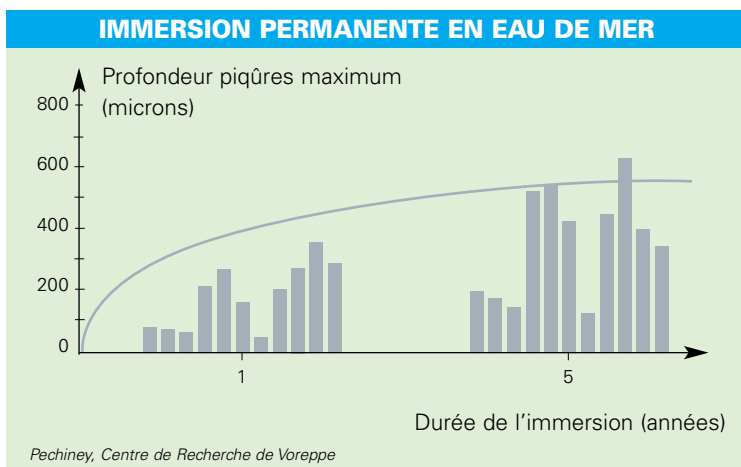


Figure 126

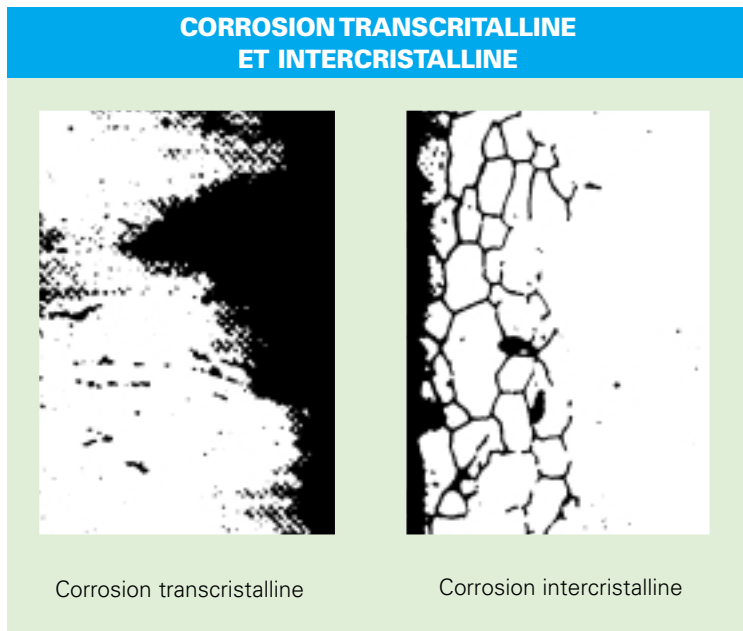


Figure 127

Il est habituel d'évaluer l'intensité de la corrosion intercrystalline par le nombre de couches de grains atteintes. Il est admis que la corrosion intercrystalline est superficielle et sans danger si elle ne se propage pas au-delà de 3 ou 4 couches, ce qu'on observe sur les alliages de la famille 6000.

Les tests sélectifs pour détecter la sensibilité à la corrosion intercrystalline des alliages d'aluminium sont indiqués au paragraphe 11.

5.4 La corrosion feuilletante

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion qui se propage suivant des plans parallèles à la direction du laminage (ou du filage) entre lesquels subsistent des feuillettes de métal non attachés. L'accumulation des produits de corrosion provoque le gonflement de la zone corrodée, écartant les fines lamelles de métal comme les feuilles d'un livre, d'où le nom de « corrosion feuilletante ».

La sensibilité des alliages d'aluminium à cette forme de corrosion, très caractéristique (figure 136, p. 162), dépend des conditions de transformation (gamme de laminage ou de filage, taux d'écroutissage, texture de grains allongée).

Sur les alliages aluminium-magnésium (5083, 5383, 5086, etc.), l'état H116, contrôlé au test ASSET (5), est désensibilisé à cette forme de corrosion.

5.5 La corrosion à la ligne d'eau

Cette forme de corrosion concerne les structures métalliques, en particulier en acier, semi-immersées : la zone immergée, très proche de la limite air/eau, peut subir une corrosion préférentielle, parfois sévère (6).

Sur l'aluminium, cette corrosion est due à la différence de concentration en chlorures qui est créée du fait de l'évaporation dans la partie la plus mince du film d'eau qui mouille le métal (figure 128). Il en résulte une différence de potentiel de dissolution qui peut être impor-

tante entre le bas et le haut du ménisque qui est anodique, donc corrodé [4].

L'aluminium et ses alliages ne sont pas très sensibles à cette forme de corrosion dans l'eau de mer. Ainsi, la ligne de flottaison des barges, des navires dont la coque n'est pas peinte, n'est pas préférentiellement corrodée dans l'eau de mer. Il en est de même des pieux de soutien et des flotteurs des pontons des ports de plaisance.

Cet effet est très atténué dans l'eau en mouvement qui renouvelle constamment le ménisque.

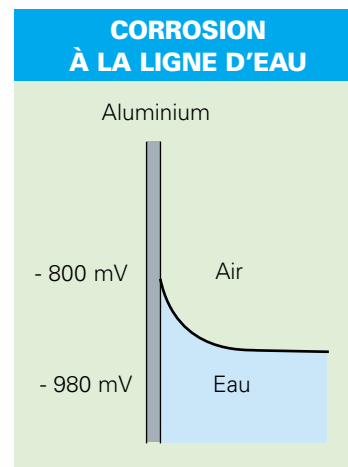


Figure 128

Si l'on veut éviter tout risque de corrosion à la ligne d'eau, quand les eaux sont stagnantes, il faut peindre de part et d'autre de la ligne de séparation air/eau.

(5) Cf. paragraphe 11.

(6) Sur l'acier, cette forme de corrosion appelée « corrosion par aération différentielle » est due à la différence de concentration en oxygène entre la couche d'eau immédiatement au contact de l'air, donc plus riche en oxygène, et celle de dessous. La corrosion se produit au-dessous de la ligne d'eau.

5.6 | La corrosion caverneuse

On l'appelle aussi « corrosion sous dépôt ». Elle se développe dans les recoins, sous les dépôts, là où l'eau pénètre et ne se renouvelle pas (figure 129).

