

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de génie Mécanique

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Science des matériaux

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE

AA6061 DANS LE MILIEU NaCl EN PRESENCE D'INHIBITEUR DE

CORROSION

Par :

**Madjid IFIRES**

Devant le jury composé de :

M. HADJI	Professeur, U. de Blida	Président
D. SAIDI	Directeur de recherche, C.R.N.D, Alger	Examineur
A. KHLIFA	Professeur, U. de Blida	Examineur
B. ZAID	Maitre de recherche A, C.R.N.D, Alger	Rapporteur
N. BACHA	Professeur, U. de Blida	Co-rapporteur

Blida, 26 Janvier 2012

## RESUME

Le comportement de l'alliage d'aluminium 6061 en milieu NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M en présence et en absence du sodium de métabisulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) est étudié à l'aide des méthodes électrochimiques et métallographiques.

Les résultats obtenus montrent que le SMBS inhibe le processus de corrosion de l'alliage AA6061. L'augmentation de la concentration de l'ion  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  a pour effet d'accroître la différence entre le potentiel de piqûration et le potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs négatives et le potentiel de piqûre vers les valeurs anodiques. L'efficacité maximale de l'ordre de 75,25 % est atteinte dès une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M. La résistance à la corrosion de l'alliage est meilleure à pH neutre à 25°C.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal augmente la stabilité du film passif et diminue la dissolution des phases secondaires (S). Les propriétés du film passif s'améliorent avec l'immersion de longue durée.

**Mots clés :** AA6061, polarisation, corrosion par piqûre, inhibiteur, pH.

## Abstract

The behaviour of aluminium alloy 6061 in  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl media, in the absence and the presence of sodium métabisulfite SMBS ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) has been studied by electrochemical and metallographic methods.

Results obtained show that the SMBS inhibited the corrosion of AA6061. The difference between pitting potential and corrosion potential increase by increasing the concentration of  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ . The corrosion potential was shifted to more cathodic values and the pitting potential was displaced to more positive values. The maximum inhibition efficiency (IE % = 75,25) was attained at  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

The corrosion resistance of AA6061 reached the highest value in the neutral media at 25°C.

Adsorption of the inhibitor on the aluminium matrix increases the stability of the passive film and reducing the breakdown of S-phase particles. The properties of the passive layer are reinforced by ageing the solution.

## Key words:

AA6061, polarization, pitting corrosion, inhibitor.

## ملخص

دراسة سلوك من سبائك الألومنيوم 6061 في 10-02 م كلوريد الصوديوم في وجود ميتابيسلفيت الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) باستخدام الطرق الكهروكيميائية وفحص المعادن. النتائج المتحصل عليها تبين أن ميتابيسلفيت الصوديوم يمنع عملية تآكل سبائك الألومنيوم AA6061. الزيادة في تركيز أيون  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  تؤثر زيادة الفرق بين تآليب المحتملة والتآكل المحتملة النتائج المتحصل عليها تبين أن ميتابيسلفيت الصوديوم يمنع عملية تآكل سبائك الألومنيوم AA6061. تحول محتمل للتآكل نحو القيم السلبية واحتمال تحريض نحو القيم انوديك يتم الوصول إلى أقصى قدر من الكفاءة من حوالي 75،25% عند تركيز من  $10^{-2}$  م. المقاومة للتآكل من سبيكة هو أفضل عند أس هيدروجيني محايد في 25 درجة مئوية. وامتزاز مثبت على سطح معدني يزيد من استقرار الانخفاضات الفيلم السليبي وتفكك مراحل الثانوي خصائص الفيلم السليبي مع الغمر تتحسن على المدى الطويل.

## مفتاح الكلمات

سبائك الألومنيوم 6061، الطرق الكهروكيميائية، عملية تآكل، مقاومة للتآكل.

---

---

## REMERCIEMENTS

Ce travail à été réalisé au sein du laboratoire de corrosion et dépôts électrochimiques au niveau du département métallurgie de la division de technologie du combustible (DTC), du centre de recherche nucléaire de Draria (CRND).

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadreurs, ZAID Bachir maitre de recherche A au sein du CRND et Dr BACHA Nacereddine pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail, pour les conseils et leur aide qui m'était précieuse.

Je voudrais témoigner ma reconnaissance envers M. MAGUENOUCHE directeur du CRND, SAIDI Djafar directeur de recherche et directeur du département métallurgie (DTC) d'avoir accepté de juger ce travail et l'ensemble des chercheurs, ingénieurs de la division de technologie du combustible (DTC) pour leurs aide.

J'exprime mes vifs remerciements aux membres du jury :  
Dr. HADJI Mohamed d'avoir accepté de présider le jury, Dr KHELIFA Abdellah de vouloir juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département science des matériaux de l'université de Saad DAHLEB de Blida pour la formation qu'ils nous ont prodigués.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX	11
INTRODUCTION	12
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. L'aluminium	14
1.2. Alliages d'aluminium	14
1.2.1. Les alliages de moulage	15
1.2.2. Les alliages de corroyage	15
1.2.2.1. Les alliages à durcissement structural	15
1.2.2.2. Les alliages sans durcissement structural	16
1.3. Les alliages d'Aluminium de série 6000 (Al-Mg-Si)	16
1.4. Effet des éléments d'alliage et de la microstructure	17
1.5. Phases secondaires	19
1.5.1. Distribution de quelques phases dans les alliages Al-Mg-Si	20
1.6. Effet des traitements métallurgiques et mécaniques	21
1.6.1. Désignation des traitements thermiques des alliages d'aluminium	22
1.7. Passivité des alliages d'aluminium	22
1.7.1. Rupture de la passivité	24
1.7.1.1. Amincissement du film d'oxyde	24
1.7.1.2. Vides et collapsus	26
1.7.1.3. Rupture induite par les contraintes	27
1.8. Corrosion des alliages d'aluminium	28
1.8.1. Corrosion uniforme	30
1.8.2. Corrosion caverneuse	30
1.8.3. Corrosion intergranulaire	31
1.8.4. Corrosion galvanique	31
1.8.5. Corrosion sous contrainte	31

1.8.6. Corrosion par piqûres	33
1.9. Les facteurs influant sur la corrosion des alliages d'aluminium	34
1.9.1. Les ions chlorures	34
1.9.2. Le pH	35
1.9.3. Les éléments d'alliage	36
1.9.4. Traitements thermiques	37
1.9.5. Température	38

## 2. PROTECTION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

2.1. Protection des alliages d'aluminium	39
2.1.1. L'anodisation	39
2.1.2. Conversion chimique	39
2.1.3. Les revêtements organiques	39
2.1.4. Les revêtements inorganiques	40
2.2. Les inhibiteurs de corrosion des alliages d'aluminium	40
2.2.1. Les inhibiteurs organiques	42
2.2.2. Inhibiteurs inorganiques	42
2.2.2.1. Les molybdates	43
2.2.2.2. Les chromates	43
2.2.2.3. Les terres rares	43
2.2.2.4. Les vanadates	45
2.2.2.5. Les sulfates	45
2.3. Mécanismes d'action interfaciale	46
2.4. Efficacité des inhibiteurs de corrosion	47

## 3. MATERIAUX ET METHHODES EXPERIMENTALES

3.1. Matériaux utilisés	50
3.2. Matériels et solutions	51
3.2.1. Dispositif expérimental	51
3.2.2. La cellule électrolytique	52
3.2.2.1. Préparation de l'électrolyte	52
3.3. Méthodes d'études électrochimiques	52
3.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)	52
3.3.2. Polarisation potentiodynamique et cyclique	52

3.3.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire	54
3.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	55
3.3.5. Chronoamperométrie	56
3.4. Méthodes d'études microstructurales	58
3.4.1. Microscopie optique	58
3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
3.4.3. Diffraction des rayons X	59
 4. RESULTATS ET INTERPRETATION	
4.1. Caractérisation microscopique du matériau	60
4.1.1. Microscopie optique	60
4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
4.1.3. Analyse par diffraction des rayons X	63
4.2. Comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans NaCl	63
4.2.1. Potentiel d'abandon	63
4.2.2. Courbes potentiodynamique anodique cyclique	65
4.2.3. Courbe potentiostatique	66
4.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	68
4.3. Comportement de l'alliage AA6061 en milieu NaCl en présence du sodium métabisulfite (SMBS)	70
4.3.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)	70
4.3.2. Comportement en régime potentiodynamique et cyclique	71
4.3.3. Détermination du temps d'incubation	78
4.3.4. Effet du métabisulfite sur la résistance de l'alliage AA6061	83
4.3.5. Effet du pH sur la résistance de l'alliage AA6061	87
4.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	91
4.3.7. Effet du temps d'immersion	93
4.3.8. Mécanisme d'adsorption	98
CONCLUSION	99
APPENDICE	
A. Liste de symboles	102
REFERENCES	104

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Propriétés mécanique des alliages de série 6000 en fonction des éléments d'alliage Mg et Si	17
Figure 1.2 : Distribution des phases dans l'alliage Al-Mg-Si-Cu	20
Figure 1.3 : Modèle du système métal/oxyde/électrolyte, la surface du film d'oxyde consiste en nanograins séparés par les joints de grains avec le schéma de la chute ohmique correspondant pour chaque zone ; a) couche barrière exempte de défaut ; b) joint intergranulaire ; c) depassivation locale	23
Figure 1.4 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface oxyde /électrolyte au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant l'effet des chlorures	25
Figure 1.5 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant la prédominance de transport des cations.	27
Figure 1.6 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant la prédominance de la diffusion des anions	28
Figure 1.7 : Zone d'amorçage de la corrosion caverneuse	31
Figure 1.8 : Evolution de la piquûre	33
Figure 1.9 : Diagramme E/pH de l'aluminium pur dans l'eau à T=25°C.	35
Figure 1.10 : Influence des éléments d'addition sur la dissolution des alliages d'aluminium	36
Figure 1.11 : Diagramme ITT de l'alliage Al-Mg- Si	37
Figure 2.1 : Organigramme de classification des inhibiteurs de corrosion	41
Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental	51
Figure 3.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique anodique cyclique	53
Figure 3.3 : Représentation linéaire d'une courbe potentiodynamique cyclique d'un alliage passif	57
Figure 3.4 : Géométrie de la diffraction de Braag	59
Figure 4.1 : Micrographie optique de l'alliage AA6061 révélant les joints de grains	61
Figure 4.2 : Micrographie optique après attaque chimique illustrant les phases	



constituantes de l'alliage AA6061	61
Figure 4.3 : A) Micrographie MEB de l'alliage AA6061 poli à l'état miroir ; B) grossissement de la zone encadrée dans A) ; C) spectre EDS du précipité	62
Figure 4.4 : Spectre de diffraction de rayons X de l'alliage AA6061 poli à l'état miroir montrant la présence des phases : Al, AlMg <sub>2</sub> Si, AlFeTi.	63
Figure 4.5 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl 5 10 <sup>-2</sup> M	64
Figure 4.6 : Courbe potentiodynamique anodique cyclique de l'alliage AA6061 dans la solution 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl à pH neutre, v = 2mV/s	65
Figure 4.7 : Courbe chrono ampérométrique de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl 5 10 <sup>-2</sup> M à potentiel constant E= -300 mV	66
Figure 4.8 : (A, B) Micrographies optique de l'alliage AA6061 dans le milieu NaCl 5 10 <sup>-2</sup> M, pH neutre à 25°C, après polarisation potentiostatique	67
Figure 4.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan Nyquist de l'alliage AA dans solution 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl à pH neutre	68
Figure 4.10: Phase et module de l'impédance de l'alliage AA6061 dans la solution 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl à pH neutre	69
Figure 4.11 : Evolution du potentiel en fonction du temps dans 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl avec les différentes concentrations du métabisulfite	71
Figure 4.12 : Courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques de l'alliage AA6061 dans une solution NaCl 5.10 <sup>-2</sup> M en présence du métabisulfite à différentes concentrations de 10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-1</sup> M, à pH neutre	73
Figure 4.13 : Evolution de ΔE en fonction de la concentration du métabisulfite	74
Figure 4.14 : Evolution des potentiels de corrosion et de piqure en fonction de la concentration du métabisulfite	75
Figure 4.15 : Micrographie MEB avec analyse EDS de l'alliage AA6061 après test dans la solution 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl + 2,5 10 <sup>-2</sup> M SBMS à pH neutre	77
Figure 4.16 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps pour les différentes concentrations de l'inhibiteur à E <sub>a</sub> = -300 mV, pH neutre	79
Figure 4.17 : Courbes potentiostatique de l'alliage AA6061 immergé dans 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl et 5 10 <sup>-2</sup> M SMBS, pH=7,4 pour différents potentiels anodiques	80
Figure 4.18 : Evolution du temps d'incubation (t <sub>i</sub> ) en fonction de la concentration du métabisulfite dans 5 10 <sup>-2</sup> M NaCl, pH=7,4 à E <sub>a</sub> = -300 V/ECS	82

Figure 4.19 : Evolution de la vitesse d'initiation des piqûres ( $t_i^{-1}$ ) en fonction de la concentration du métabisulfite dans $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl à potentiel constant	83
Figure 4.20 : Evolution de la résistance de l'alliage AA6061 en fonction de la concentration de l'inhibiteur SMBS	85
Figure 4.21 : Micrographie MEB de l'alliage AA6061 polarisé dans $10^{-2}$ M SMBS + $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl à pH neutre	86
Figure 4.22 : Evolution de la résistance de polarisation à $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl et $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS en fonction du pH de la solution	87
Figure 4.23 : Micrographies optique de l'alliage AA6061 polarisé dans la solution $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl, A) $10^{-3}$ M SMBS à pH= 7,4, B) $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS	88
Figure 4.24 : Courbes chrono-ampérométriques illustrant l'Effet du pH sur le temps d'incubation $t_i$ à $E_a = -300$ mV/ECS	89
Figure 4.25 : Evolution du temps d'incubation de des piqûres sur la surface l'alliage AA6061 pour la solution $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl+ $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS en fonction du pH à $E_a = -300$ mV	90
Figure 4.26 : Diagramme d'impédance dans le plan Nyquist de l'alliage AA6061 immergé dans la solution NaCl seul et avec le métabisulfite	92
Figure 4.27 : Diagramme de la phase de l'impédance dans le plan Bode	93
Figure 4.28 : Micrographie optique de l'alliage AA6061 immergé durant 18h dans la solution $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS à pH neutre	94
Figure 4.29 : Courbes de polarisation potentiostatique illustrant l'effet du temps d'immersion sur le temps d'incubation de l'alliage AA6061 immergé dans $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS à pH neutre	95
Figure 4.30 : Evolution du temps d'incubation en fonction du temps d'immersion de l'alliage AA6061 dans la solution $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS à pH neutre, polarisation à potentiel constant $E_a = -300$ mV/ ECS	96
Figure 4.31 : Représentation de l'impédance dans le plan Nyquist illustrant l'effet du temps d'immersion de l'alliage AA6061 dans $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS à pH neutre	97
Figure 4.32 : Représentation du module et de la phase de l'impédance dans le plan Bode en fonction de la durée d'immersion de l'alliage AA6061 dans la solution $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl + $5 \cdot 10^{-2}$ M SMBS à pH neutre	97
Figure 4.33 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du métabisulfite sur l'alliage AA6061 à pH neutre, $25^\circ\text{C}$	98

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré.	18
Tableau 1.2 : Série galvanique des métaux exposé à l'eau de mer.	32
Tableau 2.1 : Effet de quelques additifs organiques et inorganiques sur la corrosion de l'aluminium dans la solution NaOH.	49
Tableau 3.1 : Composition chimique de l'alliage AA 6061.	50
Tableau 4.1 : Les résultats de la polarisation potentiodynamique cyclique en fonction de la concentration de l'inhibiteur (SMBS).	76
Tableau 4.2 : Les valeurs de $R_p$ de l'alliage AA6061 immergé dans la solution NaCl sans et avec SMBS.	84

## INTRODUCTION

L'aluminium et ses alliages sont des matériaux très réactifs et réagissent instantanément au contact des milieux contenant l'oxygène. C'est la raison pour laquelle leur surface extérieure est recouverte d'un film d'oxyde à caractère isolant. L'épaisseur de ce film atteint typiquement quelques nanomètres (environ 10 nm), et assure à ces matériaux une protection contre la corrosion générale, observée dans certains milieux agressifs. Cet état dans lequel se trouvent ces matériaux est couramment appelé l'état de passivité.

Cet état de passivité peut rompre à tout moment où il y a apparition de défauts dans le film d'oxyde (discontinuités, hétérogénéités) ou présence dans le milieu électrolytique d'ions agressifs (halogénures, cyanures, etc.), pouvant conduire au déclenchement d'une attaque localisée. Pour cette raison, on veille toujours à garder les alliages d'aluminium bien couverts par un film passif, tout en améliorant les propriétés de ce film par le procédé d'anodisation ou en le protégeant des agents agressifs par l'addition d'inhibiteurs dans le milieu où ils évoluent.

Etant donné la complexité du processus de corrosion, il est d'usage de recourir à plusieurs moyens, de manière individuelle et ou de manière synergique. Parmi les moyens utilisés, on peut citer : l'anodisation du métal, l'application de revêtements organiques ou inorganiques, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion et les méthodes électrochimiques. Le choix de l'un des procédés cités ci-dessus est souvent dicté par des considérations d'ordre économiques ou par les conditions d'utilisation.

Un regain d'intérêt pour l'étude de la corrosion localisée (par piqûre) et son inhibition dans le cas des alliages d'aluminium, a repris d'une manière intense dans les dernières décennies, à cause de l'accroissement de l'utilisation de ces alliages dans divers domaines; telles que la construction navale, l'aérospatiale, le nucléaire et l'automobile.

Le présent travail, traite l'utilisation d'un inhibiteur de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium, l'AA6061 en milieu faiblement chloruré. On s'intéressera successivement à l'étude du comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium AA6061 dans le milieu NaCl en présence du sodium métabisulfite (SMBS), produit connu comme antioxydant fort, pour inhiber l'oxydation des espèces dans plusieurs activités : pharmacie, agronomie, biologie et l'agroalimentaire pour diverses utilisations : réactif dans les procédés de fabrication, le stockage des aliments et autres.

Après une introduction générale, on exposera dans le premier chapitre l'étude bibliographique relative à l'aluminium et ses alliages. On insistera très particulièrement sur les propriétés et les caractéristiques des alliages aluminium/magnésium/silicium. On abordera avec plus de précision les aspects métallurgiques et la corrosion de ces alliages.

Dans le deuxième chapitre, seront exposés les modes de protection contre la corrosion des alliages d'aluminium. Parmi ces procédés, on distinguera l'utilisation d'inhibiteur de corrosion pour remédier à la corrosion par piqûre de l'alliage AA6061.

Dans le troisième chapitre, on exposera les matériaux utilisés et les techniques expérimentales adoptées. Il sera question de l'élaboration des échantillons, suivi de la caractérisation microscopique, étape essentielle avant de procéder aux tests électrochimiques.

Puis, on passera en revue les méthodes électrochimiques stationnaires (évolution du potentiel en fonction de la durée d'immersion, mesure de la résistance de polarisation, tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques puis la polarisation potentiostatique et par suite on donnera un aperçu sur l'impédance électrochimique. A la fin de ce chapitre, on parlera des méthodes de caractérisation de surface, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats obtenus, et nous donnerons le cheminement suivi pour la recherche et l'optimisation des paramètres de l'inhibition de la corrosion de l'AA6061 et les interprétations.

On termine par une conclusion.

## 1.1. L'aluminium

L'aluminium est l'élément le plus répandu dans la nature (8 % de l'écorce terrestre), que l'on extrait du minerai de bauxite. C'est un métal blanc argenté, de masse volumique  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$  et de masse atomique égale à  $26,27 \text{ g.mol}^{-1}$ , il fond à  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . C'est un bon conducteur d'électricité et de chaleur, il résiste bien à la corrosion grâce à la fine couche d'oxyde de structure amorphe couvrant sa surface extérieure. L'aluminium est trivalent et a un caractère amphotère.

Exposé à l'air, l'aluminium se recouvre instantanément d'une fine couche d'alumine transparente, continue, adhérente, autocicatrisante et protégeant le métal contre l'oxydation. Le film d'oxyde est relativement stable dans les solutions aqueuses. La résistance de ce film diminue de manière drastique dans les solutions alcalines et acides. L'usage de l'aluminium pur est restreint à quelques applications. Tandis que ses alliages sont utilisés dans tous les domaines de l'industrie et de la vie quotidienne : construction aéronautique, automobile, ferroviaire et navale, bâtiment (façades, toitures, baies) ; dans l'industrie électrique (câbles et appareillages) ; emballage et décoration...etc.