La corrosion caverneuse progresse généralement peu sur l'aluminium, sans doute à cause de la précipitation de l'alumine – produit de la corrosion – qui colmate rapidement les accès aux recoins. En effet, on constate très souvent, lors du démontage d'un assemblage riveté ou vissé ayant séjourné très longtemps dans l'eau de mer, qu'entre les deux tôles, il y a un dépôt continu d'alumine.

Il faut néanmoins éviter, autant que possible, de laisser lors de l'assemblage des recoins qui peuvent être, à la longue, des niches à corrosion. On évitera donc les soudures discontinues, « en chenille », sur des structures immergées en permanence ou même par intermittence.

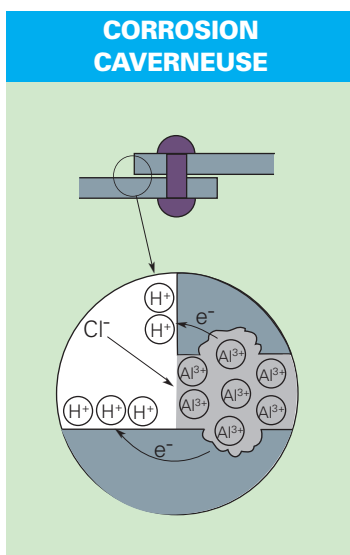


Figure 129

6. | LA CORROSION GALVANIQUE

La crainte, parfois exagérée, de la corrosion galvanique a été longtemps un frein au développement de l'aluminium, que ce soit dans la construction navale ou dans l'équipement du littoral.

La longue expérience acquise des applications de l'aluminium en milieu marin fait que l'on sait maintenant apprécier, à leur juste niveau, les risques de corrosion galvanique de l'aluminium dans les assemblages hétérogènes entre l'aluminium et les métaux usuels tels qu'on en trouve en construction navale (ou dans d'autres applications).

Cela est d'autant plus nécessaire qu'il n'est ni possible, ni même souhaitable, pour des raisons économiques et techniques, de réaliser des équipements entièrement homogènes en aluminium. Par exemple, sur un navire de plaisance, les arbres de transmission, les hélices, les vannes, les canalisations ne sont pratiquement jamais en aluminium.

Il appartient donc au concepteur et à l'exploitant de faire en sorte que les contacts en milieu marin entre l'aluminium et les autres métaux ne puissent induire une corrosion galvanique. C'est tout à fait possible, sans difficulté, à condition d'observer quelques règles élémentaires fondées sur les principes de base, en particulier la notion de pile, la notion d'échelle de potentiel et, bien évidemment, aussi sur l'expérience.

6.1 | Notion de pile

Lorsque deux métaux ou alliages de nature différente, par exemple du cuivre et du zinc, sont mis en contact direct (ou reliés électriquement) dans un milieu humide et conducteur de l'électricité, par exemple une solution d'acide sulfurique, l'un des deux métaux – ici le zinc – se consomme tandis que l'autre, le cuivre, conserve son intégrité et son aspect.

C'est une pile (7) constituée de deux électrodes, chacun des métaux (figure 130) :

■ celui qui se consomme est appelé l'*anode*, siège d'une réaction d'oxydation :

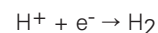


ou



quand c'est de l'aluminium,

■ l'autre, appelé la *cathode*, est le siège d'une réaction de réduction, le plus souvent à celle des ions H^{+} présents dans l'eau (8) :



Il y a dégagement d'hydrogène. Le volume dégagé est sans commune mesure avec la masse de métal dissoute à l'anode. Il est de 33,6 l, dans les conditions standard : à 25 °C sous une pression de 1 013 mbar, pour 27 g d'aluminium.

Les réactions à l'anode et à la cathode ont lieu simultanément et sont équilibrées en charges électriques « e^{-} ». Dans le cas de la

(7) Ainsi appelée parce que le premier générateur de courant, inventé par Volta en 1800, était un empilement de rondelles de zinc et de cuivre, isolées les unes des autres par du feutre, immergées dans une solution diluée d'acide sulfurique.

(8) Les ions H^{+} proviennent soit de la dissociation de l'eau elle-même, soit d'un acide dissous dans l'eau.

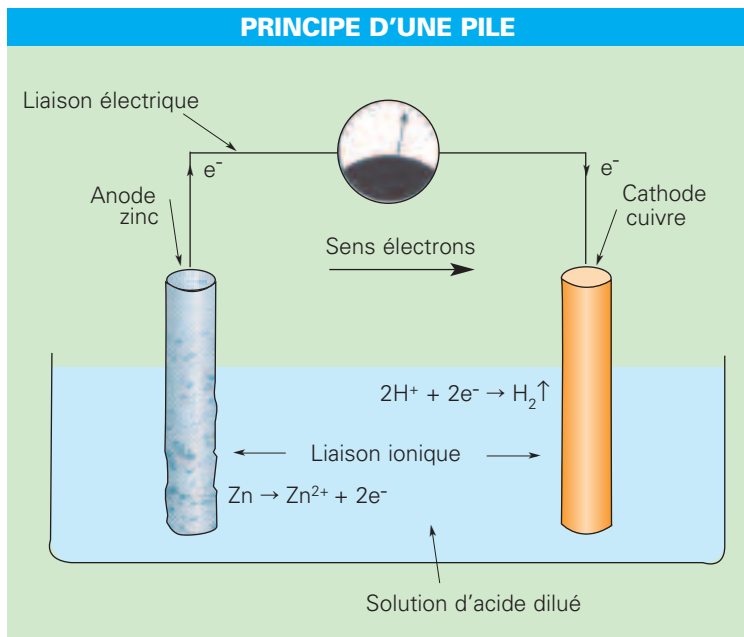


Figure 130

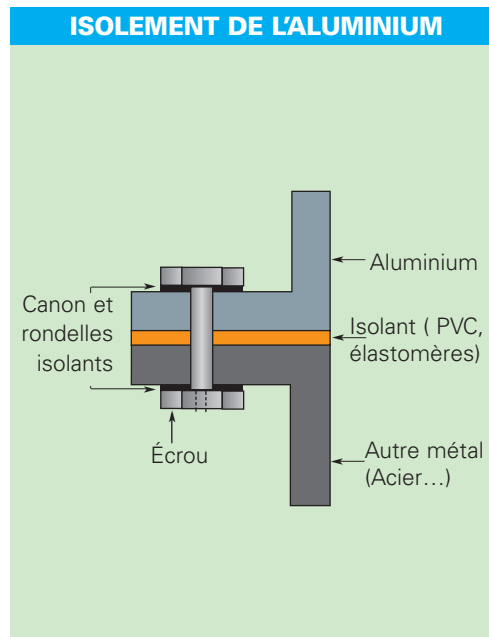
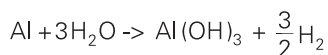


Figure 131

corrosion galvanique de l'aluminium, la réaction globale est la suivante :



Il y a dégagement d'hydrogène (à la cathode) et dissolution de l'aluminium (à l'anode) avec formation d'alumine $Al(OH)_3$.

6.2

Les conditions de la corrosion galvanique

Ces équations simplifiées montrent que, pour qu'il y ait corrosion galvanique, il faut que trois conditions soient simultanément réunies :

- présence d'un électrolyte,
- continuité électrique,
- nature différente des métaux.

■ Présence d'un électrolyte : la zone des contacts doit être mouillée par de l'eau ou par de l'eau de mer. La corrosion galvanique est d'autant plus forte que le milieu est plus conducteur, elle sera donc beaucoup plus intense en immersion dans l'eau de mer,

dont la résistance est de l'ordre de 10 à 25 $\Omega \cdot cm^{-1}$, que dans l'eau douce (ou l'eau de pluie), dont la résistance atteint plusieurs milliers de $\Omega \cdot cm^{-1}$, selon l'origine des eaux.

■ Continuité électrique entre les deux métaux, soit par contact direct, soit par une liaison entre les deux métaux (par exemple des vis de serrage).

En conséquence, l'un des moyens, bien simple, d'éviter la corrosion galvanique est d'isoler aussi soigneusement que possible les deux métaux. Pour cela, il suffit d'interposer une forte résistance ohmique, c'est-à-dire un isolant (figure 131), tel du néoprène (9).

Comme dans toute pile, tout ce qui ralentit ou freine les réactions électrochimiques sur les électrodes réduit son débit. On dit qu'il y a « polarisation ». Appliquée au cas de la corrosion galvanique, l'accumulation des produits de corrosion dans la zone des contacts entre les deux métaux la ralentit.

Ainsi, quand on démonte des assemblages mixtes de tôles en acier et en alliage d'aluminium boulonnées l'une contre l'autre, sans aucun isolement, qui ont été immergés pendant plusieurs années dans l'eau de mer, on trouve dans la zone des contacts un « cataplasme » très dense d'alumine. La corrosion de l'aluminium reste limitée parce que l'alumine a beaucoup ralenti les échanges ioniques (10).

■ Métaux de nature différente : c'est ici qu'intervient la notion de potentiel, qu'il faut développer.

(9) C'était la solution autrefois la plus utilisée dans la construction navale. Pour les structures immergées, on lui préfère maintenant la protection cathodique (cf. chapitre 11).

(10) Il va de soi qu'on ne peut compter sur cette corrosion initiale pour espérer une protection, plus ou moins illusoire, à terme.

6.3 | Notion de potentiel

C'est une donnée thermodynamique qui mesure l'aptitude à l'oxydation d'un métal. Plus le potentiel est électronégatif, plus le métal a tendance à s'oxyder.

Un potentiel se mesure en millivolts (mV) par rapport à une électrode de référence et dans un milieu bien défini. Les corrosionnistes utilisent, le plus souvent, l'électrode au calomel saturé (ECS) comme référence.

On obtient un classement – une échelle – des métaux et alliages, dont on trouvera un extrait dans le tableau 67 pour les métaux usuels dans l'eau de mer naturelle en mouvement.

Le classement dans cette échelle de potentiel permet de prévoir lequel des deux métaux, en cas de contact dans un milieu aqueux, ou plus précisément dans l'eau de mer, sera attaqué :

- celui qui est le plus électronégatif si tous deux ont un potentiel électronégatif,
- celui qui est électronégatif si l'autre est électropositif.

Par exemple, dans le couple :

Zinc $E_d = - 1\ 130\text{ mV}$

Fer $E_d = - 610\text{ mV}$

c'est le zinc qui se corrode (11).

L'expérience montre que la corrosion galvanique ne se produit que si les deux métaux en contact ont une différence de potentiel d'au moins 100 mV.

Les alliages d'aluminium utilisés dans les applications marines ont des potentiels de dissolution très

(11) C'est ce qui explique l'efficacité du zingage de l'acier et donc le développement de l'acier galvanisé dans beaucoup d'applications où il faut le protéger contre la corrosion.

POTENTIELS DE DISSOLUTION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM (SOLUTION NaCl, H ₂ O ₂ , ASTM G 69)	
Alliage	Potentiel mV ECS
1050A	- 750
3003	- 740
5052	- 760
5056	- 780
5083	- 780
5086	- 760
5154	- 770
5182	- 780
5454	- 770
5456	- 780
6005A	- 710
6060	- 710
6061	- 710
6063	- 740
42000 (A-S7G03)	- 820
51300 (A-G5)	- 870

Tableau 66

POTENTIELS DE DISSOLUTION MESURÉS DANS L'EAU DE MER NATURELLE EN MOUVEMENT À 25°C	
Alliage	Potentils de dissolution (mV ECS) (*)
Graphite	+ 90
Acier inoxydable	- 100
Titane	- 150
Inconel	- 170
Cupronickel 70-30	- 250
Cupronickel 90-10	- 280
Bronze	- 360
Laiton	- 360
Cuivre	- 360
Plomb	- 510
Acier ordinaire	- 610
Fonte	- 610
Cadmium	- 700
Aluminium	- 750
Zinc	- 1 130
Magnésium	- 1 600

(*) mV ECS = millivolt, électrode au calomel saturé.

Tableau 67

proches les uns des autres (tableau 66). Il en résulte qu'en milieu marin il n'y a aucun risque de corrosion galvanique entre ces alliages d'aluminium. C'est également vrai pour les alliages de moulage. C'est la raison pour laquelle on utilise fréquemment des raidisseurs en 6000 soudés sur des tôles en 5000.

6.4 Aspects pratiques de la corrosion galvanique de l'aluminium en milieu marin

La corrosion galvanique est un phénomène très localisé et bien souvent limité à la zone des contacts. En théorie, la densité de courant qui détermine la vitesse de dissolution du métal anodique dépend du rapport :

$$\frac{\text{surface cathodique}}{\text{surface anodique}}$$

L'expérience montre que l'on ne peut rien attendre de ce rapport de surface parce que la corrosion galvanique se développe surtout dans la zone des contacts ou à proximité. Il faut donc estimer la surface anodique à peu près égale à celle de la surface cathodique.