## 1.2. Alliages d'aluminium

La nuance de l'alliage est déterminée selon les principaux éléments additionnés à l'aluminium. Ces éléments sont généralement le cuivre, le magnésium, le silicium, le zinc, le manganèse. A côté de ceux là, d'autres éléments qu'on retrouve sous forme de trace vu leur limite de solubilité dans l'aluminium sont : le chrome, le cadmium, le bismuth, le titane, le fer, le zirconium, le cobalt, le lithium, l'étain et les terres rares.

Chaque nuance d'alliage impose un mode d'élaboration et de transformation spécial, parmi lesquels on distingue deux modes d'élaboration. Les alliages de moulage et les alliages de

corroyage, ces derniers peuvent être subdivisés en deux catégories, les alliages à durcissement structural et sans durcissements structural [1,2].

### **1.2.1. Les alliages de moulage**

La fabrication des pièces est obtenue directement par la coulée du métal dans un moule. Les nuances d'alliage appartiennent au système: Al-Mn, Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg, Al-Si [1, 3].

### **1.2.2. Les alliages de corroyage**

Sont coulés sous forme de plaques, ensuite, elles sont transformées en semi produits. Les plus distingués sont les alliages à durcissement structural et sans durcissement.

#### **1.2.2.1. Les alliages à durcissement structural**

Le durcissement structural pour cette classe d'alliage est obtenu par une gamme de traitement thermique comportant une mise en solution et une trempe suivie d'un revenu ou d'une détention artificielle. Ces alliages sont ceux des séries [1, 3] :

Série **2000** : Aluminium-Cuivre

Série **4000** : Aluminium-Silicium

Série **6000** : Aluminium-Magnésium-Silicium

Série **7000** : Aluminium-Zinc-Magnésium

Les alliages de série 2000 se caractérisent par une résistance mécanique élevée après revenu, une bonne tenue à la chaleur, une résistance à la corrosion moins bonne que celles des alliages sans cuivre.

Les alliages de série 6000 sont les alliages de filage par excellence, ils présentent, par ailleurs, une résistance mécanique moyenne mais surtout une bonne résistance à la corrosion.

Les alliages de série 7000 possèdent une haute résistance mécanique, bonne résistance à la fatigue et à la corrosion.

### 1.2.2.2. Les alliages sans durcissement structural

L'action combinée des éléments d'addition et du durcissement structural par écrouissage, de l'effet d'adoucissement par traitement de restauration et de recuit. Ces alliages sont ceux des séries [1] :

Série **1000** : Aluminium non allié

Série **3000** : Aluminium-manganèse

Série **5000** : Aluminium-magnésium

Série **8000** : Aluminium-plomb-lithium

L'aluminium non allié de la série 1000 se caractérise par une résistance mécanique relativement faible, une bonne tenue à la corrosion et une bonne aptitude au soudage.

Les alliages de série 3000 ont des propriétés voisines de celles de la série 1000 mais avec une résistance mécanique élevée.

Les alliages de série 5000 ont une résistance mécanique moyenne, une bonne aptitude à la déformation et au soudage, une bonne tenue à la corrosion à basses températures. Leurs applications sont très variées : industrie chimique et cryogénique (cuves de stockage et de transport du gaz liquéfié).

Les alliages de série 8000 essentiellement la série 8090 à été développé afin de réduire la densité des structures d'avions. L'addition de 1 % Li réduit la densité de l'alliage de 3% [3].

### 1.3. Les alliages d'Aluminium de la série 6000 (Al-Mg-Si)

Les alliages d'aluminium de série 6000 se caractérisent par les éléments d'alliage, magnésium et silicium ajoutés avec des proportions bien définies et les éléments d'addition à des teneurs qui ne dépassent pas les proportions des éléments d'alliage. Ces alliages exhibent les caractéristiques suivantes [1] :

- Bonne aptitude à la transformation à chaud, laminage, extrusion et forgeage.
- Bonne résistance à la corrosion.
- Hautes performances et propriétés mécaniques avec l'addition du silicium.
- Bonne aptitude au soudage à l'arc et abrasion.
- Bonne formabilité à froid.



La figure 1.1 montre l'évolution de la résistance mécanique des alliages de la série 6000 en fonction de la teneur en éléments d'alliage Mg et Si. La résistance de l'alliage AA6061 augmente avec des teneurs supérieures à 0,8% et 0,6% pour Mg et Si respectivement, tandis que la résistance mécanique diminue avec l'augmentation de la teneur Si et les faibles teneurs en Mg. Nous pouvons dire que le magnésium améliore beaucoup plus les propriétés mécaniques [1].

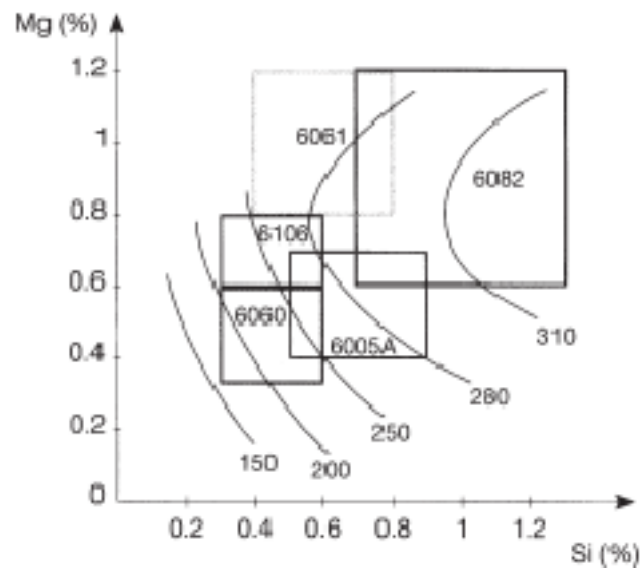


Figure 1.1: Propriétés mécanique des alliages de la série 6000, en fonction des éléments d'alliage Mg et Si, d'après [1].

#### 1.4. Effet des éléments d'alliage et de la microstructure

La composition et la microstructure d'un alliage, peuvent influencer la résistance à la corrosion localisée de cet alliage. L'ajout des éléments d'alliage à faibles proportions, modifie fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique, et aussi augmente le potentiel de piqûre à défaut que la structure soit monophasée. Le potentiel de piqûre augmente avec l'augmentation de la teneur du cuivre tant que le cuivre est en solution solide. La faible solubilité des éléments d'alliage dans l'aluminium conduit ces éléments à la formation des phases secondaires et des composés intermétalliques [4]. La richesse des phases en éléments d'alliage comme le Cu, Si, Fe et Mg, contribue à la corrosion de la matrice au contact d'un milieu agressif. Cela se produit par un couplage

galvanique entre les éléments ou les intermétalliques et la matrice. Les potentiels de certaines particules intermétalliques et phases sont résumés dans le tableau 1.1 [1, 5].

**Tableau 1.1** : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré [1].

	Particule intermétallique/ seconde phase	$E_{\text{corr}}$ (mV/ SCE)
Particules cathodiques	Si	-170
	$\text{Al}_3\text{Ni}$	-430
	$\text{Al}_2\text{Cu}$	-440
	$\text{Al}_3\text{Fe}$	-470
	$\text{Al}_6\text{Mn}$	-760
	Al	-840
Particules anodiques	$\text{Al}_2\text{CuMg}$	-910
	$\text{MgZn}_2$	-960
	$\text{Al}_3\text{Mg}_2$	-1150
	$\text{Mg}_2\text{Si}$	-1190
	$\text{Al}_8\text{Mg}_5$	-1240

La phase riche en Si n'a pas d'effet sur la corrosion localisée des alliages d'aluminium, comme il a été reporté dans la littérature. Le potentiel de corrosion de Si est -0,17 V, il est donc plus noble par rapport à celui de l'aluminium. Mizumo et al. [6] ont constaté que l'activité électrochimique de Si est nulle, et ils ont proclamé que la formation de l'oxyde  $\text{SiO}$  sur la phase riche en silicium, et la nature de cet oxyde peut empêcher la réaction cathodique [6]. Par contre, l'excès du silicium rend les alliages de série 6000 susceptible à la corrosion intergranulaire par le fait de la ségrégation du silicium au niveau des joints de grains.

Les alliages d'aluminium sont riches en phases secondaires dont la plupart diminuent la résistance à la corrosion. Ces phases telles :  $\text{AlMgMn}$ ,  $\text{AlMnCr}$ ,  $\text{AlMnSi}$  ces dernières de même nature que la matrice. Tandis que ces particules demeurent des sites préférentiels à la germination des piqûres. La dissolution de ces particules engendre des petits trous où l'agglomération des espèces agressives s'intensifie [7].

La dissolution de l'alliage AA7075 T6 augmente avec la présence des phases riches en Cu ce qui est dû à la réduction de l'oxygène sur les sites actifs et qui cause la rupture de

l'oxyde/et ou hydroxyde au voisinage de la phase. Le Mg forme une couche d'oxyde qui retarde momentanément la dissolution du métal. Cette dernière est affectée par la concentration des chlorures [8]. Les phases riches en Fe d'un potentiel supérieur à celui de la matrice, la différence du potentiel induit les courants galvaniques, de cela résulte une attaque localisée à la périphérie des sites riche en fer [9].

## 1.5. Phases secondaires

L'apparition des phases secondaires dont la grosseur dépend de plusieurs critères : la température et de la teneur en éléments d'alliages. Après trempe l'alliage nécessite un revenu à haute température, afin de dissoudre les éléments ségrégués aux joints de grains. La phase Q citée comme un précurseur de la phase  $\beta$ , cette phase demeure insoluble après un long vieillissement [10]. L'apparition des zones GP (Guinier-Préston) au niveau de joints de grains après trempe et se subdivisent en quatre groupes : les particules primaires, les constituants, les dispersoïdes et les précipités.

- Les particules primaires : Ces particules sont issues de la séparation des éléments d'alliage comme le cuivre et le Zn, de la matrice à l'état liquide. La grosseur de ces particules diminue autant la ductilité de l'alliage.
- Constituants : Sont des composés intermétalliques qui se forment par la réaction eutectique (ou hypoeutectique, des alliages à forte teneur en silicium) lors de la solidification. Les constituants insolubles sont composés de Fe, Si et d'autres éléments comme les constituant  $Mg_2Si$  et  $Al_{12}(Fe, Mn)_3Si$ .
- Dispersoïdes : La combinaison de l'aluminium avec les métaux de transition comme le Cr, Mn, Zr induit la formation de composés intermétalliques insolubles à cause de leurs faible diffusivité dans l'aluminium. Ces éléments forment des précipités de taille inférieure au micron [11]. D'après Knight et al [12] les dispersoïdes ont tendance à la rupture fragile, l'analyse au MEB révèle la rupture intergranulaire de l'alliage AA7079-T651.
- Précipités : Les précipités se forment à une température supérieure à la température du liquidus. Après trempe, des zones Guinier-préston (GP) se forment à l'ambiante, l'agglomération des solutés (éléments) à haute température forment des joints

cohérents avec les zones GP. La germination de nouveaux précipités métastables lors du traitement à haute température au niveau des zones GP [13].

### 1.5.1. Distribution de quelques phases dans les alliages Al-Mg-Si

Les phases présentes à l'état d'équilibre dans l'alliage ternaire de l'alliage Al-Mg-Si sont : la phase primaire (Al), la phase  $\beta$  et la phase riche en Si. Lorsqu'on ajoute le Cu la coexistence de ces phases s'étend sur les tétraèdres (I, II, III) illustrés sur la figure 1.2A, l'intérieur de chaque compartiment il y coexiste quatre phases dont la matrice composée d'Al, la phase intermédiaire (Q) et les trois autres phases  $\theta$ ,  $\beta$  et Si [13].

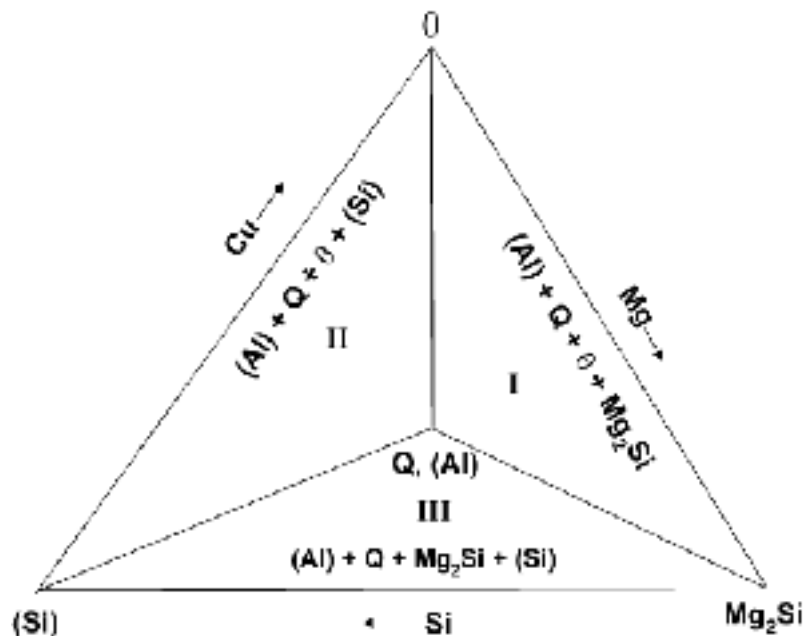


Figure 1. 2 : Distribution des phases dans l'alliage Al-Mg-Si-Cu [10].

La fraction  $Mg/Si = 1,73$  (correspond à la phase  $Mg_2Si$  de stœchiométrie 2 : 1 ), ce qui favorise la formation de la phase  $\beta$ .

L'excès de Cu dans les zones I et II conduit à la formation de la phase  $\theta$  avec excès. L'excès de Si favorise la formation de la phase Q dans la zone I et la phase riche en (Si) dans la zone II. L'augmentation de Mg favorise la formation de  $Mg_2Si$  dans la zone I et la phase Q dans le tétraèdre II. Cependant l'ajout de Cu à l'alliage Al-Mg-Si induit la formation de la phase Q.

La précipitation de la phase  $B'$  sous forme de lattes est communément observée dans l'alliage AA6061. Les phases les plus courantes après un revenu artificiel de l'alliage AA6061 sont les phases présentes dans le tétraèdre I ( $B', \beta'$ ) [14]

La phase prédominante dans les alliages Al-Mg-Si est la phase  $\beta''$  sous forme d'aiguille selon la direction de l'axe  $\langle 100 \rangle$  suivant la matrice. Après un revenu, un pourcentage de la phase  $\beta''$  se transforme en la phase  $\beta'$  (fine) et la phase  $B'$  [10].

## 1.6. Effet des traitements métallurgiques et mécaniques

La synergie des traitements métallurgiques et mécaniques produit des structures désirées et/ou non appréciables sur les alliages d'aluminium. La variation dans les traitements thermiques a un impact sur la résistance à la corrosion. En pratique, les structures non uniformes affaiblissent la résistance à la corrosion, spécialement pour les microstructures localisées.

L'érouissage a un effet considérable sur la précipitation des phases secondaires  $\beta'$  et  $\beta''$ . On retient l'effet majeur des dislocations lors du travail des alliages Al-Mg-Si. Les teneurs élevées en Si pour cette série d'alliage et la forte densité de dislocation assistent la germination et la précipitation des précipités à basse température comparativement aux températures de germination homogènes de la phase  $\beta'$ . Le traitement T6 augmente la résistance à l'exfoliation, le T7 pour des précipités non cohérents ce qui diminue la précipitation localisée aux joints de grains résultant de la trempe et d'une incubation lente.

F. Ozturk et al [15] ont étudié l'effet de la température durant l'incubation de l'alliage AA6061T0, la température optimale pour laquelle l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage est d'ordre de 200°C durant 600 min après mise en solution à 550°C durant 120 min d'où la prédominance de la solution solide d'insertion  $\alpha$ . La formation de la phase  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) stable après une série de transformations, englobant la transformation des phases métastables cohérentes et semi cohérentes, incluant la formation d'essaims de précipités riche en Si et Mg.

Le mode de traitement thermique a une grande influence sur la susceptibilité à la corrosion intergranulaire (IGC) des alliages d'aluminium de série 6000. Peu de littérature traitant l'effet des traitements thermiques et les modes de corrosion qui y résultent est accessible. Un modèle a été présenté par G. Svenningsen et al [16], ce modèle récapitule l'effet du temps et de la température du traitement sur la corrosion de l'alliage de composition massique 0,6 Mg-0,6 Si-0,2 Fe-0,2 Mn et 0,1 Cu.

### **1.6.1. Désignation des traitements thermiques des alliages d'aluminium**

Les traitements thermiques des alliages d'aluminium sont divers et chaque catégorie d'alliage a ses propres traitements selon l'usage, afin d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des alliages de coulée ou destinés au forgeage. Les traitements thermiques désignés pour chaque série d'alliage de 1000 à 9000 suivis d'une lettre F, O, H, W, T accompagnée d'un chiffre variant de 1 à 10 [17].

Le traitement T6 de la série d'alliage 6000 favorise la formation de la phase  $\beta''$ , la phase qui améliore la résistance de l'alliage [2].

### **1.7. Passivité des alliages d'aluminium**

L'aluminium s'oxyde rapidement au contact de l'atmosphère en s'alliant aux atomes d'oxygène pour former l'oxyde d'aluminium ou l'alumine  $Al_2O_3$ . Cette dernière forme une barrière protectrice et rend le métal passif. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la formation de cet oxyde et son rôle dans la passivation [18, 19].

D'après le modèle proposé par Bockris et Minevski [18] la couche passive au contact de l'eau se subdivise en deux couches : la première couche adhésive au métal se compose d' $Al_2O_3$  et  $AlOH$  et la couche poreuse extérieure est composée d'alumine  $Al_2O_3$  et l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ .

Marcus et al. [19] ont proposé le modèle illustré sur la figure 1.3 Le schéma du modèle illustre la surface du métal recouverte par une couche barrière d'oxyde composé de grains de taille du nanomètre. Les grains peuvent être orientés suivant une structure ordonnée, ces derniers sont séparés par des joints dont la structure peut varier localement. La variation locale peut varier d'un joint à un autre suivant une longue distance. Ces joints de grains

sont la cause des défauts intergranulaire au niveau de l'oxyde. La variation aux longs des joints induit la variation ionique due à la différence de structure. Certes, le modèle est valide en l'absence de défauts en dessous de la couche [19].

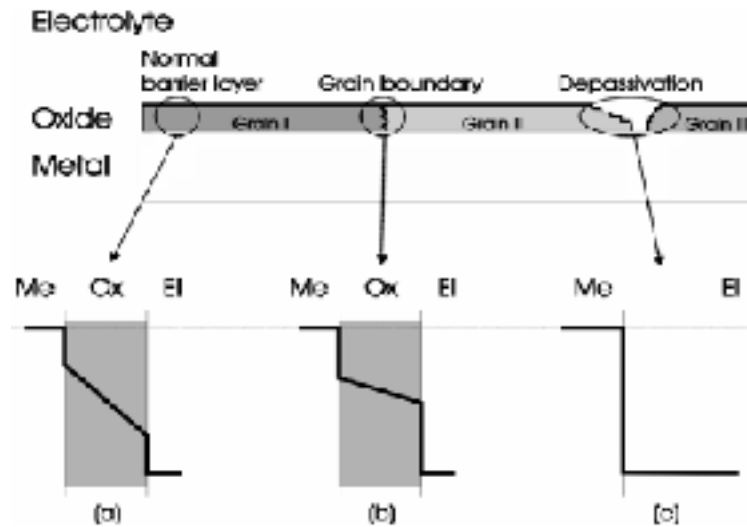


Figure 1.3 : Modèle du système métal/oxyde/électrolyte, la surface de du film l'oxyde consiste en nanograins séparés par les joints de grains avec le schéma de la chute ohmique correspondant pour chaque zone ; a) couche barrière exempte de défaut ; b) joint intergranulaire ; c) depassivation locale (i.e. ouverture d'une piqûre) [19].

La figure 1.3-a illustre le schéma du potentiel à la surface du métal et à l'intérieur de la solution, et la chute du potentiel métal/oxyde (Me/Ox) interface, dans le film d'oxyde joignant l'oxyde/électrolyte (Ox/El) interface. Le potentiel du métal est constant mais le potentiel dans la solution au contact de la surface du spécimen reste le même si l'électrolyte est suffisamment conducteur et la densité de courant est minime sur toute la surface (i.e. conditions stationnaire de passivité). Autrement dit, il se produit une chute ohmique dans la solution en contact de la surface avec une grande densité de courant de dissolution.