En d'autres termes, une petite pièce, par exemple une vis ou une sonde, en cuivre ou en alliage cuivreux, fixée sans aucune précaution d'isolement sur une structure importante en alliage d'aluminium, le tout immergé en permanence, provoquera une forte corrosion galvanique à l'endroit de sa fixation.

La position de l'aluminium dans l'échelle des potentiels (tableau 67) montre que, dans presque tous les cas d'assemblage avec un autre métal usuel (12), il sera l'anode de la pile ainsi

constituée, donc susceptible de subir une corrosion galvanique, si les conditions s'y prêtent.

Pour apprécier au mieux les risques de corrosion galvanique de l'aluminium dans un assemblage hétérogène, il faut distinguer entre :

- une structure immergée (œuvres vives),
- une structure émergée (œuvres mortes), et, dans ce cas, il faut tenir compte de la nature du métal.

Remarque : L'anodisation ne constitue pas du tout une protection contre la corrosion galvanique.

6.5 Cas des contacts hétérogènes immergés

Quand les contacts sont immergés, conformément à ce qui a été dit plus haut, la corrosion galvanique de l'aluminium est inéluctable au contact de la plupart des métaux usuels (13). Son intensité dépendra de la nature du métal, de la composition du milieu et de la durée, s'il s'agit d'un endroit mouillé épisodiquement.

La protection de la structure en aluminium s'impose et on pourra choisir entre plusieurs solutions :

- l'isolement : en interposant entre les deux métaux des joints en matière plastique. Ainsi, en pratique, sur une canalisation, il suffit de placer entre les brides en aluminium de la canalisation et celles d'une vanne en acier inoxydable ou en laiton, par exemple, un joint isolant suffisamment épais,
- la peinture : il faut masquer d'abord la surface cathodique, c'est-à-dire l'autre métal. Ne peindre que l'aluminium se révèle être beaucoup moins efficace,
- la protection cathodique : c'est la solution la plus pratique (14), la

plus utilisée maintenant pour neutraliser les couples galvaniques entre la coque d'un navire en aluminium et le système de propulsion (arbre et hélice), ou les autres implantations sur la coque (crépines, accessoires divers).

Remarque : L'abandon accidentel d'un outil en acier, par exemple une clef de serrage, en fond de cale peut provoquer une corrosion galvanique si de l'eau stagne en permanence dans la zone où séjourne la pièce en acier (ou en tout autre métal).

6.6 Cas des contacts hétérogènes émergés

L'expérience, maintenant pluri-décennale, des applications de l'aluminium en milieu marin, que ce soit à bord des navires ou dans les équipements du littoral, montre que les contacts avec l'acier ordinaire, nu ou revêtu (galvanisé, cadmié), avec l'acier inoxydable, ne provoquent pas de corrosion galvanique significative de l'aluminium et des alliages (15) des familles 1000, 3000, 5000, 6000 (16).

(12) Sauf avec le cadmium, le zinc et le magnésium. Il n'y aura donc pas de corrosion galvanique de l'aluminium au contact de la visserie en acier galvanisé ou en acier cadmié. Mais cela est vrai tant qu'il y a du zinc ou du cadmium sur l'acier, lesquels, on le sait, se consomment pour protéger l'acier.

(13) C'est aussi la situation des contacts hétérogènes dans les fonds du navire, si de l'eau vient à y stagner.

(14) Cf. chapitre 11.

(15) Plusieurs raisons expliquent cela : il y a formation d'un film de produits de corrosion (rouille, alumine) sur les faces en contact qui, comme on l'a vu plus haut, freine les réactions électrochimiques.

(16) Dans certains cas, les alliages au cuivre des familles 2000 et 7000 sont sensibilisés à la corrosion au contact de l'acier.

C'est si vrai que l'on ne protège pratiquement plus ces contacts, aussi bien à bord des navires (17) que sur les équipements du littoral, sauf bien évidemment dans le cas où on souhaite éviter les coulures de rouille sur des structures en aluminium (dans le cas de contact avec l'acier). On utilise maintenant des joints de transition en acier-aluminium (18) pour réaliser les jonctions soudées entre une coque et ses alliages.

(17) Pour des raisons de sécurité (cf. chapitre 9), toutes les masses métalliques à bord d'un navire ou sur une structure appelée à recevoir des installations électriques doivent être en équipotentiel. Même si on isole les contacts pour des raisons de corrosion ou de commodité, il faut ménager, en un point, une liaison électrique par un câble souple ou une tresse.

(18) Cf. chapitre 9.

6.7 Influence de la nature du métal en contact avec l'aluminium

Le risque de corrosion galvanique peut être plus important au contact de certains métaux et alliages.

Le cuivre et ses alliages

Si le contact entre les alliages d'aluminium et le cuivre et ses alliages (laiton, bronze) ne donne pas lieu à une corrosion galvanique notable, en position émergée, en milieu marin et humide, il est préférable, quand c'est possible, de ménager un isolant entre les deux métaux si on veut éviter une dégradation superficielle et locale de l'aluminium.

Par contre, le produit de la corrosion du cuivre et de ses alliages, le « vert de gris », est agressif vis-à-vis de l'aluminium et de ses alliages, au contact desquels il est réduit en fines particules de cuivre. Celles-ci provoquent localement une corrosion par piqûres de l'aluminium. C'est la raison pour laquelle il est préférable de protéger les structures qui se trouvent en dessous d'un accessoire en cuivre, en bronze ou en laiton. Le mieux serait bien sûr de les peindre pour éviter la formation de vert de gris.

Le plomb

Le plomb est fréquemment utilisé pour lester les navires de plaisance. Le couple aluminium-plomb fonctionne très fortement en eau de mer. Il faut donc absolument empêcher toute pénétration d'eau dans la quille quand celle-ci est lestée de plomb avec de la grenaille ou avec des « gueuses ». Pour éviter la corrosion galvanique qui risque d'être très sévère, on procède généralement comme suit (19) :

■ l'intérieur de la quille accessible depuis le fond du navire est soigneusement dégraissé,

■ on coule au fond de la quille une résine sur une épaisseur de 15 à 20 mm,

■ après séchage de la résine, on place la grenaille (ou les gueuses) de plomb en évitant soigneusement le contact avec le bordé en aluminium de la quille,

■ les vides autour des gueuses, ou de la grenaille, sont comblés avec de la résine dont le niveau supérieur dépassera de 20 à 25 mm celui du plomb,

■ l'accès de la quille est obturé par un moyen approprié pour empêcher toute pénétration d'humidité dans la quille.

Il n'est pas possible de poser à même le fond de cale du plomb pour lester un bateau. Il faut qu'il soit enfermé dans une gaine étanche pour éviter qu'en présence d'humidité, il y ait corrosion galvanique de l'aluminium, ou entraînement des sels de plomb issus de l'attaque de celui-ci. Les sels de plomb provoquent une attaque par piqûres de la coque, là où ils seront entraînés par l'humidité.

Si le lest en plomb est fixé directement à la coque, il faut l'isoler soigneusement de celle-ci, comme indiqué à la figure 132.

L'usage de peinture à base de minium (de plomb) pour protéger des pièces en acier à bord d'un navire en aluminium est à proscrire car les oxydes de plomb, comme ceux du cuivre, provoquent une corrosion sévère de l'aluminium en présence d'humidité.

(19) Toutes ces précautions visant à isoler soigneusement le plomb des parois de la quille s'avéreront illusoire si les soudures de la quille sont poreuses ! La pénétration lente de l'eau de mer par les fissures dues à de mauvaises soudures entraînerait à moyen terme une corrosion irrémédiable de la quille.

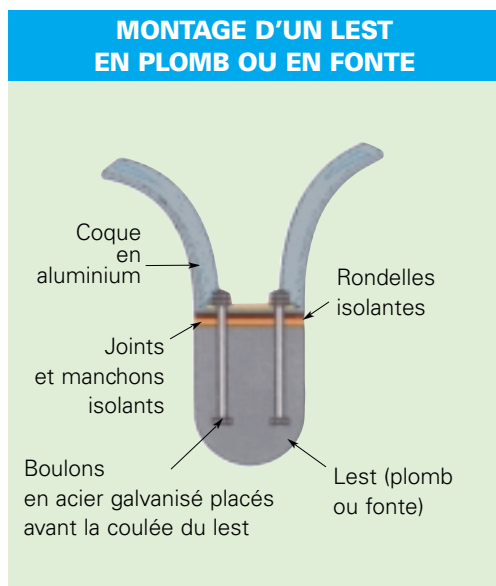


Figure 132

Le mercure

L'aluminium subit une corrosion très sévère au contact du mercure. L'attaque se présente sous forme d'efflorescences lamellaires blanches. Elle est d'autant plus étendue que la quantité du mercure est importante ou finement divisée. L'effet du mercure est d'autant plus insidieux qu'il se produit dans les points bas où s'accumulent les fines gouttelettes de mercure.

Il est donc très vivement déconseillé d'introduire sur un navire des appareils de mesure, baromètres ou thermomètres, contenant du mercure, dont le renversement ou le bris pourrait induire une corrosion sévère de la coque.

Le graphite

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un métal (mais d'un métalloïde), le contact avec du graphite en milieu humide provoque une corrosion galvanique plus ou moins intense selon la porosité du graphite. Il est déconseillé d'utiliser des graisses graphitées à bord des navires en aluminium.

Quant au contact entre l'aluminium et les composites en fibres de carbone, on manque de recul pour se référer à l'expérience encore limitée de l'emploi de matériel en fibres de carbone à bord des navires en aluminium.

Les essais en laboratoire, en immersion dans l'eau de mer artificielle, montrent que l'aluminium subit une légère attaque, très superficielle, au contact de pièces en fibres de carbone.

Remarque : Au mouillage, à quai, il faut utiliser de préférence des amarres en chanvre ou en fibres synthétiques, de manière à établir une discontinuité électrique entre le navire en aluminium et l'ancre ou les armatures métalliques du quai.

7. LE TERNISSEMENT ET LE NOIRCISSEMENT DE L'ALUMINIUM

En atmosphère humide ou en contact avec l'eau de mer ou l'eau douce, l'aluminium subit un ternissement plus ou moins marqué selon le milieu. Ce phénomène, désigné sous le nom de noircissement, n'est pas une corrosion du métal mais seulement l'altération des propriétés optiques du film d'oxyde naturel. Il n'induit pas une sensibilité ultérieure à la corrosion.

Pour éviter le noircissement de certaines pièces en milieu marin, il faut soit les anodiser, soit les briller, la première méthode étant de loin la plus durable. On l'utilise pour les mâts de bateaux.

8. LE RÔLE ET LA PRÉVENTION DES SALISSURES MARINES

Les sels d'aluminium n'étant pas, comme les sels de cuivre (ou de mercure), toxiques pour les organismes vivants, ceux-ci peuvent s'accrocher sans difficulté sur les surfaces d'aluminium et y croître tranquillement si rien ne vient les en déloger.

Il en est ainsi des salissures marines : barnacles, coraux, algues, éponges, etc. Elles ne provoquent pas de corrosion notable du métal sous-jacent, tout au plus une légère attaque très superficielle de quelques centièmes de millimètres. Les coquillages laissent une empreinte pratiquement indélébile sur le métal.

Comme pour les autres métaux, on peut utiliser des peintures « antifouling » sur l'aluminium pour empêcher le développement des salissures marines (20).

Seule réserve, très importante : il faut proscrire les peintures antifouling à base de sels de cuivre, de sels de mercure ou de sels de plomb qui provoquent une grave corrosion (21). Cette corrosion, de nature galvanique, se développe par réduction des sels de cuivre, des sels de mercure ou des sels de plomb au contact de la surface en aluminium. Elle peut endommager de manière irrémédiable la coque d'un navire.

(20) Cf. chapitre 11.

(21) L'usage des antifouling à base de sels minéraux est interdit.

PASSERELLE D'ACCÈS



INFLUENCE DES DISPOSITIONS CONSTRUCTIVES

MAUVAIS	BON	MAUVAIS	BON
		<p style="text-align: center;">Humidité</p>	
<p style="text-align: center;">Humidité</p>	<p style="text-align: center;">Joint étanchéité</p>		
<p style="text-align: right;">Extérieur</p>	<p style="text-align: right;">Extérieur</p> <p style="text-align: center;">Joint étanchéité</p> <p style="text-align: left;">Joint étanchéité</p>		
<p style="text-align: center;">Zone difficile à nettoyer</p> <p style="text-align: left;">Mauvais accrochage des peintures</p>	<p style="text-align: center;">Zone facile à nettoyer</p> <p style="text-align: left;">Bon accrochage des peintures</p>	<p style="text-align: center;">Soudure en « chenille »</p>	<p style="text-align: center;">Soudure continue</p>

9. L'INFLUENCE DU SOUDAGE ET DES DISPOSITIONS CONSTRUCTIVES

L'expérience montre que les dispositions constructives ont une influence déterminante sur la corrosion en service des structures en alliage d'aluminium.