La figure 1.3-b montre la chute du potentiel à l'interface électrolyte et les défauts du joint de grains. Les défauts sont moins résistifs au transfert comparativement aux joints de grains qui exhibent une grande conductivité par rapport à la couche d'oxyde. Pour cet effet le champ électrique résultant est petit, i.e la chute du potentiel dans le film d'oxyde est

localement petite. La chute du potentiel se localise à l'interface Me/Ox et/ou à l'interface Ox/El.

La Figure 1.3-c montre le schéma surface localement dépassivée, correspond à la surface du métal non recouverte. La chute du potentiel est importante à l'interface Me/El correspond à une surface active localement.

### 1.7.1. Rupture de la passivité

Le comportement anodique de l'aluminium est affecté par les précipités intermétalliques, en d'autres termes les éléments d'alliage tels le Mg et Si peuvent former des oxydes différents de l'oxyde d'aluminium. Les propriétés diélectriques de ces oxydes diffèrent d'un oxyde à un autre. Dans des milieux aqueux et en présence des halogénures une interaction galvanique aura lieu entre la matrice et les sites actifs par effet de dépolarisation. Les micro-défauts dans la couche passive et la présence des précipités sont le siège de la corrosion localisée [18, 20].

Des modèles théoriques décrivant la rupture du film passif ont été avancés, peuvent être regroupés en trois classes [4, 19]:

1. Amincissement du film d'oxyde.
2. Vides et collapsus.
3. Rupture induite par les contraintes

#### 1.7.1.1. Amincissement du film d'oxyde

La rupture de la passivité dépend de la distribution du potentiel sur les sites defectueux de la couche d'oxyde.

La figure 1.4 illustre l'importance de la chute du potentiel à l'interface Ox/El. Dans ce cas, en l'absence des ions Cl<sup>-</sup>, le transfert des ions métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte augmente avec le transfert des cations de l'oxyde formant la matrice ( $Me_{ox}^{z+}$ ) et des cations faiblement alliés au joint intergranulaire ( $Me_{IG}^{z+}$ ). Le départ des cations  $Me_{ox}^{z+}$  vers la solution augmente la dissolution locale du film passif. Le départ des  $Me_{IG}^{z+}$  ne se traduit pas comme une dissolution locale de la passivité mais la progression augmente la dissolution à l'état passif. Les fluctuations de la chute du potentiel interfacial dépend de la structure



atomique des joints intergranulaires. Ce qui cause une dissolution intense du film jusqu'à la dépassivation, seulement sur les sites moins résistifs où la reconstruction du film n'est pas compensée. A ce stade, la chute du potentiel s'intensifie à la surface du métal conduit à la reformation de film passif par l'agglomération des ions  $\text{OH}^-$ . Toutefois des petites piqûres apparaissent dans la transition active avant la repassivation [19].

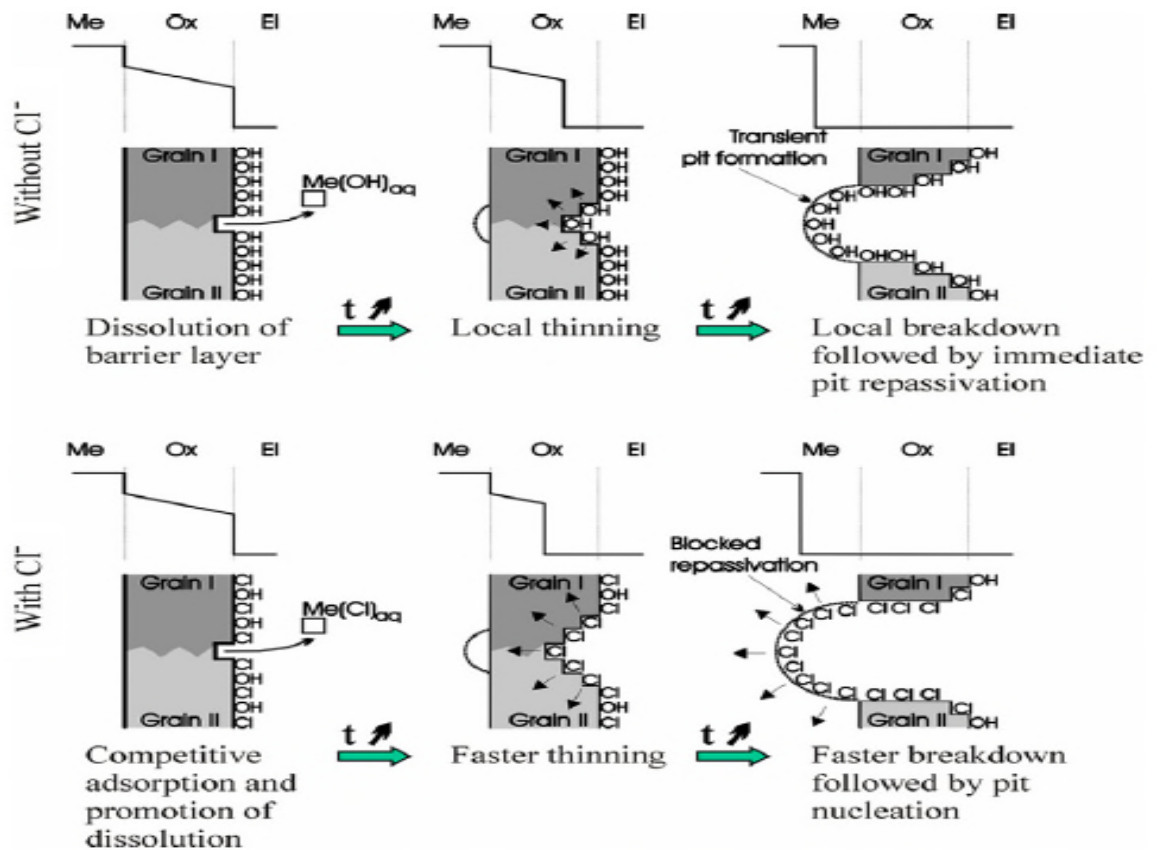


Figure 1.4 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface oxyde /électrolyte au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant l'effet des chlorures [19].

En la présence des ions  $\text{Cl}^-$  (ou autres ions halogénures) dans l'électrolyte (figure 1.4), ces ions rivalisent avec les ions  $\text{OH}^-$  quant à l'adsorption sur la surface des sites. Si les ions  $\text{Cl}^-$  s'adsorbent sur la surface de l'oxyde, ils forment des complexes de type  $\text{Me} - \text{Cl}^-$  (ou  $\text{MeO}(\text{H}) - \text{Cl}^-$ ) faiblement alliés à la matrice de l'oxyde et l'énergie d'activation relative à leur transfert vers la solution diminue énormément. Ce qui augmente la vitesse d'amincissement du film d'oxyde sur les sites moins résistifs. La dissolution locale est

concomitante entre les ions  $\text{Cl}^-$  et les ions  $\text{OH}^-$ , la repassivation s'estompe sans approvisionnement du site par les ions  $\text{OH}^-$  et l'abondance des ions  $\text{Cl}^-$  aux alentours du site. Ce processus induit la germination sélective des piqûres sur les sites moins résistifs qui comptent un grand nombre de joints intergranulaire au niveau de la couche [19].

Le développement de la piqûre nécessite un grand potentiel pour maintenir et accumuler les ions  $\text{Cl}^-$  à l'intérieur de germe de la piqûre. La propagation de la piqûre interagit avec la forme de la piqûre, rugosité de la surface et des produits de corrosion aux alentours de la piqûre et l'agressivité du milieu pour former un environnement favorable pour la croissance de la piqûre [19, 21].

La forte densité de défauts atomiques présents à la surface de l'oxyde sur les sites moins résistifs est assimilée à la faible énergie d'activation de la dissolution des cations métalliques formant la matrice de l'oxyde ( $\text{Me}_{\text{ox}}^{z+}$ ). Pour cet effet la rupture de la passivité aura lieu en l'absence des ions  $\text{Cl}^-$  et est accélérée en leur présence [19].

### 1.7.1.2. Vides et collapsus

Le second mécanisme de la rupture locale du film passif est régi par le transfert des cations métalliques  $\text{Me}_{\text{ox}}^{z+}$  vers l'électrolyte (figure 1.5).

La dissolution locale est limitée par la réaction d'oxydation (1.1) à l'interface  $\text{Me}/\text{Ox}$  :



La chute du potentiel, à l'interface, induit et augmente localement, la réaction d'oxydation. Si le transport à travers la couche barrière est dominé par le départ des cations  $\text{Me}_{\text{ox}}^{z+}$  au niveau du joint intergranulaire de la couche d'oxyde, ce phénomène est suivi immédiatement par la dissolution de l'oxyde. Ce qui va causer la dépression de la zone à l'interface  $\text{Me}/\text{Ox}$ . Ce processus induit l'initiation des sites vacants ( $V_{\text{Me}}$ ), le nombre des vides s'accroît et développe des contraintes et éventuellement conduit à l'affaissement de la zone (i.e. initiation de la piqûre) [19].

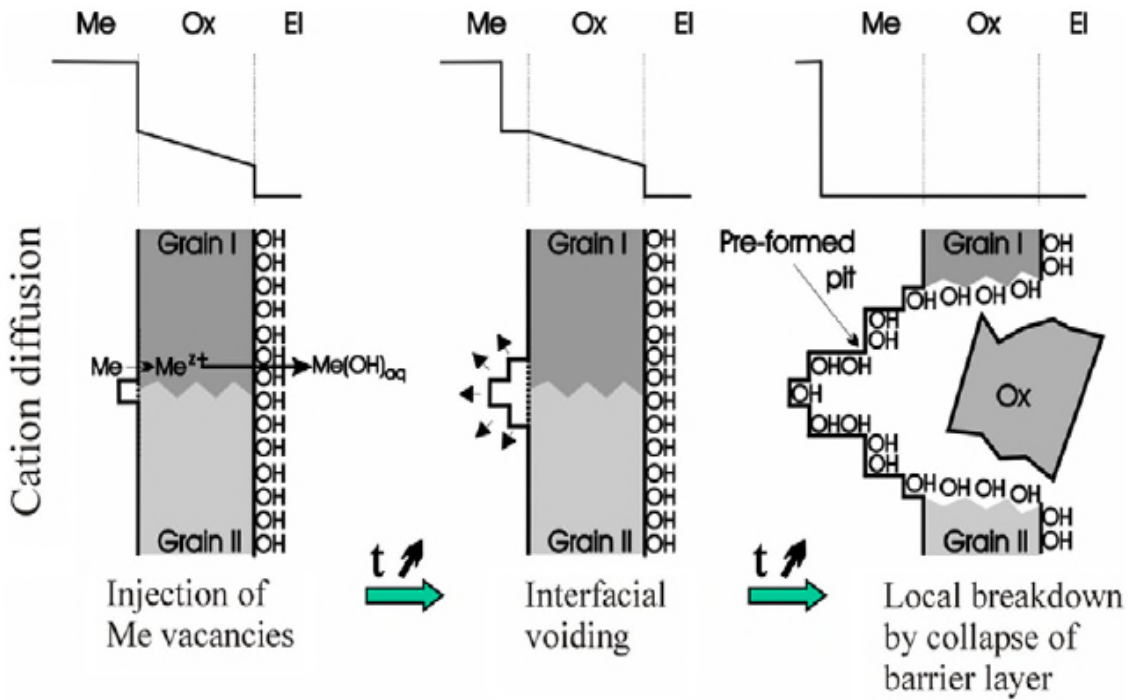


Figure 1.5 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant la prédominance de transport des cations [19].

### 1.7.1.3. Rupture induite par les contraintes

La diffusion des ions  $O^{2-}$  et  $Cl^-$  à travers les joints de grains (figure 1.6), ces espèces diffuse jusqu'à l'interface Me/Ox pour réagir avec les cations  $Me_{ox}^{z+}$ . La formation des composés métalliques empêche la formation des sites vacants. La croissance des particules chargées de  $Cl^-$  génère des contraintes à l'interface Me/Ox et dans la couche barrière. La croissance de ces particules induit la fissuration du film d'oxyde, ce qui cause la rupture locale. La repassivation du site est bloquée par les particules contenant suffisamment d'ions  $Cl^-$ , ce processus conduit immédiatement la rupture locale du film [19].

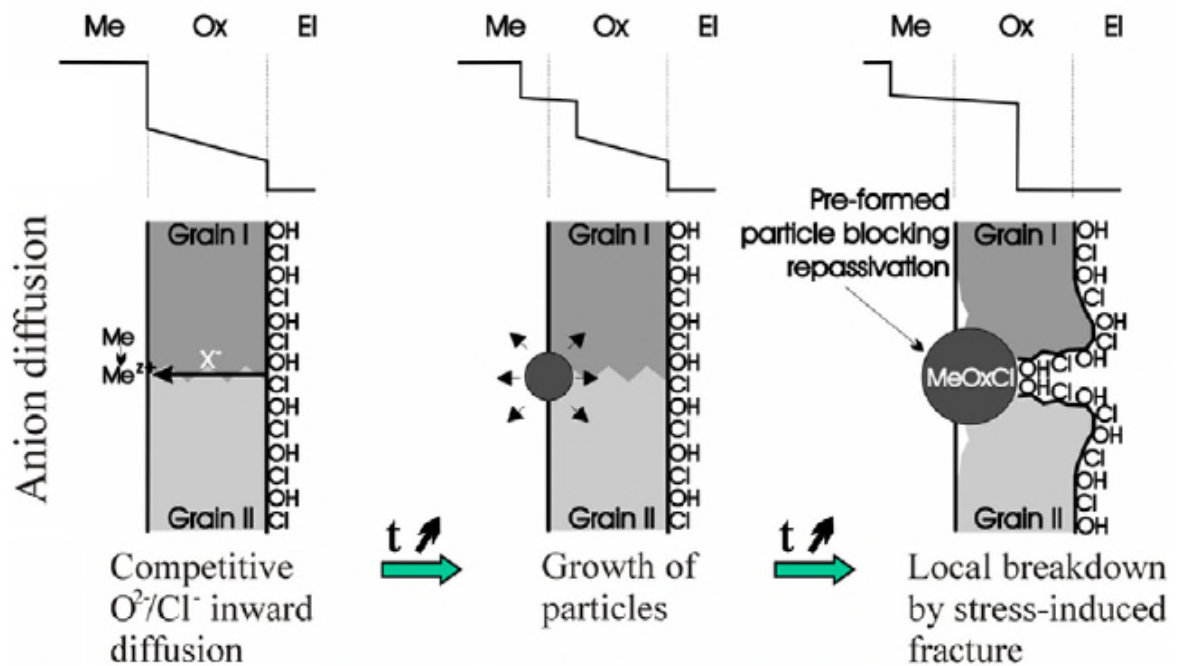
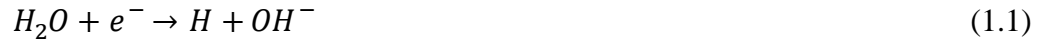


Figure 1.6 : Mécanismes de rupture locale de la passivité induite par la chute du potentiel à l'interface métal/oxyde au niveau du joint de grain de la couche barrière montrant la prédominance de la diffusion des anions [19].

## 1.8. Corrosion des alliages d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium se manifeste selon plusieurs modes, elle dépend des propriétés intrinsèques et extrinsèques. Les propriétés intrinsèques sont essentiellement la teneur et la taille des précipités, ces dernières sont influencées par les traitements thermiques et mécaniques. Tandis que, les propriétés extrinsèques sont dues à l'environnement et au mode de sollicitation du matériau qui peut induire plusieurs modes de corrosion simultanément.

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium et ses alliages dans des solutions neutres est basé sur la dissolution des atomes d'aluminium dans les sites actifs où dans les régions dont l'oxyde naturel est obstrué. Ceci présente un couplage de réactions irréversibles, la réaction anodique correspond à la dissolution du métal et la contre réaction cathodique où la réduction des molécules d'eau ou de l'oxygène dissout, correspond à la fabrication des ions  $\text{OH}^-$ . Ces réactions sont basées sur le processus cathodique suivant [22] :



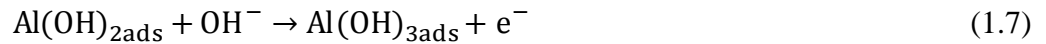
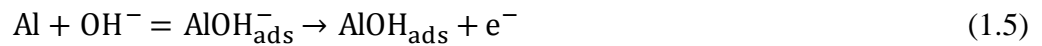
Ou



Dans les solutions naturellement aérées ou saturées en oxygène, la réaction cathodique aura lieu avec la réduction de l'oxygène selon les équations (1.3 et 1.4) :



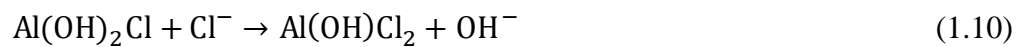
Les réactions anodiques ci-dessous auront lieu à la surface de l'électrode (1.5-7) :



La formation de l'hydroxyde d'aluminium adsorbé  $Al(OH)_3$ , ce dernier se transforme en  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  dans le milieu neutre. Les ions  $OH^-$  vont induire la dissolution de l'aluminium avec la germination de l'aluminate  $[Al(OH)_4]^-$  suivant la réaction (1.8) :

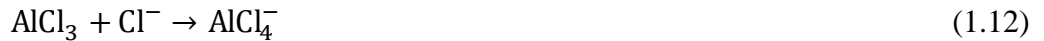


La présence des ions  $Cl^-$  dans la solution neutre induit la formation des composés transitoires  $Al(OH)_2Cl$ ,  $Al(OH)Cl_2$  et  $AlCl_3$  suivant les réactions (1.9-11) [23, 24] :





Le complexe  $\text{AlCl}_3$  se dissout dans la solution suivant la réaction (1.12) sous forme d' $\text{AlCl}_4^-$ . Ce qui explique l'initiation de la piqûre, laissant ainsi les sites actifs libre à l'attaque des ions  $\text{Cl}^-$  ce qui explique l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence des ions agressifs [23, 24].



### 1.8.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se développe à travers de petites piqûres, de petit diamètre de l'ordre de micromètre, elle résulte après une attaque uniforme et une décroissance continue de l'épaisseur de la couche d'oxyde a travers toute la surface du métal.

Dans le cas de l'aluminium et ses alliages, ce type de corrosion est observé dans des milieux acides ou alcalins. Dans ces milieux, la dissolution de la couche d'oxyde naturel est assez élevée, comparativement à la formation de la couche d'oxyde ou l'hydroxyde d'aluminium [1].

### 1.8.2. Corrosion caverneuse

Elle est l'une des formes de la corrosion généralisée, et elle s'initier dans des coins d'assemblage par des rivets, boulons et des joints de soudure et sous d'autres impuretés accrochées sur la surface du métal. Sous ces zones confinées, qui forment des micropiles, il y aura réaction électrochimique entre le métal et l'eau contenu dans ces zones, donnant lieu à l'oxydation de l'aluminium en cations  $\text{Al}^{3+}$  et la réduction de l'oxygène en ions  $\text{OH}^-$ . L'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3$  se dissout dans l'eau où le pH devient fortement acide (pH = 2 à 3) à cause du volume de la crevasse, illustrée sur la figure 1.7.

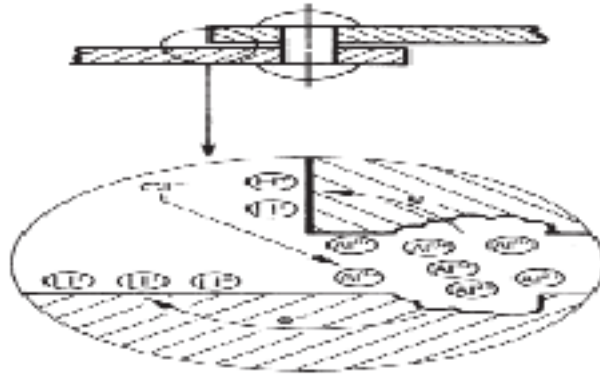


Figure 1.7 : Zone d'amorçage de la corrosion caverneuse [1].