9.1 Influence du soudage

L'expérience montre que les structures soudées des alliages des familles 1000, 3000, 5000, 6000 ont une tenue à la corrosion analogue à celle des surfaces non soudées. En d'autres termes, pourvu que le soudage soit fait dans les « règles de l'art » avec les alliages d'apport adéquats (22), les cordons de soudure et les zones affectées thermiquement ne sont nullement le siège de corrosion préférentielle.

Il en est de même pour le collage, qui n'affecte pas non plus la tenue à la corrosion des éléments ainsi assemblés.

9.2 Influence des dispositions constructives

En dépit de l'excellente tenue à la corrosion des alliages utilisés en construction navale (ou dans les applications marines), on observe encore des corrosions en service.

L'analyse de ces cas montre que ce sont le plus souvent des dispositions adoptées lors de la conception qui ont provoqué ces désordres. La figure 133 illustre les cas classiques de dispositions constructives néfastes à la bonne tenue à la corrosion.

L'expérience montre que les zones où de l'eau stagne, celles où s'accumulent des poussières (et des suies) peuvent subir des corrosions très sévères sous forme de piqûres profondes, et même de perforations.

Il faut donc faciliter l'évacuation de l'eau, y compris celle des condensations fréquentes sur les parois soumises à des variations de température, aérer autant que possible les volumes plus ou moins accessibles (ballasts, cales, etc.).

Ces zones, ainsi que les caissons étanches (ou les volumes réservés de flottabilité) devront être l'objet d'une surveillance régulière et d'un entretien plus fréquent que le reste de la structure.

Enfin, tout ce qui contribue à maintenir une humidité permanente, tels certains revêtements, doit être soigneusement évité. Ainsi, les mousses (ou les nappes isolantes en laine de roche ou en produits similaires) utilisées pour isoler thermiquement, placées contre une paroi en aluminium, seront disposées de telle sorte qu'elles ne puissent être un piège à condensation ou être infiltrées par l'humidité.

Les revêtements de sol seront, de préférence, collés pour éviter les infiltrations d'humidité entre eux et le « sol » en aluminium.

Remarque : Les courants électriques vagabonds peuvent être un facteur provoquant la corrosion de la surface de la coque au contact de l'eau de mer. Ainsi que cela a été rappelé (23), la coque (et toute autre structure métallique du bateau) ne doit jamais servir de conducteur de retour du courant, qu'il soit continu ou alternatif.

(22) Cf. chapitre 6.

(23) Cf. chapitre 9.

10. LA SENSIBILITÉ À LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DANS LES APPLICATIONS MARINES

L'expérience maintenant pluridécennale des applications marines de l'aluminium montre que la résistance à la corrosion est remarquable.

Toutefois :

- certaines familles d'alliage sont contre-indiquées pour ce type d'application,
- les gammes de transformation doivent être adaptées pour éviter une sensibilisation accidentelle des 5000 à la corrosion structurale (corrosion inter cristalline, corrosion feuilletante ou corrosion sous contrainte).

Enfin, les conditions de service en température doivent être contrôlées également pour ne pas dépasser certains seuils et durées de maintien en température. L'état H116 présente l'avantage de subir un contrôle obligatoire de la sensibilité à la corrosion feuilletante.

10.1 Choix des alliages pour les applications marines

Si la préférence va aux 5000 et aux 6000 pour leur tenue à la corrosion, pour leur soudabilité et leur niveau de caractéristiques mécaniques, d'autres alliages de corroyage des familles 1000 et 3000 peuvent aussi trouver des applications non structurales en décoration, en agencement intérieur, etc.

Par contre, l'emploi des alliages des familles 2000 et 7000 doit rester l'exception compte tenu de

leur faible résistance à la corrosion. Il est indispensable qu'ils soient spécialement protégés en cas d'usage en milieu marin.

Les 2000 et les 7000 au cuivre ne sont pas soudables par les procédés classiques à l'arc. Par contre, les 7000 sans cuivre, par exemple le 7020 ou le 7108, sont eux facilement soudables et présentent un niveau élevé de caractéristiques mécaniques après soudage. Cette propriété intéressante pourrait être un atout pour la chaudronnerie en général et la construction navale en particulier.

Mais la zone affectée thermiquement présente une très grande sensibilité à la corrosion feuilletante dans tous les milieux, au point qu'il a fallu abandonner le développement de ces alliages en dehors d'applications très spécifiques, hors du domaine courant.

Sous réserve de progrès décisifs pour maîtriser la sensibilité à la corrosion feuilletante, il n'est pas possible dans l'état actuel (24) des connaissances sur la métallurgie de ces alliages de les utiliser en construction navale sans protection spéciale [5].

Les alliages de moulage couramment utilisés en applications marines sont le 42100 (A-S7G03), le 42200 (A-S7G06) et le 51100 (A-G3).

10.2 Sensibilité des 5000 à la corrosion intercrystalline

Depuis le début des années 1950, il est bien connu que les alliages aluminium-magnésium peuvent présenter une sensibilité à la corrosion intercrystalline, d'autant plus marquée que la teneur en magnésium est élevée. C'est la raison pour laquelle les alliages industriels ne dépassent généralement pas 5,5 % en magnésium.

Cette sensibilité est due aux modifications de la répartition du magnésium dans le métal à l'état solide. La solubilité du magnésium dans l'aluminium est très élevée à chaud, 15 % à 450 °C, mais elle n'est plus que de 1 % à la température ambiante.

Dès que la température passe au-dessous de 450 °C, le magnésium précipite alors sous forme d'intermétalliques Al_3Mg_2 (ou Al_8Mg_3), couramment désignée « phase β ». Mais, quand certaines conditions sont réunies, ces précipités peuvent se rassembler aux joints de grains. On dit que le métal est « sensibilisé ». Un examen

micrographique révèle facilement l'état de l'alliage, sensibilisé ou non (figure 134).