### 1.8.3. Corrosion intergranulaire

Est une forme de la corrosion localisée qui a lieu le long des joints des grains et causée par des différences de composition dans le matériau (précipités le long des joints de grains). Les alliages contenant du cuivre à fortes proportions, les alliages de série 6000 offrent une bonne résistance à ce type de corrosion à condition que la teneur en silicium soit faible, afin d'éviter la précipitation avec excès des phases  $Mg_2Si$ ,  $Al_3Fe$ ,  $Al_2Cu$ , qui sont des précipités de type cathodique et favorisent la dissolution de la matrice [1, 16]. La corrosion intergranulaire de l'alliage 6065T6 consiste dans la dissolution des joints de grains ou les précipités intermétalliques cathodiques riches en Si-Mg-Cu [25].

### 1.8.4. Corrosion galvanique

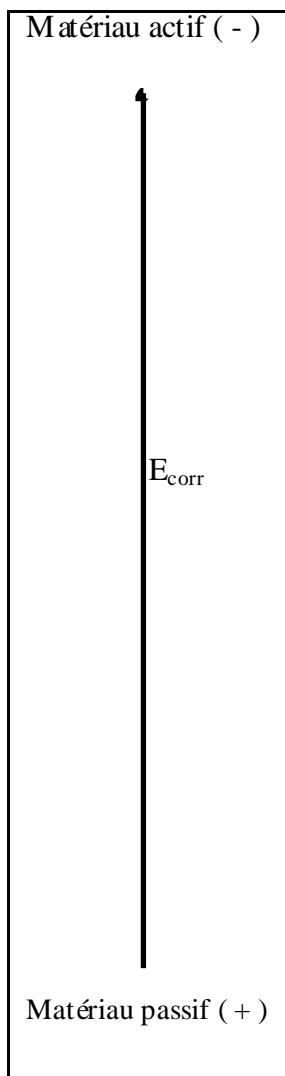
La corrosion galvanique se manifeste du couplage galvanique des particules intermétalliques et des phases secondaires avec la matrice. La matrice composée d'aluminium étant une anode, la couche d'oxyde renforce la résistance de l'aluminium. Le couplage galvanique de l'aluminium avec les phases cathodiques intensifie la réduction de l'oxygène, la dite réaction favorise une alcalinisation locale qui va engendrer une dissolution locale. La classification des métaux et quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l'eau de mer sont résumés dans le tableau 1.2 [17].

### 1.8.5. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est définie comme la fissuration spontanée sous l'effet de la corrosion d'un matériau soumis à des contraintes.

Le mécanisme de la corrosion sous contrainte (CSC) est complexe et implique plusieurs paramètres métallurgiques, mécaniques et environnementaux. Les principaux facteurs qui influencent la CSC sont l'amplitude et la durée des contraintes (suite à une trempe, soudure) la structure des grains, la direction des contraintes, la composition du milieu. La corrosion sous contrainte des alliages d'aluminium de haute résistance mécanique (comme les alliages 2024, 7075 et 7079) est favorisée par les contraintes résiduelles.

**Tableau 1.2 :** Série galvanique des métaux exposé à l'eau de mer [17]

	Magnésium et ses alliages
	Zinc
	Acier galvanisé
	Alliages d'aluminium, série 5000,3000, 6000
	Aluminium, série 1000
	Cadmium
	Alliage d'aluminium, série 2000
	Acier bas carbone
	Plomb
	Cuivre
	Bronze
	Alliage de cuivre
	Nickel
	Argent
	Titane
	Acier inoxydables
	Graphite
	Or
Platine	



### 1.8.6. Corrosion par piqûres

Dans des solutions aqueuses contenant des halogénures, des cavités se forment à la surface de la couche d'oxyde et continuent à se propager pour former des cavités assez profondes avec le cumul des ions agressifs dans le fond des piqûres.

Le processus de piqûration est marqué par plusieurs critères qui engendrent l'amorçage et la germination de piqûres métastables, la repassivation des piqûres initiées avec un potentiel inférieur au potentiel de piqûre, au delà du potentiel de piqûration la vitesse et la croissance des piqûres augmente et le phénomène est irréversible [21].

On ne peut omettre l'apparition des piqûres qui sont germées sous forme de piqûres métastables, des recherches sur l'apparition des piqûres métastables est concentrées suffisamment sur les alliages du fer, peu de bibliographie traitant les piqûres métastables des alliages d'aluminium, pour mieux cerner la problématique on doit se référer aux courbes de polarisation potentiodynamique anodique, on observe des fluctuations de la densité de courant anodique avant d'atteindre le potentiel de piqûre en présence des chlorures, l'apparition de ces fluctuations est concomitante avec formation et repassivation des micro-piqûres [7].

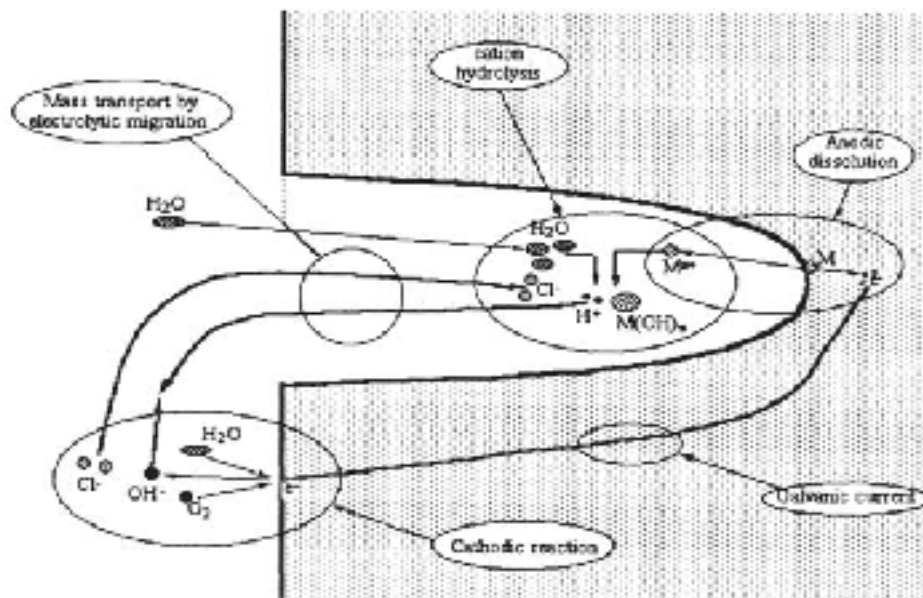


Figure 1.8: Evolution de la piqûre [21].

Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire l'initiation de la corrosion localisée du film passif et les mécanismes de pénétration liés entre autre à la microstructure, aux défauts et hétérogénéités de l'alliage tels les dislocations, joints de grain, phases secondaires et précipitées lors de l'élaboration. Le principe de l'évolution de la piqure est illustré sur la figure 1.8.

## **1.9. Les facteurs influant sur la corrosion des alliages d'aluminium**

### **1.9.1. Les ions chlorures**

Les ions  $\text{Cl}^-$  sont omniprésents dans des milieux naturels et industriels où les aciers inoxydables, les alliages de nickel, les alliages d'aluminium ou de titane sont largement utilisés.

Le processus de piquuration réside dans l'adsorption des chlorures sur la surface de l'oxyde. En général les ions  $\text{Cl}^-$  ont tendance à déstabiliser le film passif recouvrant le métal localement ou totalement selon les circonstances, plusieurs mécanismes sont proposés :

1. Transport des ions chlorures à travers les sites vacants d'oxygène ;
2. Transport des ions chlorures à travers les fibres d'hydroxyde d'aluminium ;
3. Amincissement ou dissolution de la couche d'oxyde ;

Le rayon de l'ion  $\text{Cl}^-$  1,8Å est grand comparativement à celui d'un site vacant d'oxygène qui est de 1.4 Å. La porosité de l'hydroxyde d'aluminium forme des canaux à travers lesquels l'ion  $\text{Cl}^-$  peut y migrer.

L'amincissement de l'oxyde par une dissolution locale provoquée par des piqures métastables favorise l'accrochage des chlorures [18, 26].

L'adsorption d'ions  $\text{Cl}^-$  à la surface du film passif sous champ électrique élevé et sa substitution aux molécules d'eau liées aux cations métalliques dans le film s'appuient sur quelques résultats semi quantitatifs.

Une autre hypothèse concerne le fait qu'à un stade très précoce, les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent accélérer la dissolution des cations à l'interface film-solution, avec formation d'un

complexe ( $MCl_3$ ) transitoire qui se dissout dans le milieu aqueux en libérant les anions  $Cl^-$  et les cations  $M^{3+}$ .

### 1.9.2. Le pH

Les diagrammes E-pH développés par Pourbaix [27], dont la méthode arbore la stabilité de l'alliage ou d'un métal pur en combinant l'activité de l'hydrogène (pH) et le potentiel d'équilibre ( $E^\circ/V_{ENH}$ ). A partir du diagramme d'équilibre E-pH de l'aluminium-eau à 25°C (figure 1.9), on distingue la région où l'aluminium est immune (-1,8 V/SHE). Pour des valeurs de 4 <math>pH</math> 9 il y a formation de l'hydroxyde d'aluminium pour des valeurs de potentiel supérieure à -1,8V/SHE pour des  $pH < 4$ , la dissolution de l'oxyde s'accroît. Hayden et al. [28], ont étudié la transition des phases d'hydroxyde d'aluminium, laquelle dépend du temps d'incubation et l'accroissement du pH de la solution, la précipitation de l'hydroxyde qui est de structure amorphe pour une fraction de 2,9 de  $OH^-/Al$  à 25°C et à 65°C. La migration des ions  $OH^-$  et  $Al(OH)_4^-$  dans la solution et à l'interface respectivement a un grand rôle sur la vitesse de dissolution de l'aluminium [29].

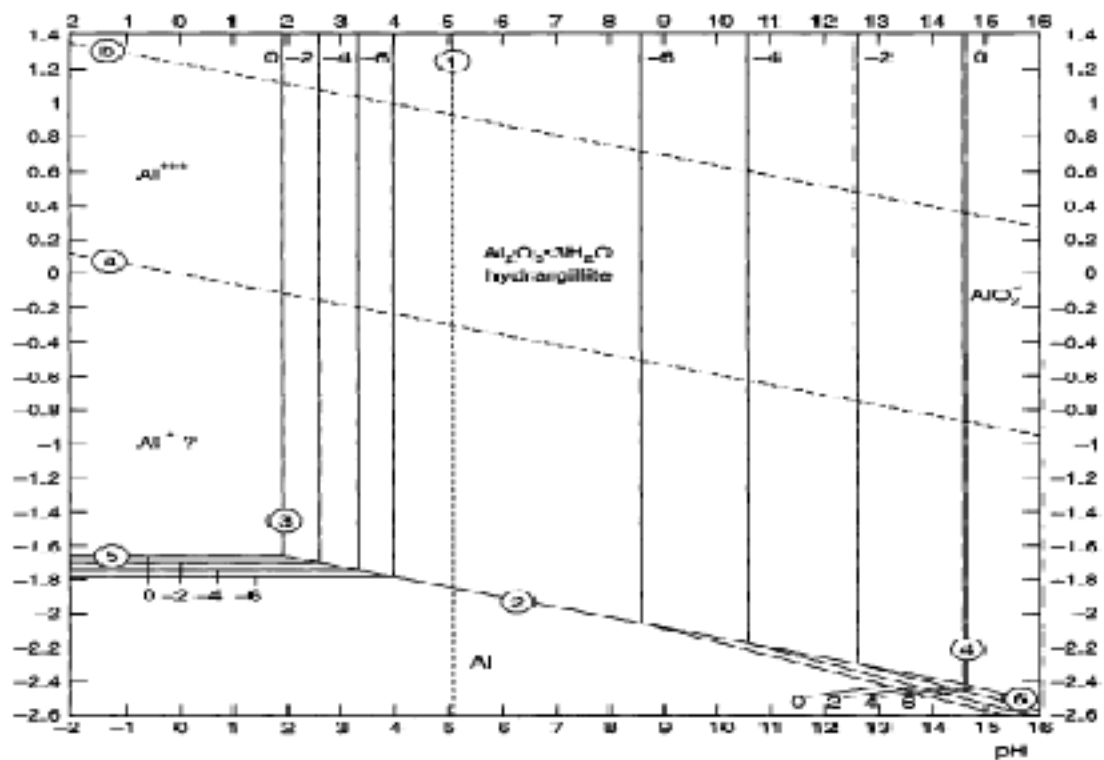


Figure 1.9: Diagramme E/pH de l'aluminium pur dans l'eau à T=25°C [4].

L'effet du pH et de la concentration des chlorures sur la corrosion de l'alliage AA6061, dont les résultats de la potentiodynamique montrent que la dissolution de l'alliage dans la solution alcaline à pH 12 est due à la forte concentration en ions  $\text{OH}^-$ . L'alliage exhibe une bonne résistance à pH neutre. Le potentiel de piqûration est indépendant du pH, les valeurs de la densité de courant augmentent avec l'évolution des valeurs du pH, l'amincissement de la couche d'oxyde par les ions  $\text{OH}^-$  facilite la pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  [30].

### 1.9.3. Les éléments d'alliage

Les éléments d'alliages peuvent modifier le potentiel de dissolution d'alliage dans les directions cathodique ou anodique (figure 1.10). Le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium est attribué aux précipités intermétalliques. Le zinc diminue le potentiel de corrosion des alliages de série 7000. Le cuivre déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs positives quelque soit l'alliage [1].

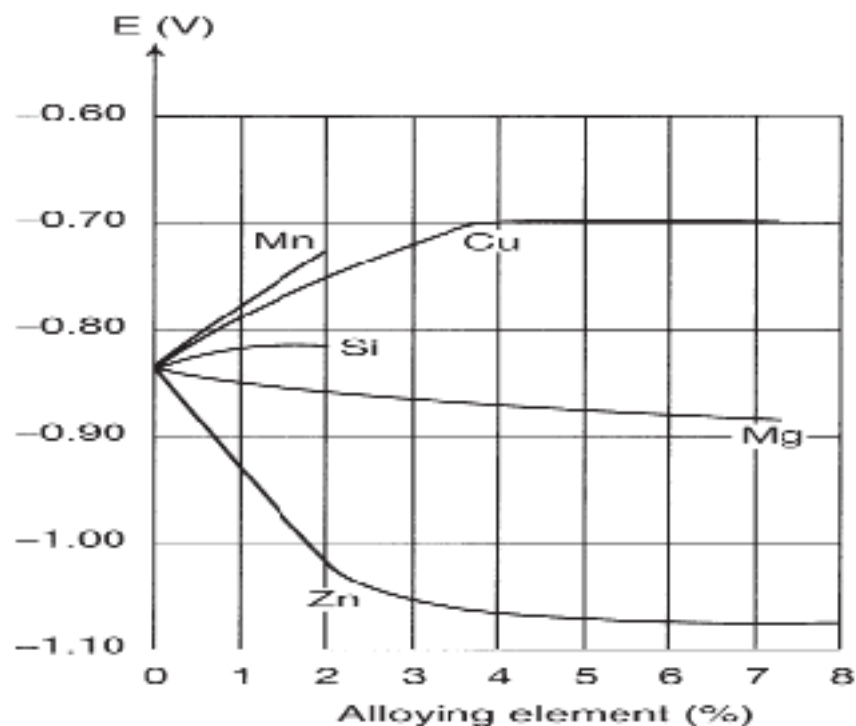


Figure 1.10 : Influence des éléments d'addition sur la dissolution des alliages d'aluminium [1].

### 1.9.4. Traitements thermiques

En effet, la taille des précipités dépend du mode de traitement thermique. La figure 1.11 illustre l'effet des traitements sur les différentes formes de corrosion découlant de la vitesse de refroidissement et le mode de trempe à (eau ou l'air) [16].

Le diagramme ITT représenté sur la figure 1.11 est d'une grande utilité, l'interprétation de ce dernier selon la gamme de température et du temps est comme suivant :

- Le traitement à  $T < 400^{\circ}\text{C}$  d'une durée de 10 à 100 s introduit la susceptibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire, résultant du couplage galvanique de la phase Q ( $\text{Al}_4\text{Mg}_8\text{Si}_7\text{Cu}_2$ ) avec la matrice.
- Les traitements à la même gamme de température d'une longue durée induisent la susceptibilité à la corrosion par piqûre.
- L'alliage résiste à la corrosion dans la zone située entre la zone IGC et la zone de piqûration à température inférieure à  $350^{\circ}\text{C}$ .

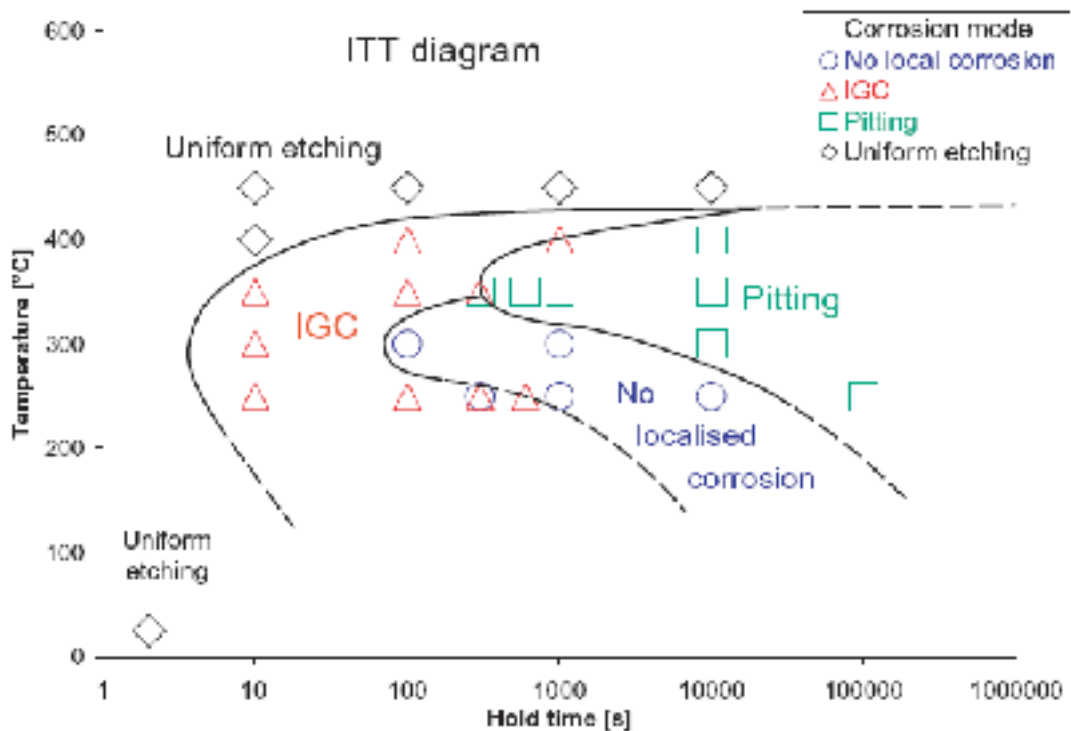


Figure 1.11 : Diagramme ITT de l'alliage Al-Mg-Si [16].

### **1.9.5. Température**

La corrosion de l'aluminium dans les solutions aqueuses chlorurées est influencée par la température. La cinétique de corrosion de l'aluminium est marquée par des énergies d'activation supérieures avec l'augmentation de la température. La dissolution de l'oxyde s'accroît et la passivation de l'aluminium est inversement proportionnelle à la température [31].

## **2.1. Protection des alliages d'aluminium**

Après avoir exposé les différents modes de corrosion des alliages d'aluminium, nous allons dans ce qui suit donner brièvement un rappel sur les modes de protection qui peuvent être différents d'un environnement à un autre. Pour remédier à la corrosion des alliages d'aluminium on utilise selon le cas l'un des procédés cités ci après : l'anodisation, la conversion chimique, les revêtements (organiques et inorganiques), protection cathodique (anode sacrificiel de zinc), et les inhibiteurs de corrosion.

### **2.1.1. L'anodisation**

L'anodisation des alliages d'aluminium est un prétraitement pour les revêtements ultérieurs. La porosité de la couche anodique offre une bonne adhérence aux couches de peinture.

Le processus d'anodisation de l'aluminium dans des bains sulfuré, l'acétate de zinc ou le dichromate bouillant augmente la résistance de l'aluminium dans des solutions agressives [32]. La résistance ( $R_p$ ) du film formé par anodisation dans  $SO_4^{2-}$  décroît inversement avec la concentration NaCl ce qui est dû à la détérioration du film poreux en fonction du temps d'immersion [33].

### **2.1.2. Conversion chimique**

La conversion chimique se différencie de l'anodisation par la mesure où il n'y a pas apport extérieur d'énergie. Le dépôt de titanate et de zirconium sur l'alliage AA6061 augmente la résistance de l'alliage à un degré moins comparativement aux chromates [34].

### **2.1.3. Les revêtements organiques**

Les revêtements organiques sont souvent utilisés à des fins décoratives et le faible coût du procédé. L'efficacité des revêtements organiques réside dans le choix du revêtement, des traitements de surfaces préalables, des pigments et additifs est important et

peuvent renforcer l'action inhibitrice. La couche forme une barrière protectrice vis-à-vis de l'environnement.

Les résines de fluoropolymers sont efficaces contre la corrosion de l'alliage AA6061 dans un environnement chloruré. Le revêtement augmente la résistance à la corrosion par contre l'augmentation du taux de fluorine de 40,5 à 57 diminue les performances du revêtement. Les revêtements nécessitent l'application d'un prétraitement de surface avec le molybdène, vanadium, cérium ou le magnésium pour éviter la corrosion filiforme de l'aluminium [35].

#### **2.1.4. Les revêtements inorganiques**

La projection du cérium sur l'alliage AA6061 augmente la résistance à la corrosion en formant une couche barrière bloquant la réduction de l'oxygène sur les sites cathodiques. La couche formée sur l'alliage déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs négatives d'ordre de 400 mV comparativement à la solution 3,5 % NaCl. Les tests d'impédance montrent une baisse de la capacité ( $C_{dl}$ ) qui indique la bonne tenue du revêtement dans la solution agressive. Les valeurs de la  $R_p$  est de  $135 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $5,46 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour l'alliage avec et sans revêtement respectivement [36]. Des traitements de surfaces au préalable améliorent l'adsorption du cérium [37].

### **2.2. Les inhibiteurs de corrosion des alliages d'aluminium**

La prévention contre la corrosion ou les méthodes de réduction dudit phénomène de dégradation, pour cela on a recours aux méthodes de contrôle des réactions anodique et/ou cathodique, le changement des variables environnementales ou la rupture du contact électrique entre les sites anodiques et cathodique [17].

L'ajout d'inhibiteurs à des taux faibles, dont l'efficacité inhibitrice s'améliore d'autant que le mécanisme de diffusion des ions agressifs se réduit d'avantage.

- **Classification des inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant Les unes des autres de divers manières. La formulation des produits (inhibiteur organiques ou inorganiques), les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation



d'un film). Le diagramme illustré sur la figure 2.1 montre la classification du processus d'inhibition selon les fonctionnalités chimiques de l'inhibiteur :

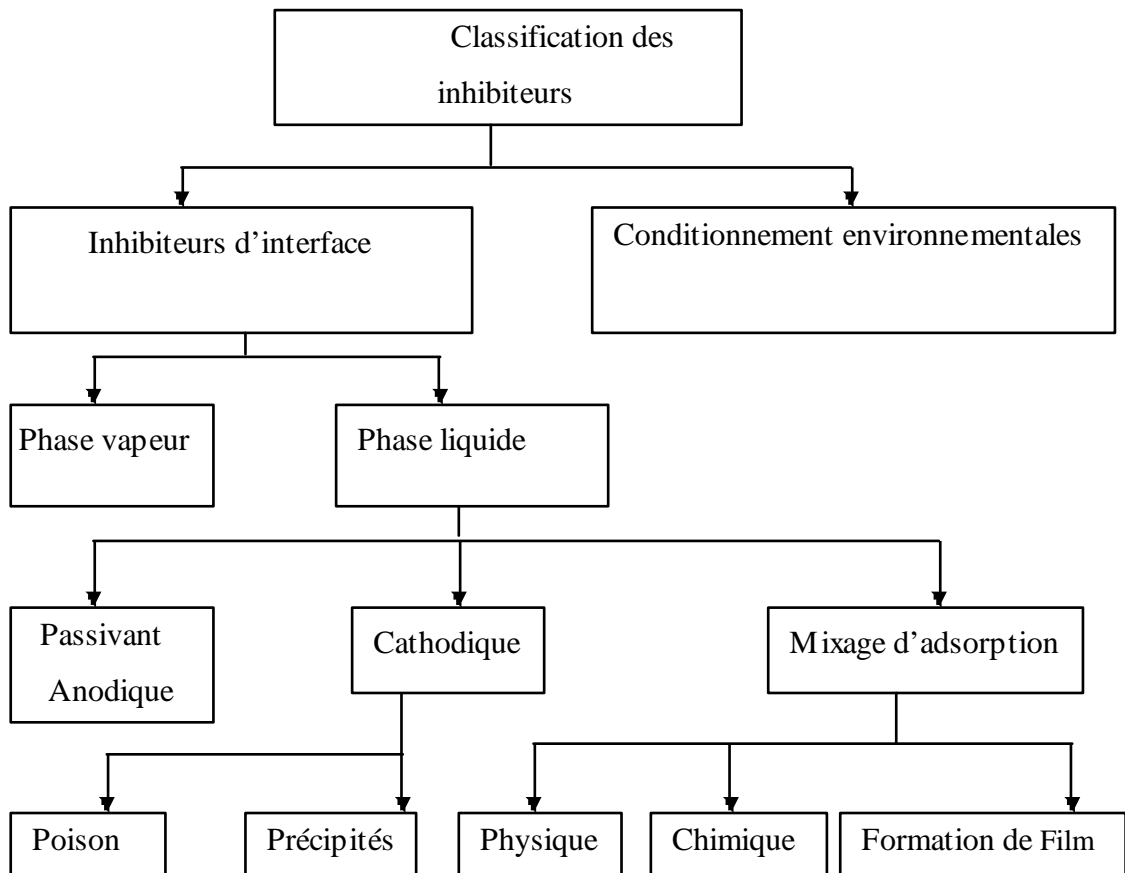


Figure 2.1 : Organigramme de classification des inhibiteurs de corrosion [17].

La classification des anions selon leurs actions sur l'aluminium est [38]:

1) Anions non complexant

a) antioxydants (benzoate, phosphate, sulfates, acétate), pH neutre.

b) oxydants (chromates, nitrates), pH neutre.

2) Anions formant des complexes avec l'aluminium (citrate), la corrosion est prononcée par rapport aux anions du groupe 1).

3) Anions formant des complexes solubles causant la dissolution de l'aluminium à pH neutre en présence des ions agressifs (Cl<sup>-</sup>).

### **2.2.1. Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal (l'azote, le phosphore ou le soufre). Le processus d'inhibition est influencé par la structure chimique des spécimens, la distribution de charge dans les molécules, la nature et la charge surfacique du métal [39].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical amine (-NH<sub>2</sub>),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

L'inhibition de la corrosion des alliages d'aluminium est introduite avec l'usage de l'hydrazine et les acides aminés [40]. Les grandes chaînes hydrocarbonées s'adsorbent mieux dans des solutions diluées, quoique dans les solutions concentrées la longueur de la chaîne n'influe pas énormément. Ces données sont certes reliées à la tension de surface [41]. La réactivité des alliages d'aluminium laisse le film immuable dans plusieurs environnements. La surface de l'oxyde est amphotère et se dissout graduellement quand le métal est exposé à une solution concentrée d'acides ou de bases [40].

### **2.2.2. Inhibiteurs inorganiques**

Le groupe est sous forme de sels tels les chromates de sodium, phosphate ou molybdate. Les anions de ces composés ont le rôle de réduire la corrosion du métal. Une large gamme d'inhibiteur est testés mais sont rares les composés qui peuvent remplacer les chromates.

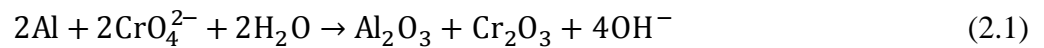
### 2.2.2.1. Les molybdates

Les molybdates ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) inhibent l'initiation des piqûres [42]. Badawy et al. [23] ont comparés l'effet des molybdates aux chromates. Les molybdates  $\text{MoO}_4^{2-}$  se polymérisent en formant  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ , ces molécules ne s'accrochent pas avec les défauts de l'oxyde d'aluminium, ce qui diminue leur efficacité inhibitrice 36% comparativement aux chromates.

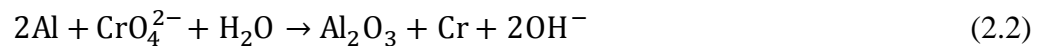
### 2.2.2.2. Les chromates

L'inhibition de l'aluminium par les chromates est largement utilisée dans l'industrie, l'effet toxique du chrome hexavalent diminue l'usage des chromates.

Le rôle passivant de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  peut s'expliquer par l'oxydation et l'adsorption des chromates dans des milieux neutres suivant les réactions suivantes (2.1-2) [23] :



et



La réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en Cr(III) ou Cr (0) est relative à la formation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et Cr sur la surface de l'aluminium. Le taux d'inhibition de la corrosion de l'alliage AA6061 avec  $10^{-2} \text{ M}_{\text{inh}}$  et  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M NaCl}$  après 45 mn d'immersion est d'ordre de 42 % [23].

L'oxyde de chrome recouvre la surface du métal empêchant le contact entre la solution corrosive et l'aluminium, ainsi la surface est protégée contre la dissolution ultérieure [43].

### 2.2.2.3. Les terres rares

Concernant le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les terres rares, parmi les plus efficaces on retient le cérium. Comme il a été reporté dans la littérature, le cérium forme un oxyde ou hydroxyde au niveau des sites cathodiques où le pH augmente localement. L'accrochage des ions cérium à l'aluminium y est ainsi prévenu d'une attaque locale par les ions agressifs [44].

Les diphenyles phosphates de cérium  $\text{Ce}(\text{dpp})_3$  exhibent des caractéristiques d'un inhibiteur cathodique, les  $\text{Ce}(\text{dpp})_3$  passivent les particules intermétalliques et diminuent la

densité de courant cathodique durant les tests de polarisation cyclique. Les complexes de terres rares peuvent remplacer les chromates [45, 46].

Les  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$  augmentent la résistance de polarisation de l'alliage AA2014 en présence de 3,5% NaCl et une concentration de 1000 ppm d'inhibiteur. La formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde de lanthanide ou de cérium recouvrant les particules intermétalliques, ce qui réduit la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice de  $\text{CeCl}_3$  est meilleure comparativement aux  $\text{LaCl}_3$  cela de plus en augmente la concentration de l'inhibiteur pour atteindre l'état stationnaire avec 1000 ppm [47].

Les nitrates de cérium exhibent une bonne efficacité inhibitrice de l'alliage AA2024 dans une solution de 3,5 % NaCl, la précipitation des nitrates de cérium est attribuée à l'augmentation des valeurs de pH localement, les grandes valeurs de l'impédance indiquent une efficacité meilleure,  $5000 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $500 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les nitrates de cérium et les chromates de sodium respectivement durant 18 heures d'immersion [48].

La réaction cathodique produite par sites favorables à la formation des ions  $\text{OH}^-$ , le cérium se combine avec l'oxygène et l'hydroxyde afin de former des précipités de genre  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  et le  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Les précipités de cérium se déposent sous forme d'ilots sur les sites cathodiques comme le précipité intermétallique  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe,Cr})$  prédominant dans l'alliage AA5083, le recouvrement de ces précipités empêche la dissolution de la matrice, on obtient une efficacité maximale pour 1000 ppm  $\text{CeCl}_3$  dans 3,5% NaCl [49].

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'alliage AA6060 avec le  $\text{CeCl}_3$  est d'ordre de 80% pour une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$   $\text{CeCl}_3$  et 3,5% NaCl, les résultats de la polarisation potentiodynamique illustrent le caractère cathodique de l'inhibiteur en bloquant la réaction cathodique au niveau des précipités intermétalliques de type  $\alpha\text{-Al}(\text{Fe,Mn})\text{Si}$  [50].

Un prétraitement de l'alliage AA6061 avec 1000ppm de  $\text{CeCl}_3$  avant l'immersion dans une solution de 3,5% NaCl durant une semaine, les sèriâtes inhibent la corrosion de l'alliage mais l'effet du traitement ne dure pas dans longtemps [51].

#### 2.2.2.4. Les vanadates

L'inhibition de la corrosion de l'alliage AA2024-T3 par les métavanadates en présence des chlorures est un processus qui est établi par la formation d'une couche adsorbée sur la surface de l'aluminium, la réduction des métavanadates sur les particules intermétalliques et la phase secondaire dans l'alliage, la réduction des ions métavanadates empêche la réduction de l'oxygène, le renforcement du film passif se traduit par le blocage des ions  $\text{Cl}^-$  [52].

#### 2.2.2.5. Les sulfates

Les sulfates ont tendances d'inhiber le processus de la corrosion uniforme. Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  inhibent l'initiation des piqûres Les essais de la potentiodynamique de l'aluminium pur à une vitesse de scan de  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$  dans la solution de  $0,1 \text{ M NaCl}$  contenant le  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$  à  $0,01$ ,  $0,05$  et  $0,1 \text{ M}$  successivement, les molybdates et les sulfates ont tendance à déplacer le potentiel  $E_p$  vers les valeurs positives avec la concentration  $0,1 \text{ M}$  pour les deux inhibiteurs. Les potentiels de piqûre de l'aluminium en présence des molybdates et sulfates sont d'ordre de  $0,50 \text{ V/ECS}$  et  $0,57 \text{ V/ECS}$  respectivement [42].

Les ions sulfates retardent l'initiation de la piqûre, en compétition avec les ions  $\text{Cl}^-$  mais en d'autre les sulfates accélère la dissolution des piqûres initiées par les ions  $\text{Cl}^-$ . Les ions  $\text{Cl}^-$  incorporés sur le film d'oxyde diminuent la résistance de la couche d'oxyde pour des valeurs de potentiel inférieures à  $E_p$ , par contre la résistance d'interface métal/couche externe de l'oxyde augmente en présence des ions sulfates [53, 54].

Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  s'adsorbent sur la surface de l'aluminium en compétition avec  $\text{OH}^-$  sur le film d'oxyde naturel, en ceci l'adsorption réduit le nombre de sites actifs et empêchant la dissolution anodique de l'aluminium [24].

### 2.3. Mécanismes d'action interfaciale

L'inhibition de la corrosion est liée à l'adsorption des ions ou des cations à la surface du métal pour éliminer ou plus au moins retarder la corrosion. Le processus est influencé par plusieurs critères. Parmi ces derniers, la charge surfacique du métal et la nature de l'inhibiteur (anions ou cations). La charge surfacique du métal influence sur l'adsorption des ions présents dans la solution. A  $\text{pH} < 9$  la couche d'oxyde est chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des ions agressifs et les ions  $\text{Cl}^-$ .

En tenant compte de la nature de charge positive de la surface d'oxyde dans les solutions neutres, l'inhibition de la corrosion localisée de l'aluminium et alliages aura lieu par l'adsorption des ions inhibiteurs [55].

La forte interaction des ions inhibiteurs avec l'hydroxyde ne dépend pas seulement des forces électrostatiques mais aussi par la liaison entre les cations d'aluminium et les groupuscules d'inhibiteurs. D'autres facteurs comme les forces de London-Van der Waals ou d'une liaison hydrophobe, ces cas peuvent augmenter l'efficacité des inhibiteurs [56].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués, la physisorption et la chimisorption :

L'adsorption physique se fait rapidement nécessite une faible énergie d'activation pour cela les espèces adsorbées se détachent facilement de la surface. L'augmentation de la température facilite la désorption des molécules d'inhibiteur [4].

Le processus de la chimisorption s'effectue lentement et consiste en le transfert de charge ou la mise en commun d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du métal. Contrairement à la physisorption l'adsorption et l'efficacité inhibitrice augmentent avec l'augmentation de la température. La chimisorption est spécifique et n'est pas complètement réversible [4].

L'adsorption des inhibiteurs inorganique ou (organique) s'effectue par l'attraction des forces électrostatiques entre la charge du métal et les charges des molécules (dipôles) de l'inhibiteur. Le potentiel pour le quel la charge du métal est neutre est appelé potentiel zero charge (PZC), le potentiel zero charge de l'aluminium est  $-520 \text{ mV}$  [17].

## 2.4. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

En raison de l'adsorption de l'inhibiteur, nous pouvons calculer l'isotherme d'adsorption. Plusieurs critères peuvent donner un renseignement sur le type d'adsorption, Temkin, Langmuir, Frumkin. L'adsorption isotherme de Langmuir est applicable dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, il est exprimé par l'équation (2.3) [17, 52]:

- Adsorption isotherme de Langmuir

$$\frac{\psi}{(1-\psi)} = K \cdot C_i \quad (2.3)$$

ou

$$\frac{C_i}{\psi} = \frac{1}{K} + C_i \quad (2.4)$$

$\psi = IE/100$  : est le taux de recouvrement de la surface par les molécules de l'inhibiteur.

$K$  : constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{mol}^{-1}$ ).

$C$  : la concentration de l'inhibiteur ( $\text{mol}$ ).

La constante d'équilibre d'adsorption  $K$  est reliée a l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  par :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (2.5)$$

$\Delta G_{\text{ads}}^0$  : L'énergie libre d'adsorption ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$R$  : Constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) :

$T$  : Température (K).

55,5 : est la concentration de l'eau ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption sont dues à l'adsorption instantanée des molécules de l'inhibiteur. Pour  $-15 < \Delta G_{\text{ads}}^0 < -30 \text{ kJmol}^{-1}$  les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent physiquement (physisorption). La chimie - sorption est caractérisée par les énergies variantes autour de  $-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [57].

Le calcul de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion à partir des données de la polarisation potentiodynamique et de la polarisation linéaire. La formulation de l'efficacité inhibitrice est donnée par les équations (2.6) et (2.7) [53, 58, 59] :

$$IE_{pp}(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}\right) \times 100 \quad (2.6)$$

$$IE_{RPL}(\%) = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p}\right) \times 100 \quad (2.7)$$

$i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$ , densités de courant de corrosion de l'alliage sans et avec inhibiteurs.

$R_p^0$  et  $R_p$ , résistances de polarisation de l'alliage sans et avec inhibiteur respectivement.

On constate sur le tableau 2.1 que l'acide citrique est d'une efficacité optimale dans la solution de 5 M NaOH comparativement aux inhibiteurs organiques.

Pour les inhibiteurs inorganiques le dihydrogèphosphate est d'une efficacité d'ordre de 97,0% pour la concentration de  $10^{-2}$  M le sodium métabisulfite donne une efficacité d'ordre de 55,9 dans la solution de 5 M NaOH [60].



**Tableau 2.1 :** Effet de quelques additifs organiques et inorganiques sur la corrosion de l'aluminium dans la solution NaOH [60].

[NaOH]	Additifs	[Additifs]	Efficacité (%)
5 M	Acide citrique	1,0	99,4
	2-Amino BA	1,0	15,6
	Acide Tetraethylène diamine tetraacétique	1,0	37,3
	Chloramine-T	1,0	66,4
	Dithizone	Saturée	78,5
	Sod. chromate	1,0	45,5
	Sod. Métabisulfite	1,0	55,9
	Sod. Dihydrogène phosphate	0,01	8,3
	Sod. Dihydrogène phosphate	0,05	31,0
	Sod. Dihydrogène phosphate	1,0	96,9
3 M	Disod. métaborates	1,0	36,5
	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaIO <sub>3</sub>	1,0	Activateur
	Dithizone	0,25	21,1
	Dithizone	Saturée	47,5
	Poly vinyl alcool	Saturée	12,6

### 3.1. Matériaux utilisés

Pour la réalisation de ce travail, une série de produits chimiques et de matériaux métalliques ont été utilisés :

Les produits chimiques : NaCl, NaOH, HCl, SMBS, HF, HNO<sub>3</sub>, Ethanol,

Les matériaux métalliques: Echantillons d'Aluminium 6061

La composition chimique nominale de l'alliage d'aluminium 6061 utilisé dans ce travail, est donnée dans le tableau 3.1 ci-dessous.

**Tableau 3.1** : Composition chimique de l'alliage AA 6061.

Elément	Al	Mg	Si	Cu	Fe	Cr	Mn	Ti
% massique	base	1	0,6	0,23	0,16	0,12	0,05	<0,05

L'électrode de travail conçue à partir des plaques de l'alliage AA6061 est un disque d'une surface de 0,63 cm<sup>2</sup>. Pour n'exposer que cette surface (0,63cm<sup>2</sup>) à la solution, l'échantillon est enrobé dans une résine époxy qui durcit à froid. Un contact électrique entre l'échantillon et le potentiostat est assuré par un fil de cuivre soigneusement attaché à l'échantillon avant l'enrobage.