La précipitation aux joints de grains de la phase β , qui a tendance à être continue, est d'autant plus rapide et plus dense que :

- la teneur en magnésium est élevée,
- la température de service est élevée,
- l'écrouissage est important.

Ainsi que l'illustre la figure 135, il y a un domaine de température, entre 125 et 225 °C, de forte sensibilisation. En fait, pour les alliages les plus chargés en magnésium, au-delà de 5 %, la sensibilisation peut commencer à plus basse température.

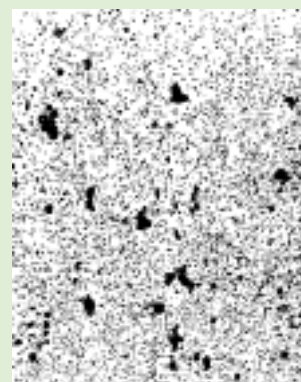
Ainsi qu'indiqué précédemment, ces intermétalliques sont anodiques par rapport à la masse du grain, leur potentiel est de - 1 150 mV ECS, soit un écart de l'ordre de 400 mV par rapport à la solution solide, ce qui est considérable. Il y a donc un risque de corrosion intercrystalline, et si la précipitation est continue aux joints de grains, et si le milieu est corrosif.

La température n'est pas, comme on l'oublie trop souvent et à tort,

ASPECT MICROGRAPHIQUE DU 5083 SENSIBILISÉ



5083 état sensibilisé



5083 état non sensibilisé

Figure 134

le seul paramètre de la précipitation de la phase β (25). Le temps, c'est-à-dire la durée de chauffage, est aussi à prendre en compte pour évaluer l'intensité de la sensibilisation. Cela va de soi puisque la vitesse de migration des atomes de magnésium vers les joints de grains obéit aux lois de diffusion dans l'état solide (ici la matrice en aluminium). Elle dépend de la température selon la relation classique :

$$\tau = t \exp - (Q/RT)$$

avec :

τ = la distance parcourue

t = le temps

T = la température absolue

Q est une constante qui dépend de l'élément.

On a trop souvent fixé à 65 °C la limite d'utilisation des 5000 titrant plus de 3,5 % de magnésium (26). En fait, c'est le produit « temps x température » qu'il faut prendre en compte. Ainsi donc, sur un 5086, à 65 °C, il faudra 2 ans pour provoquer une précipitation continue aux joints de grains, et ce sera plusieurs mois à 100 °C. L'effet de la durée est cumulatif.

La sensibilisation de ces alliages – qui n'est jamais une fatalité – peut provenir des conditions de transformation ou des conditions de service, quand il y a maintien prolongé en température.

Tous les paramètres ont fait l'objet de beaucoup d'études dans les années 1950 et après [7]. Il est possible de retarder la sensibilisation par des traitements thermiques qui en provoquent une précipitation discontinue « en collier de perles » aux joints de grains de la phase β [8].

Depuis de nombreuses années, les gammes de transformation – dont celle de l'état H116 – des alliages 5083, 5086, Sealium® ont été adaptées, spécialement pour la

construction navale [9], pour éviter de livrer des demi-produits sensibilisés à la corrosion. Ils sont systématiquement contrôlés par les tests sélectifs indiqués ci-après.

Toutefois, il faut rappeler que l'état H116 n'empêche pas une précipitation de la phase β aux joints de grains, si les conditions de service peuvent la provoquer. Cet état est très utilisé en construction navale.

(25) Ce n'est pas parce qu'un métal est sensibilisé par précipitation aux joints de grains que la corrosion est inéluctable, cela dépend du milieu. L'expérience l'a confirmé, y compris dans des échangeurs de chaleur fonctionnant en eau de mer, à des températures bien supérieures à 65 °C. Il y a des citernes routières de transport de fioul lourd, chargé à 65 °C, qui ont 20 ans et plus de service, à raison de 8 à 10 heures de rotation quotidienne, soit au moins 50 000 heures de maintien cumulé à 65-70 °C. Mais, bien évidemment, il faut éviter la sensibilisation.

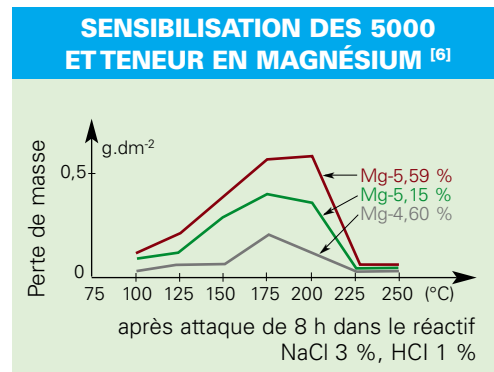


Figure 135

(26) Dans le document « AD-Merkblatt W 6/1 » de mai 1982, édité par Vereinigung der technischen Überwachungs, Vereine e V. D 4300 Essen 1, intitulé « Aluminium and aluminium alloys malleable materials », la limite est fixée à 80 °C pour l'alliage AlMg4,5Mn, équivalent du 5083, avec des tolérances de 150 °C pour des périodes n'excédant pas 8 heures, à condition que la pression de service soit réduite de moitié, et 24 heures si la pression de service est ramenée à la pression atmosphérique.

PONTON D'UN PORT DE PLAISANCE ET SES FLOTTEURS EN 5754



11. LES TESTS DE CORROSION

Conformément à la norme EN 13195-1 (27), les alliages 5083, 5383, 5086 livrés à l'état H116 « sous forme de tôle, bande et tôle épaisse doivent être soumis à essai afin d'évaluer leur résistance à la corrosion intergranulaire et à la corrosion exfoliante ».

Ce contrôle est effectué suivant le test ASSET (ASTM G66-99) pour déterminer la sensibilité à la corrosion exfoliante, ou suivant toute autre méthode convenue entre producteur et acheteur.

La norme ASTM B928-04, paragraphe 9, concerne les alliages 5059, 5083, 5086, 5383 et 5456 aux

états H116 et H321. La sensibilité à la corrosion exfoliante est déterminée par le test ASSET (ASTM G66-99) et la sensibilité à la corrosion intergranulaire suivant le test ASTM G67 (NAMLT).

11.1 Test relatif à la corrosion exfoliante

Il s'agit du test ASSET (29) qui est pratiqué suivant la norme ISO 11881 (30) et ASTM G66 (31) sur des échantillons dont les dimensions (longueur et largeur) sont au minimum de 40 x 100 mm.

Les conditions résumées de ce test sont les suivantes :

Après une préparation de surface comprenant dégraissage, décapage alcalin et neutralisation

nitrique, les échantillons sont immergés pendant 24 heures, à la température de 65 °C, dans le réactif spécifique des 5000 :

NH_4Cl - 1 M : 53 g.l⁻¹
 NH_4NO_3 - 0,25 M : 20 g.l⁻¹
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ - 0,01 M : 1,84 g.l⁻¹
 H_2O_2 - à 30 % : 10 ml. l⁻¹

La sensibilité à la corrosion exfoliante est appréciée par rapport à des images types (figure 136) et donne lieu à une cotation indiquée dans le tableau 68.

ÉVALUATION DES RÉSULTATS DU TEST ASSET

Évaluation	Cotation
Pas d'attaque significative	N
Piqûres de corrosion	P
Corrosion généralisée	G
Corrosion feuilletante	EA, EB, EC, ED

Tableau 68

(27) Norme européenne EN 13195-1, décembre 2002, Aluminium et alliages d'aluminium – Produits corroyés et pièces moulées pour applications marines (construction navale, maritime et offshore).

(28) ASSET = Ammonium Salt Solution Exfoliation Test.

(29) Norme ISO 11881, juin 2002, Corrosion des métaux et alliages – Essai de corrosion feuilletante des alliages d'aluminium.

(30) Standard test method for visual assessment of exfoliation corrosion susceptibility of 5XXX series aluminum alloys (ASSET test).

(31) avec :
 NH_4Cl = chlorure d'ammonium,
 NH_4NO_3 = nitrate d'ammonium,
 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ = tartrate d'ammonium,
 H_2O_2 = eau oxygénée.

CLASSEMENT DE LA CORROSION FEUILLETANTE AU TEST ASSET



Figure 136

Figure 6 de la norme NF ISO 11881, édition juin 2002

11.2 Test relatif à la corrosion inter cristalline des 5000

Il y a deux tests possibles pour déterminer la susceptibilité à la corrosion inter cristalline des alliages 5000 :

■ les test NAMLT (32) suivant la norme ASTM G67 (33) :

Les échantillons sont immergés pendant 24 heures à 30 °C dans une solution d'acide nitrique HNO₃ entre 70 et 72 %, pesés avant et après essai.

Conformément à la norme B928-04 (34) :

- le lot est acceptable pour une perte de masse < 15 mg.cm⁻²,
- le lot est refusé si la perte de masse est > 25 mg.cm⁻²,
- pour des pertes de masses comprises entre 15 et 25 mg.cm⁻², la forme de la corrosion doit être déterminée par un examen micrographique après attaque phosphorique. S'il s'avère que la corrosion est inter cristalline, le lot est refusé.

■ le test INTERACID suivant le protocole publié au Journal des Communautés Européennes du 13/09/74, n° C104/84 à 89 :

Le réactif est constitué d'une solution titrant 30 g.l⁻¹ de NaCl et 5 g.l⁻¹ de HCl à 37 % (d =1,19). Les échantillons sont immergés pendant 24 heures dans ce réactif à 23 °C. Après avoir déterminé la perte de masse (pesée avant et après essai), les échantillons sont examinés en microscopie optique sous GX200.

Ces tests peuvent être faits sur des échantillons qui ont été portés à 100 °C pendant 7 jours (35).

11.3 Test relatif à la corrosion inter cristalline des 6000

Ces alliages ne sont pas sensibles à la corrosion feuilletante. La sensibilité éventuelle à la corrosion inter cristalline peut être déterminée par l'essai suivant la norme ASTM G110 (36) dans le réactif à 57 g.l⁻¹ de NaCl et 0,3 % de H₂O₂.

(32) NAMLT = Nitric Acid Mass Loss Test.

(33) ASTM G67 : Standard test method for determining the susceptibility to intergranular corrosion of 5XXX series aluminum alloys by mass loss after exposure to nitric acid.

(34) B 928 - 04 : Standard Specification for High Magnesium Aluminum Alloy Sheet and Plate for Marine Service, February 2004.

(35) Suivant la formule $\tau = t \exp - (Q/RT)$, un maintien de 7 jours à 100 °C correspond à un séjour de 6 mois à 60 °C.

(36) ASTM G110 : Standard practice for evaluating the intergranular corrosion resistance of heat treatable aluminum alloys by immersion in sodium chlorate + hydrogen peroxide solution.

Références bibliographiques

- [1] *Corrosion de l'aluminium*, C. VARGEL, 528 pages, Dunod éditeur, 1999.
- [2] « Chemicals aspects of physical oceanography », J. LYMAN, R. B. ABEL, *Journal Chemical Education*, vol. 35, 1958, pp. 113-115.
- [3] « Effect of the temperature and salt content of sea water on the corrosion behavior of aluminium », W. HUPPATZ, H. MEISSNER, *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 38, 1987, pp. 709/710.
- [4] « Corrosion de l'aluminium sous couche mince électrolytique, corrosion à la ligne d'eau et corrosion au stockage », C. FIAUD, G. AZERAD, E. GROSGOGÉAT, *Journées « Durabilité de l'aluminium et de ses alliages dans les industries électriques »*, Cefracor Paris, déc 1986, pp. 33-37.
- [5] « Experience from the construction and operation of the Stena HSS », H. NORDHAMMAR, Stena Rederi, *The Third International Forum on Aluminium Ships*, Haguesund, Norway, May 1998.
- [6] « Influence de la teneur en magnésium sur la résistance à la corrosion sous tension des alliages Al-Mg », A. GUILHAUDIS, *Rapport Pechiney SREPC*, sept. 1959.
- [7] « Development of wrought Aluminium-Magnesium alloy », E. H. DIX, W. A. ANDERSON, M. B. SHUMAKER, *Technical Paper*, n° 14 Alcoa, 1958.
- [8] « Traitements thermiques de stabilisation des alliages aluminium-magnésium à 5 % contre les effets de chauffage à basse température », A. GUILHAUDIS, *Revue de l'Aluminium*, 1955, n°s 223 et 224.
- [9] « Aluminium-Magnesium alloys, 5086 and 5456 H116 », C. L. BROOKS. *Naval Engineers Journal*, Aug. 1970, pp. 29-32.

ABSENCE DE CORROSION





CHEVY TOY