La préparation de la surface de l'électrode est réalisée à l'aide d'une polisseuse de marque POLIMENT I, BUEHLER POLISHER. La procédure de préparation comporte, une étape d'abrasion mécanique sous l'eau courante, à l'aide d'une série de papier abrasif de carbure de silicium, de granulométrie décroissante de 180 à 1000, suivie d'une étape de finition avec une suspension d'alumine de granulométrie de 0,3 μm, jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. A la fin, l'électrode est rincée à l'eau distillée, puis à l'alcool éthylique pour éliminer les substances organiques et séchée.

Afin d'éviter une éventuelle oxydation de la surface en contact de l'air, il est souhaitable de procéder à l'immersion de celle-ci dans l'électrolyte juste après rinçage et séchage.

## 3.2. Matériels et solutions

### 3.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour la réalisation des tests électrochimiques est illustré dans la figure 3.1. Il comporte, un potentiostat/Galvanostat de type EG&G 273 couplé au module impédance ou l'analyseur de fréquences 1025, une cellule électrolytique en verre, et un PC DELL 250 contrôlé par le logiciel SoftCorr3.

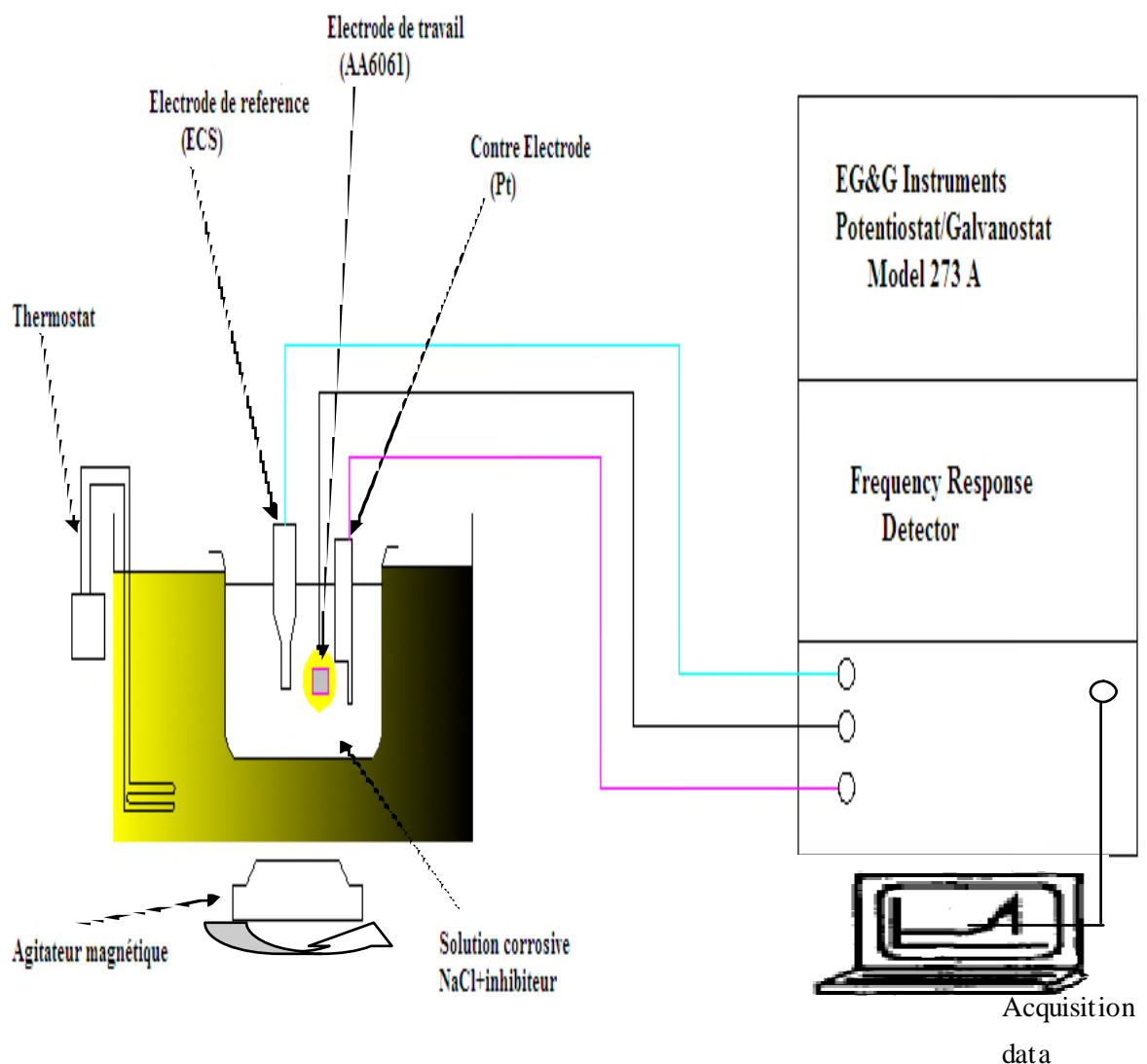


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental.

La cellule électrolytique est maintenue à une température constante de 25°C à l'aide d'un bain marie doté d'une régulation automatique de température.

### **3.2.2. La cellule électrolytique**

La cellule électrolytique est composée d'un ensemble de trois électrodes immergées dans un bûcher de volume 100 ml, et l'ensemble est plongé dans un bain marie maintenu à une température constante de 25°C à l'aide d'une régulation automatique de température, figure 3.1.

#### **3.2.2.1. Préparation de l'électrolyte**

La solution électrolytique est soit une solution de NaCl ou de NaCl + SMBS, préparée en dissolvant une quantité du sel et de l'inhibiteur dans 100 ml d'eau distillée et le pH de celle-ci est ajusté par l'ajout de la soude ou de l'acide chlorhydrique selon le cas. Les mesures du pH de la solution sont contrôlées par un pH-mètre (pH 211 de marque HANNA instruments). La solution électrolytique est maintenue sous agitation durant l'ajustement du pH à l'aide d'un barreau magnétique pour assurer l'homogénéité de la solution.

### **3.3. Méthodes d'études électrochimiques**

#### **3.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)**

Le suivi du potentiel à circuit ouvert est l'une des techniques de caractérisation de la corrosion d'un matériau donné. Cette méthode est basée sur les fondements thermodynamiques. Le principe de la méthode consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode immergée dans l'électrolyte durant une période de temps donnée. Dans certains cas, on opte pour une pré-polarisation de l'échantillon à un potentiel négatif ( $E = -2V$ ) durant quelques minutes (1 à 2mn) pour réduire l'oxyde formé sur la surface de l'électrode [62]. Dans notre cas l'électrode est laissée à l'abandon jusqu'à stabilisation de son potentiel à l'état stationnaire qui est atteint au bout de 3h.

#### **3.3.2. Polarisation potentiodynamique et cyclique**

La technique de polarisation potentiodynamique est plus utilisée pour tester les alliages auto-passifs susceptibles à la corrosion localisée. Le potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est augmenté graduellement de façon

continue à des intervalles minime afin d'assurer la bonne reproductibilité des résultats et d'éviter les fluctuations durant les tests [63]. Nous avons adoptés une vitesse de balayage du potentiel de  $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , la vitesse est choisit pour des raisons de stabilité.

La gamme de potentiel appliqué est de  $-250$  à  $250 \text{ mV}$ . Le balayage du potentiel dans les deux sens aller et retour nous permet de tracer la courbe  $I = f(E)$  par rapport au potentiel de corrosion (figure 3.2).

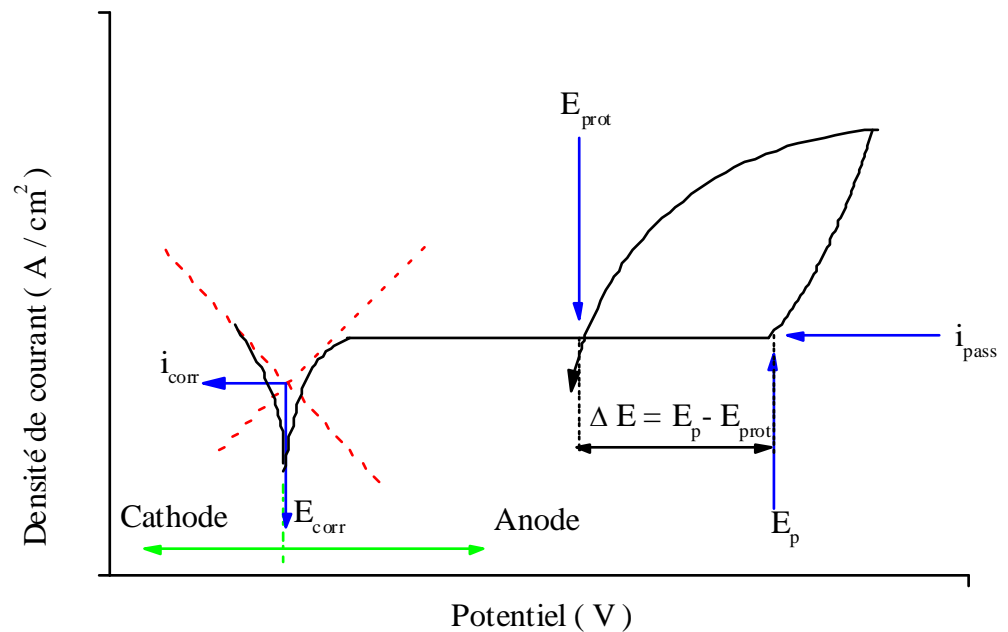


Figure 3.2 : Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique.

La figure 3.2 illustre la courbe typique de polarisation potentiodynamique cyclique d'un alliage passif. L'intérêt de cette méthode est de montrer la sensibilité d'un alliage à la corrosion localisée ou piqûration.

A travers la courbe (figure 3.2) on détermine le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) par l'intersection des deux droites de Tafel de la branche anodique et cathodique. Lors de l'évolution du potentiel vers les valeurs anodiques, la densité de courant devient stable jusqu'au potentiel de piqûre  $E_p$ , au-delà on assiste à une augmentation soudaine de la densité de courant. Lors du balayage du potentiel dans le sens inverse, la densité de courant diminue et l'intersection avec le palier de passivation définit le potentiel de protection ( $E_{\text{prot}}$ ).

L'apparition d'une hystérésis positive indique l'existence de piqûres. Quand le potentiel  $E_{\text{prot}}$  est supérieur à  $E_{\text{corr}}$ , il y a possibilité d'une repassivation. Quand le potentiel  $E_{\text{prot}}$  est inférieur à  $E_{\text{corr}}$ , il n'y a pas de possibilité de repassivation.

Un autre facteur très significatif est la différence  $E_p - E_{\text{corr}}$ . Cette différence caractérise la plage de passivation. Plus cette plage est large, plus l'alliage résiste mieux à la piqûration. Le palier de passivation est délimité par le potentiel de piqûre ( $E_p$ ).

### 3.3.3. Mesure de la résistance de polarisation linéaire

Détecter le taux de corrosion générale est d'une acuité minime que de prédire la corrosion par piqûre. La technique de polarisation linéaire nous donne un renseignement sur la résistance de l'alliage dans un milieu donné.

La relation entre la densité de courant et le potentiel est donnée par l'équation (3.1) [64] :

$$\frac{i}{i_{\text{corr}}} = \exp\left\{\frac{2,303(V - V_{\text{corr}})}{b_a}\right\} - \exp\left\{-\frac{2,303(V - V_{\text{corr}})}{b_c}\right\} \quad (3.1)$$

La densité de courant de corrosion liée aux droites de Tafel par l'équation (3.2) :

$$i_{\text{corr}} = \left(\frac{1}{2,303R_p}\right) \frac{(b_{abc})}{(b_a + b_c)} \quad (3.2)$$

Après un développement limité au voisinage de  $V_{\text{corr}}$  ainsi on déduit la résistance de polarisation  $R_p$  (3.3) qui est la tangente de la courbe de polarisation à potentiel équivalent à  $E_{\text{corr}}$ .

$$R_p = \left(\frac{1}{2,303i_{\text{corr}}}\right) \frac{(b_{abc})}{(b_a + b_c)} \quad (3.3)$$

A partir de l'équation (3.1) avec laquelle on quantifie le processus de corrosion et estimer la résistance de polarisation de l'alliage AA6061, la déduction faite à partir des courbes de polarisation linéaire comme suit :

- Le courant de corrosion est proportionnel à l'exponentiel du potentiel appliqué, compensation à partir du potentiel de corrosion pour une oxydation (anodique) et une réduction (cathodique).

- La résistance de l'électrolyte est négligeable devant la résistance de polarisation, or que la résistance de polarisation englobe la contribution des deux résistances de l'électrolyte et de la polarisation [65].

### 3.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La technique d'impédance électrochimique (EIS) est l'une des techniques les plus utilisées dans l'électrochimie. Dans les mesures d'impédance généralement on utilise trois électrodes dans la configuration expérimentale. Le potentiostat est utilisé pour le contrôle du potentiel entre les électrodes de travail et de référence.

Un générateur de fréquence est nécessaire pour fournir l'excitation de signal périodique, un analyseur de fréquences des réponses ou un amplificateur. Des systèmes intégrés à l'intérieur contenant le nécessaire électronique pour connecter les mesures sur un ordinateur, ce dernier exécute un programme de calcul intégré qui coordonne avec les expériences effectuées, en parallèle l'ordinateur enregistre les données et fournit des graphiques correspondant à l'impédance complexe [66, 67].

Deux modes de mesures de l'impédance, l'un potentiostatique, où l'on applique une perturbation  $\Delta E(\omega)$  au potentiel d'électrode comme par exemple le potentiel  $E_{\text{corr}}$ , et on recueille la réponse en courant  $I(\omega)$ . Le mode galvanostatique consiste à imposer une impulsion en courant  $\Delta I(\omega)$  et on mesure la réponse en potentiel  $E(\omega)$ .

Lors des mesures on impose de petites perturbations périodiques de 10 à 50 mV afin de perturber la surface de l'électrode et de mesurer la réponse du courant résultant à la même fréquence d'excitation. Cette méthode permet de recueillir des informations concernant les mécanismes réactionnels au niveau de l'interface électrolyte électrode.

Le signal de courant est relié à l'impédance par l'équation (3.4) sous forme de la loi d'Ohm :

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin \omega t}{I_0 \sin (\omega t + \phi)} = Z_r(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (3.4)$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_{im}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

V(t) : Potentiel.

I(t) : La densité courant.

$\omega$  : Pulsation.

$\phi$ : La phase entre le courant et le potentiel.

Le terme  $Z(\omega)$  est l'impédance complexe,  $Z_r(\omega)$ ,  $Z_{im}(\omega)$  la partie réelle et imaginaire de l'impédance respectivement.

### 3.3.5. Polarisation potentiostatique

Le principe de la technique consiste à polariser à potentiel constant l'échantillon et de suivre l'évolution de la densité de courant avec le temps. Le choix du potentiel de polarisation est fait sur le palier de passivation après avoir tracé les courbes de polarisation potentiodynamique anodique et cyclique.

D'après Sherif et al. [68], le milieu des tests influe sur l'évolution de la densité de courant, dans le milieu aéré la densité de courant augmente comparativement à celle en un milieu désaéré. L'augmentation brusque du potentiel dans le cas du milieu aéré est accompagnée avec des fluctuations et augmentation des valeurs de la densité de courant ce qui est dû à l'initiation et la propagation des piqûres, l'ajout de  $5 \cdot 10^{-4}$  M de naphthoquinone diminue la densité de courant de l'aluminium vis à vis de la solution  $5 \cdot 10^{-1}$  M NaCl seul.

La décroissance de la densité de courant est due essentiellement à la couche barrière d'oxyde  $Al_2O_3$ , l'état stationnaire correspond à la densité de courant de passivation  $i_{pass}$  apparente dans la courbe potentiodynamique (figure 3.3).



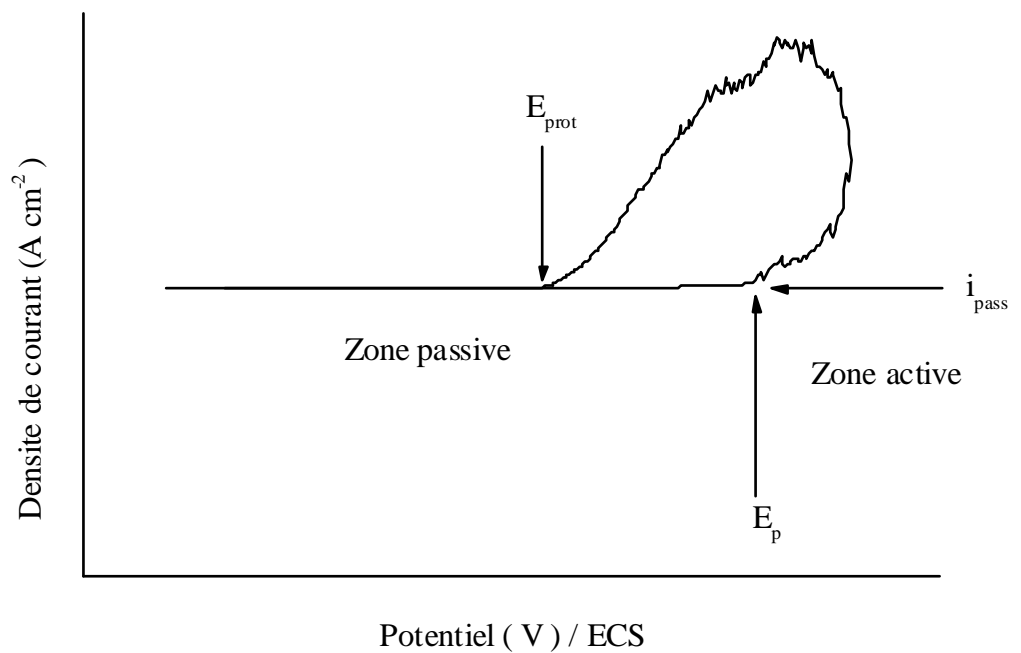


Figure 3.3 : Représentation en coordonnées linéaires de la courbe potentiodynamique cyclique d'un alliage passif.

Le choix du potentiel pour l'alliage AA6061 immergé dans le milieu à  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl avec ou sans la présence d'inhibiteur, est fait par référence aux courbes de polarisation potentiodynamique. Le potentiel choisi est égale  $E_a = -300$  mV/ECS. Ce potentiel nous situe sur la partie de propagation des piqûres, et de ce fait on est sur de provoquer l'apparition de piqûres en ce plaçant à cette valeur. Après avoir tracé les courbes de la chronoamperométrie on procède au calcul du temps d'initiation et la vitesse de propagation des piqûres à partir de l'équation (3.6) [69].

$$\tau = \frac{1}{t_i} \quad (3.6)$$

$\tau$  : vitesse d'initiation des piqûres ( $s^{-1}$ ).

$t_i$  : temps d'initiation de piqûres (s).

### **3.4. Méthodes d'études microstructurales**

La compréhension des phénomènes qui se produisent sur la surface de l'électrode est assez complexe, l'utilisation des techniques électrochimiques seules ne permet de rendre compte de l'aspect microstructural et morphologique et la nature des produits de corrosion formés. La complémentarité avec ces dernières se fait avec une analyse de la structure et de la surface avec des techniques microscopiques.

De nombreuses techniques d'observations et d'analyses ont été utilisées pour caractériser la microstructure des échantillons en fonction de leurs historiques, à savoir:

La microscopie optique et électronique à balayage MEB couplée à l'EDX, la Diffraction des rayons-X.

#### **3.4.1. Microscopie Optique**

Après enrobage, les échantillons sont polis mécaniquement sur des disques de Carbure de Silicium (papier 180 à 1000), en utilisant une polisseuse de marque BUHLER.

La finition du polissage est effectuée en utilisant une suspension d'alumine 6  $\mu\text{m}$ .

La structure est ensuite révélée par une attaque chimique au réactif VILLELLA (1 g. d'acide picrique, 5 ml. d'acide chlorhydrique, 100 ml. d'éthanol). La durée de l'attaque dépend de la structure de l'échantillon et varie de quelques secondes à 1 minute.

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope optique à platine inversée (MeF3 de marque REICHERT) en lumière blanche. Les grossissements utilisés vont de x50 à x1000.

#### **3.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type (ESEM XL 30) de chez Philips. L'appareil possède deux types de détecteurs pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires (SE) permet d'observer la topographie de surface alors qu'un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE) permet d'obtenir une image en contraste chimique. Le microscope est couplé à un système d'analyse chimique de surface l'EDX.

### 3.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la structure cristalline des phases présentes dans le matériau, de mesurer la composition des phases et de définir l'orientation des plans atomiques. Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X, et à récupérer le signal diffracté par les atomes des plans réticulaires (hkl) (voir figure 3.4). La condition de diffraction des rayons incidents par les plans du cristal de distance réticulaire  $d_{hkl}$  donnée par la loi de Braag (3.7) :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (3.7)$$

$\theta_{hkl}$  : est l'angle entre les plans atomiques et le faisceau de rayons X incident (et diffracté),  
 $n$  : est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

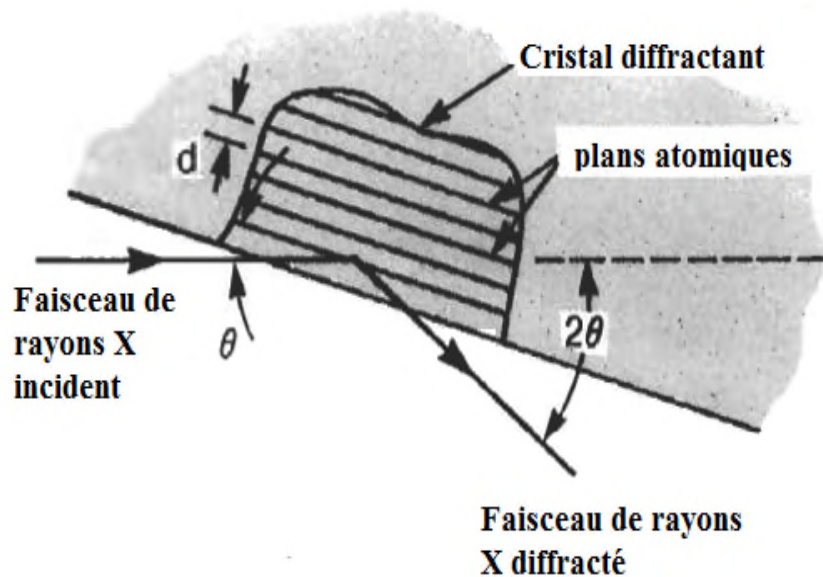


Figure 3.4 : Géométrie de la diffraction de Braag.

## **Introduction**

Avant d'entamer l'exposé des résultats de l'étude du comportement électrochimique en milieu faiblement chloruré, nous avons jugé utile de commencer ce chapitre par la caractérisation du matériau étudié à savoir, l'alliage d'aluminium 6061.

### **4.1. Caractérisation microscopique du matériau**

La connaissance de la microstructure de l'alliage étudié est très utile pour la compréhension et l'interprétation des résultats électrochimiques obtenus. La richesse de la microstructure des alliages Al-Mg-Si en termes de phases, est influencée par les traitements thermiques et mécaniques qu'ils ont subis antérieurement. On constate souvent la présence de trois phases pour les alliages Al-Mg-Si et une quatrième phase avec l'ajout de cuivre dans les alliages quaternaires [10]. La phase métastable Q est généralement le précurseur des phases métastables.

Afin de mener cette étude, trois techniques sont mises à contribution : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDAX (MEB) et la DRX.

#### **4.1.1. Observation par Microscope optique**

La microstructure des échantillons d'aluminium 6061 a été révélée après une double attaque chimique (voir procédure décrite dans la partie expérimentale cf.3).

La figure 4.1 montre la micrographie optique de l'alliage AA6061 obtenue après l'attaque chimique de la surface à l'état miroir. On observe des grains de contraste gris clair et gris sombre, parsemés de très petits précipités intermétalliques.



Figure 4.1 : Micrographie optique de l'alliage AA6061 révélant les joints de grains

La micrographie optique de la figure 4.2 est un zoom de dix fois plus grand de celle de la figure 4.1. Elle montre plus en détail la forme et le nombre des précipités intermétalliques éparpillés dans la matrice d'aluminium.

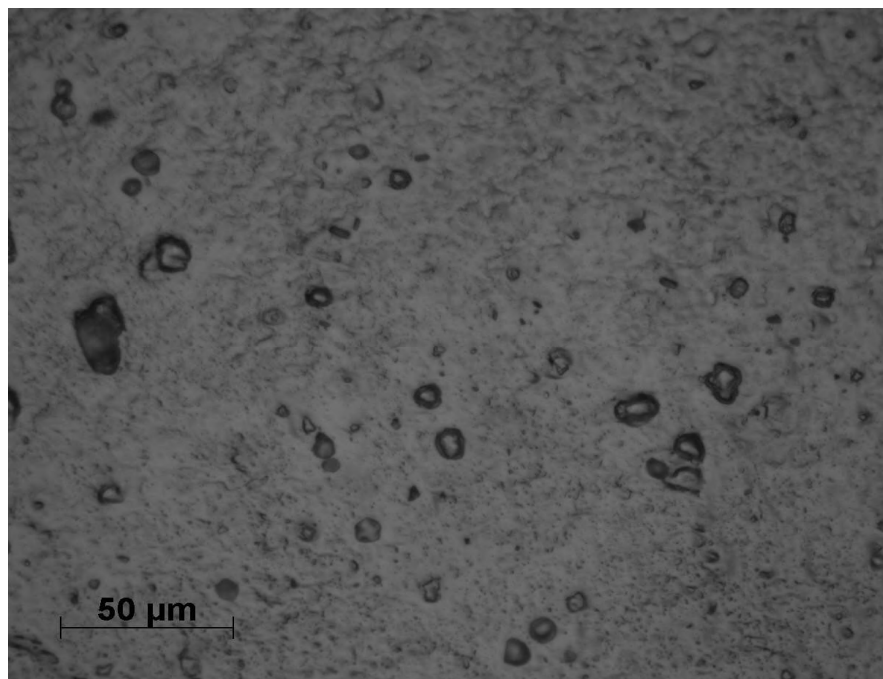


Figure 4.2 : Micrographie optique de l'AA6061 après attaque chimique illustrant les phases constituantes de l'alliage AA6061.

#### 4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour déterminer la nature chimique des précipités intermétalliques observés sur la surface des échantillons d'aluminium 6061, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDAX. Le spectre EDAX de la figure 4.3 montre que les précipités ayant la forme longitudinale, sont des composés à prédominance d'aluminium avec la présence des éléments d'alliage Mg, Si et Fe.

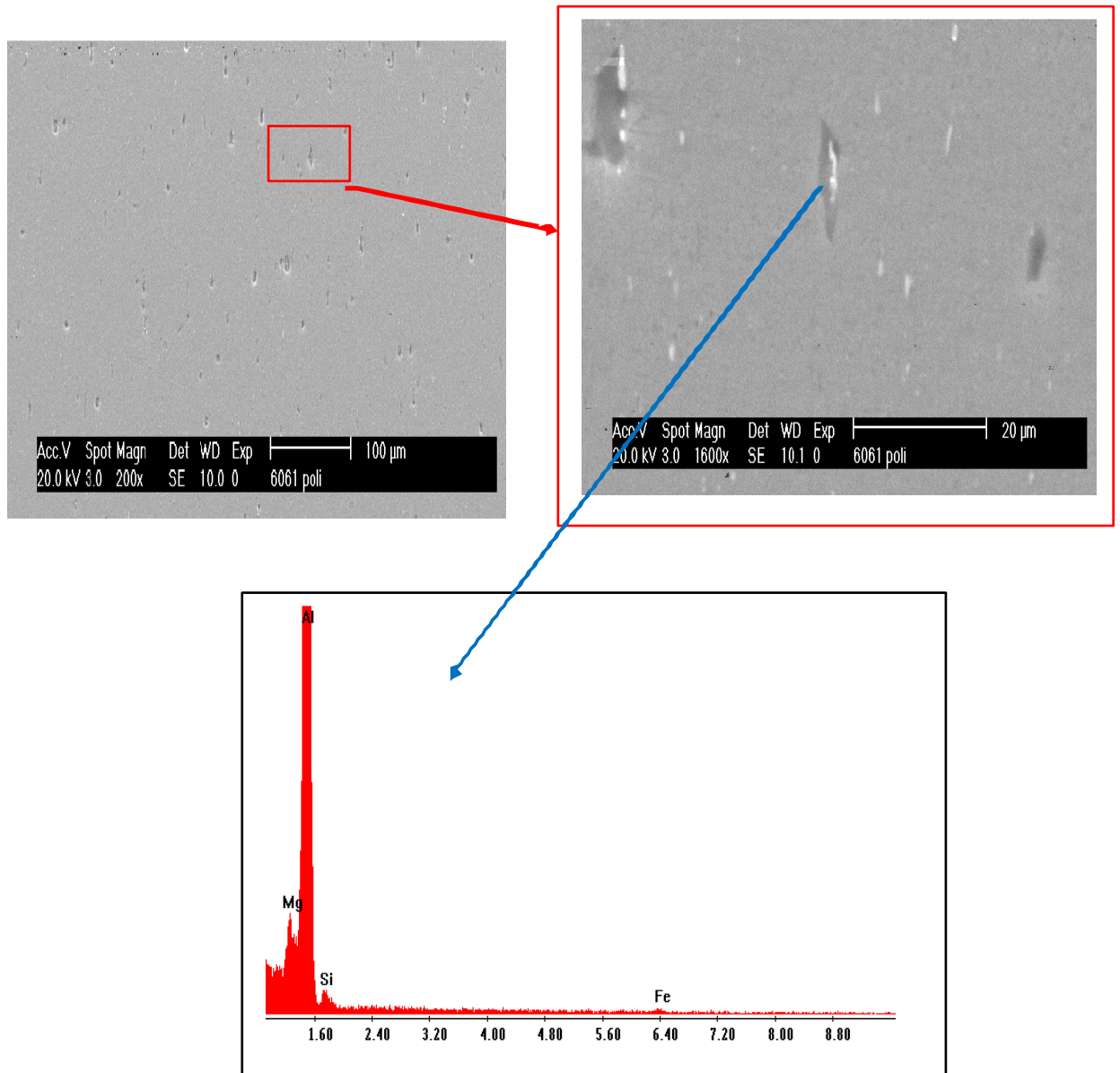


Figure 4. 3 : A) Micrographie MEB de l'alliage AA6061 poli à l'état miroir ; B) grossissement de la zone encadrée dans A) ; C) spectre EDX du précipité indiqué.

### 4.1.3. Analyse par diffraction des rayons X

La figure 4.4 montre le spectre de diffraction des rayons X dans le plan 2Théta, de l'alliage d'aluminium 6061, poli à l'état miroir. Sur ce diagramme, on peut voir clairement les pics caractéristiques de la phase Al situés (38.473, 44.740, 78.230 et 65.135 degrés), ceux des précipités de type  $Mg_2Si$  et  $FeTi$  situés respectivement aux positions (40.126, 24.254, 72.910) et (42.960, 62.376 degrés).

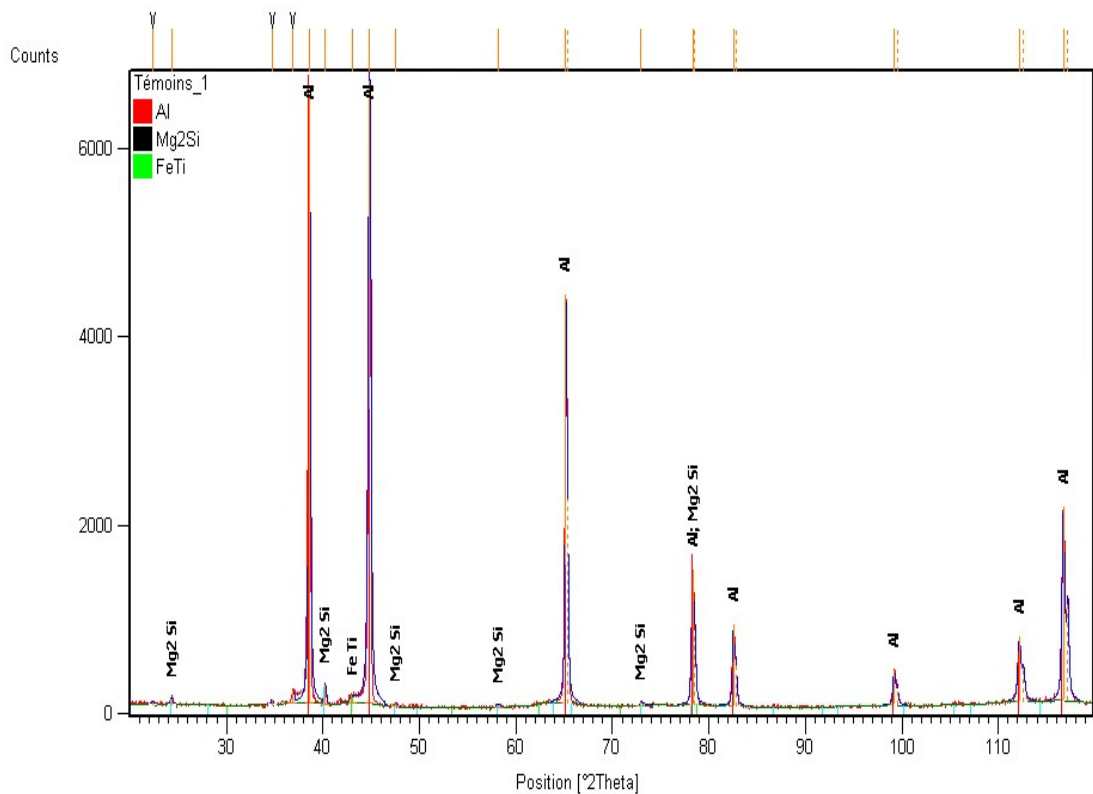


Figure 4. 4 : Spectre de diffraction de rayons X de l'alliage AA6061 poli à l'état miroir montrant la présence des phases : Al,  $AlMg_2Si$ ,  $AlFeTi$ .

## 4.2. Comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans NaCl

### 4.2.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps, nous donne une idée globale sur le comportement de l'électrode dans le milieu électrolytique. Selon le sens de variation du potentiel, on peut conclure quant à la formation d'une couche d'oxyde, la destruction de celle préexistante ou de l'établissement d'un équilibre. Cela étant, aucune information d'ordre cinétique n'est accessible à partir de ce paramètre.

La figure 4.5 illustre l'évolution en fonction du temps du potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 6061 dans une solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M. On remarque que dans les premiers instants qui suivent l'immersion de l'électrode, le potentiel a tendance à croître graduellement jusqu'à atteindre l'état stationnaire, et reste pratiquement stable pour le reste de la durée d'immersion. L'évolution du potentiel à circuit ouvert, de l'alliage d'aluminium 6061, vers les valeurs plus anodiques est synonyme de la formation d'une couche d'oxyde. D'autre part, les fluctuations observées sur la courbe sont dues au processus transitoires ou d'une autre manière à la germination des piqûres métastables [20, 50].

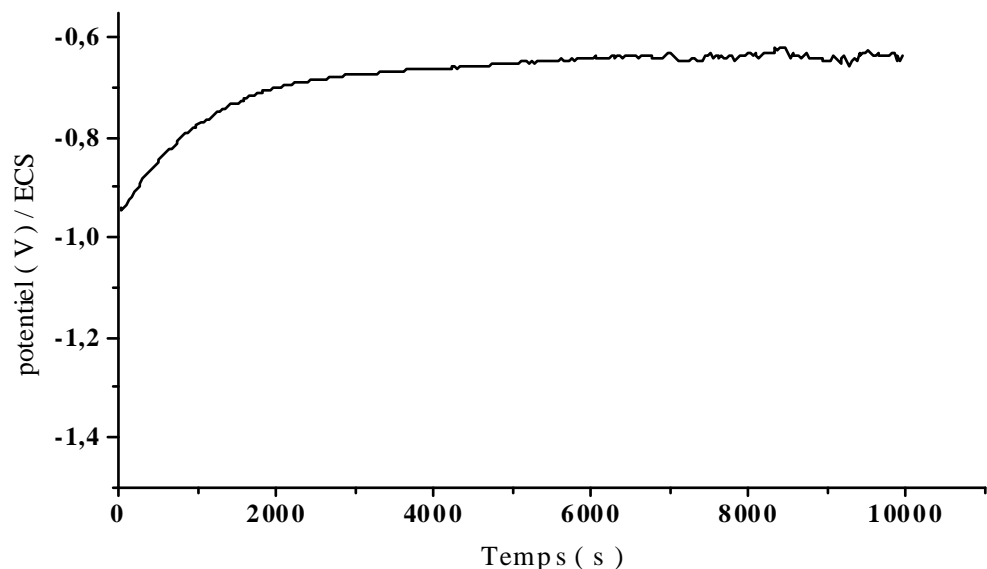


Figure 4.5 : Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

L'évolution du potentiel de corrosion vers les valeurs plus anodiques après l'immersion est donc, le résultat de la formation de la couche d'oxyde d'aluminium qui est vite hydratée et transformée  $AlO(OH)$ . Celle-ci est généralement poreuse et permet la pénétration des



ions  $\text{Cl}^-$  qui vont former des complexes facilement transportables vers la solution (qui sont hydrolysés) [18].

#### 4.2.2. Comportement en polarisation potentiodynamique cyclique

Pour mieux comprendre la sensibilité de l'alliage d'aluminium AA6061 au phénomène de piqûration, nous avons tracé la courbe de polarisation potentiodynamique cyclique dans une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$   $5 \cdot 10^{-2}$  M à pH neutre à faible vitesse de balayage  $v = 2\text{mV/s}$ . La courbe de polarisation potentiodynamique cyclique a été tracée une fois le potentiel d'abandon (OCP) a atteint l'état stationnaire. La figure 4.6 présente le voltampérogramme ainsi obtenu.

Deux faits saillants sont observés sur cette courbe à savoir :

- Le potentiel de piqûre est confondu avec le potentiel de corrosion, ce qui indique que le processus piqûration l'emporte sur celui de corrosion générale ;
- Le potentiel de protection est inférieur à celui de la corrosion, écarte la possibilité de repassivation dans ces conditions.

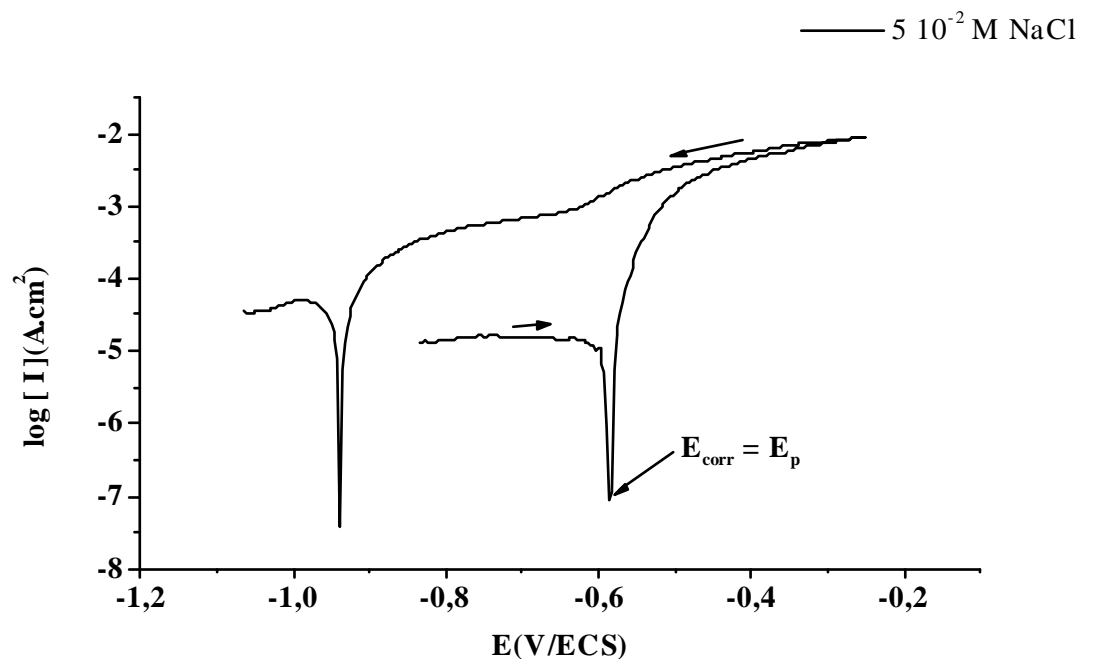


Figure 4. 6 : Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage AA6061 dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl à pH neutre,  $v = 2\text{mV/s}$ .

Par ailleurs, la superposition des potentiels de corrosion et de piqûre indique la formation rapide des complexes  $\text{AlCl}_3$  simultanément avec l'incorporation des ions  $\text{Cl}^-$  à la surface de l'aluminium [24].

Aussi, le fait que la valeur du potentiel de protection est inférieure à celle du potentiel de corrosion à une valeur du courant cathodique  $i_c = 0$ , confirme la dissolution active de la matrice Al et l'approfondissement des piqûres. Des résultats similaires ont été obtenus antérieurement par Badawy et al. [23].

### 4.2.3. Comportement en mode potentiostatique

La figure 4.7 illustre l'évolution de la densité du courant de l'alliage AA6061 immergé dans la solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  NaCl à pH neutre. L'échantillon est polarisé à un potentiel anodique constant de  $-300 \text{ mV/ECS}$ . La valeur du potentiel est choisie dans la partie de formation des piqûres. D'après cette courbe, on remarque que la densité du courant augmente au cours du temps. Ce ci est caractéristique de la formation et la propagation des piqûres déjà existantes.

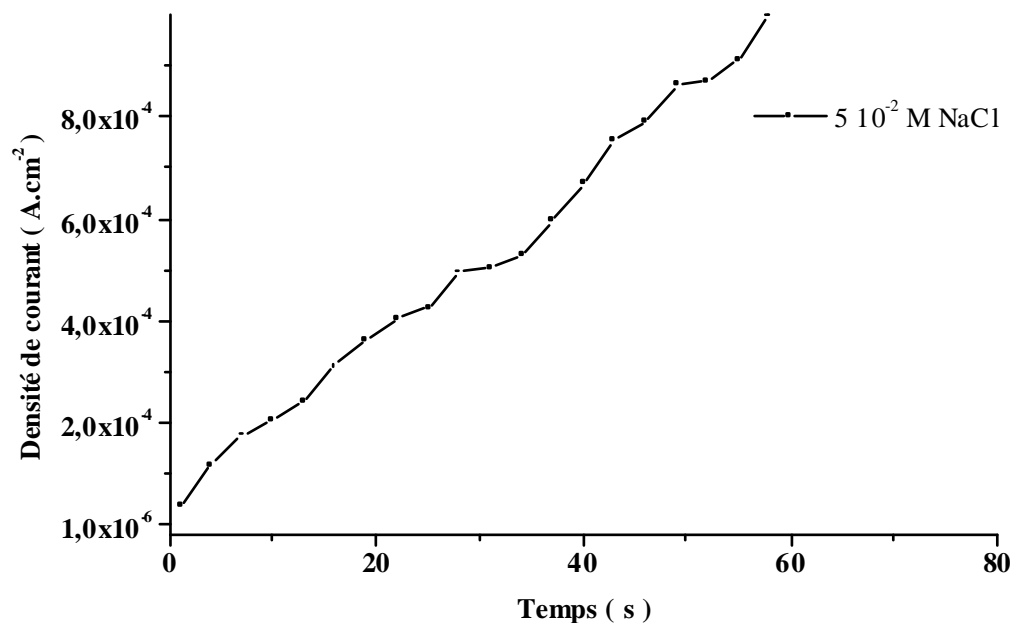


Figure 4.7: Courbe chronoampérométrique de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  à potentiel constant  $E = -300 \text{ mV}$ .

Les micrographies optiques de la figure 4.8, illustrent l'état de surface de l'alliage AA6061 après polarisation potentiostatique à  $E = -300\text{mV}$ , dans la solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M NaCl}$ . Ces micrographies montrent clairement que la surface de l'alliage d'aluminium AA6061 subit une attaque par piqûres. Les piqûres se forment au niveau des précipités et sont de tailles et de formes variables et leur nombre augmente avec le temps de polarisation. Ce résultat confirme bien l'idée avancée au paragraphe 4.2.2 ci-dessus, relative à la domination du phénomène de piqûration de l'alliage AA6061 polarisé dans NaCl.

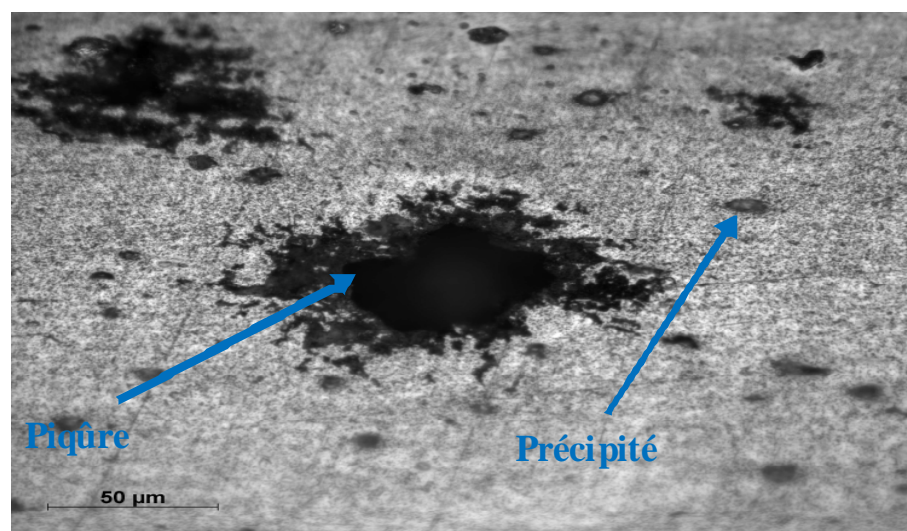
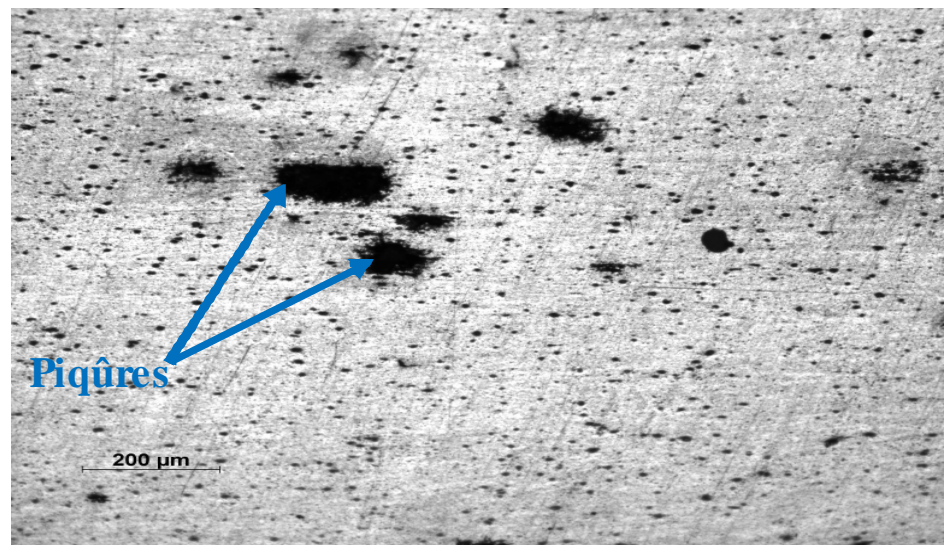


Figure 4.8-A, B : Micrographies optiques de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , pH neutre à  $25^\circ\text{C}$ , après polarisation potentiostatique.

#### 4.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure 4.9 montre le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist de l'alliage AA6061, obtenu à potentiel à circuit ouvert, après 3 heures d'immersion dans la solution de  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl. On observe sur ce diagramme une boucle capacitive à hautes fréquences d'une résistance de l'ordre de  $35\text{K}\Omega$  caractéristique de l'existence d'un film d'oxyde passif. Bessonne et al [70] suggèrent que cette boucle capacitive, localisée à hautes fréquences, est due à la caractéristique diélectrique du film d'oxyde passif. La dispersion des résultats à basses fréquences est attribuée à la destruction opérée dans le film d'oxyde par les ions chlorures.

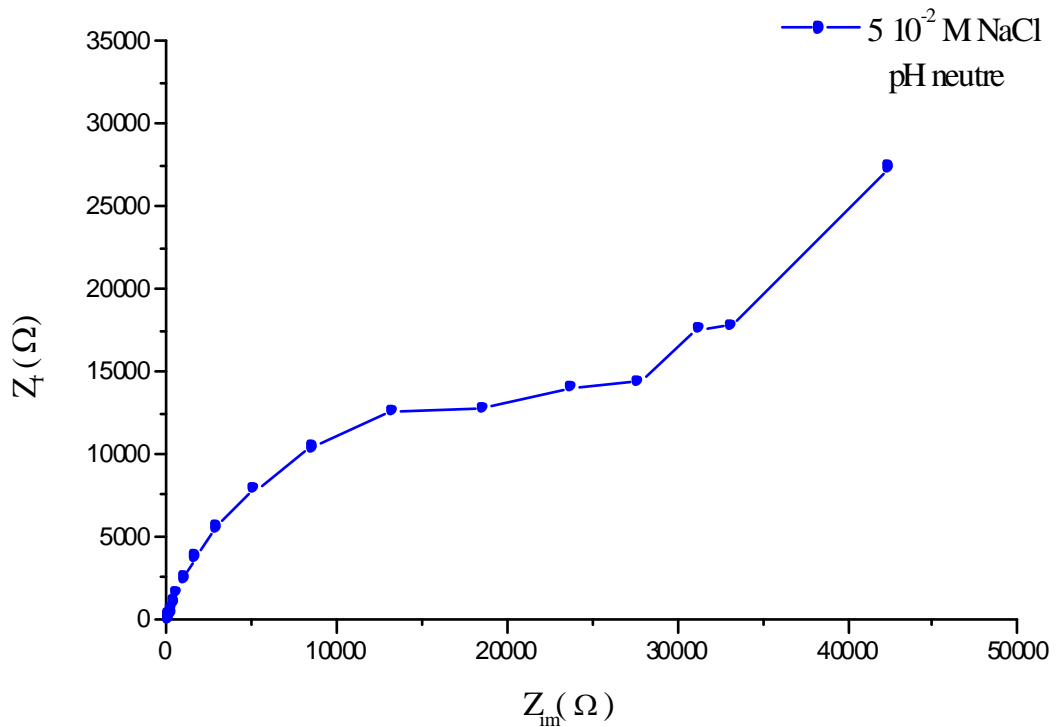


Figure 4.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le plan Nyquist de l'alliage AA obtenu dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl à pH neutre

La Figure 4.10 montre le diagramme de Bode de l'alliage AA 6061 dans la solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M (figure 4.9), représentant la phase et le module de l'impédance électrochimique. Nous constatons là aussi une seule constante de temps à moyenne fréquence caractérisant le film d'oxyde. La dispersion des valeurs de la phase à faibles fréquences est due au départ des cations d'aluminium dans la solution ce qui est équivalent à l'amorce des piqûres. Des résultats similaires ont été obtenus par Badawy et al. dans la gamme des fréquences allant de 10 kHz à 100 mhz [23].

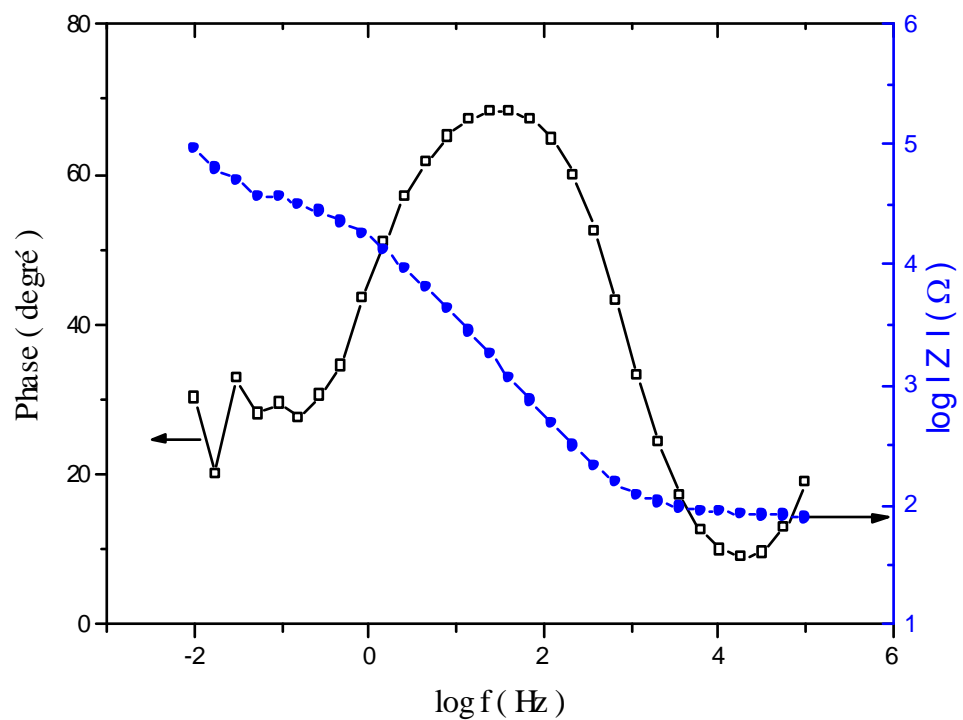


Figure 4.10: Phase et module de l'impédance de l'alliage AA6061 dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl à pH neutre.

## **Introduction**

Nous avons vu ci-dessus d'une manière succincte, le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 6061 dans le milieu aqueux faiblement chloruré à pH neutre. En présence d'un tel milieu, cet alliage subit une corrosion localisée par piqûre. La naissance et la propagation des piqûres se fait particulièrement au niveau des précipités et des intermétalliques.

Dans ce qui suit, nous allons voir l'effet de l'ajout d'un inhibiteur sur le comportement à la corrosion par piqure de l'alliage d'aluminium 6061.

### **4.3. Comportement de l'alliage AA6061 en milieu NaCl en présence du métabisulfite de sodium (SMBS)**

#### **4.3.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)**

Avant de faire les mesures électrochimiques, il est recommandé d'immerger l'échantillon dans la solution électrolytique, jusqu'à stabilisation de son potentiel. Pendant toute cette période, on mesure les valeurs du potentiel à chaque instant et la courbe traduisant l'évolution à circuit ouvert du potentiel sera tracée.

La figure 4.11 illustre la courbe d'évolution du potentiel à circuit ouvert de l'alliage d'aluminium 6061 dans la solution ( $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl) en absence et en présence du métabisulfite de sodium.

Dans la solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M seul, ou en présence de  $10^{-3}$  M de SMBS, le potentiel se situe à -0,9 V/ECS juste à l'immersion et au bout de 3h, il atteint l'état stationnaire et se stabilise aux environs de -0,63 V. Donc, en présence de  $10^{-3}$  M, l'inhibiteur n'a pas d'effet notable sur le potentiel de l'alliage.

Par contre, en présence de concentrations plus élevées d'inhibiteur, les potentiels de corrosion de l'alliage 6061 sont déplacés vers les valeurs plus cathodiques. En effet, on peut constater qu'à partir de la concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M jusqu'à  $10^{-1}$  M de SMBS, le potentiel à l'immersion se situe entre -1.4V et -1.5V et se stabilise par la suite aux environs de -1.2V.

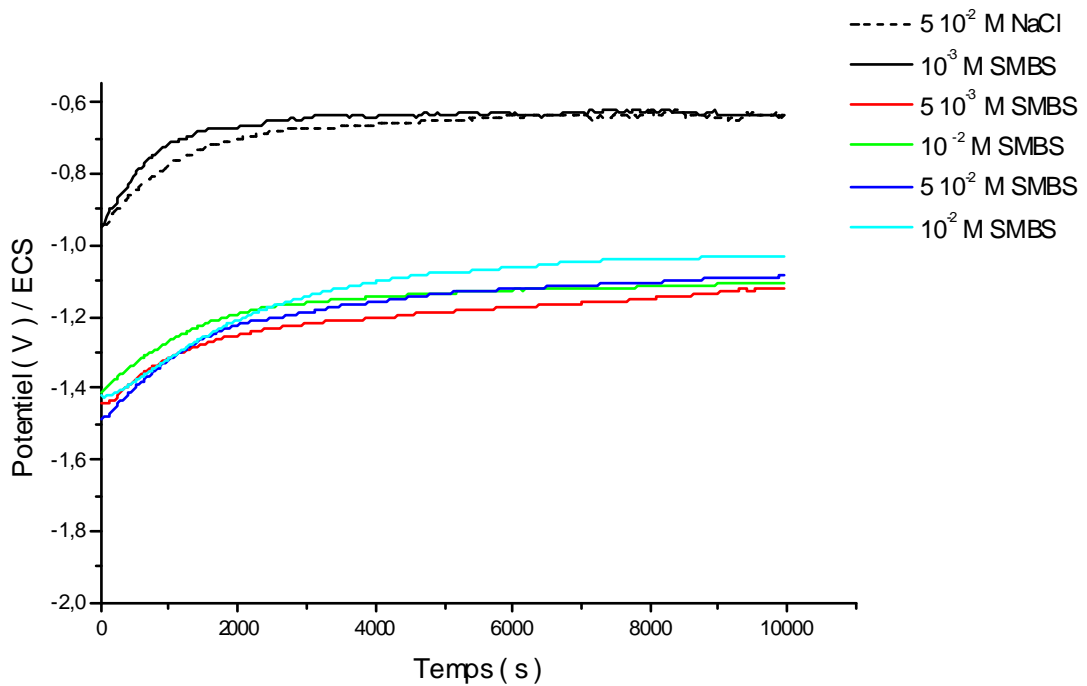


Figure 4.11 : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl avec différentes concentrations du métabisulfite de sodium.

Le déplacement des potentiels de l'alliage AA6061 dans le sens des valeurs plus cathodiques, en présence de l'inhibiteur SMBS, indique que l'on est en présence d'un inhibiteur de nature cathodique, c'est-à-dire, il agit par adsorption sur des sites cathodiques, qui sont généralement constitués par les particules intermétalliques.

#### 4.3.2. Comportement en régime potentiodynamique et cyclique

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques est utilisé pour étudier les phénomènes de passivation, piqûration et repassivation (protection) d'un alliage donné dans un milieu agressif contenant ou non un inhibiteur de corrosion. A cet effet, et pour apprécier la réponse électrochimique de l'alliage AA6061, nous avons tracé les courbes de polarisation linéaires et cycliques dans le milieu NaCl en présence de l'inhibiteur SMBS.

Dans le but d'optimiser les conditions d'action de l'inhibiteur métabisulfite, nous avons travaillé dans une gamme de concentration allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  M. La figure 4.12 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique et cyclique de l'alliage AA6061 dans le milieu NaCl sans et avec l'inhibiteur SMBS à différentes concentrations à pH neutre.

Les courbes obtenues montrent que l'addition de concentrations croissantes de SMBS cause le déplacement du potentiel de piqûration vers des valeurs plus positives, et l'établissement d'une large plage de passivation, indiquant l'effet d'inhibition du SMBS sur la corrosion par piqûre. Plus on augmente la concentration de SMBS plus le palier de passivation s'élargit d'avantage. Certains auteurs [71] ont montré que l'étendue du palier de passivation dépend aussi de la composition de l'alliage. Le palier de passivation est limité du côté anodique par le potentiel de piqûre ( $E_p$ ) qui résulte de l'apparition des piqûres. Lors du balayage retour du potentiel, une boucle d'hystérésis se forme définissant le potentiel de protection  $E_{prot}$  en deçà duquel les piqûres déjà existantes vont être colmatées. Plus grande est la surface de cette boucle, plus importante sera la corrosion par piqûre. Pour les concentrations inférieures à  $10^{-2}$  M l'alliage a tendance à se repasser tardivement (l'aire de l'hystérésis est grande), tandis qu'à des concentrations égales ou supérieures à  $5 \cdot 10^{-2}$  M ce qui est équivalent au rétrécissement de la boucle d'hystérésis. L'existence de cette boucle d'hystérésis est attribuée à la présence des ions  $Cl^-$  dans la piqûre, qui y sont retenus après l'inversement du balayage du potentiel.

Par ailleurs, on déduit aussi à partir des courbes de la figure 4.12 que le potentiel de protection  $E_{prot}$  tend à coïncider avec celui de la première tentative de repassivation ( $E_{ptp}$ ) quand la concentration du métabisulfite est augmentée. L'apparition du potentiel  $E_{ptp}$  est reliée à la repassivation du fond de la piqûre [72]. A la concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M de SMBS le potentiel de la première tentative de protection  $E_{ptp}$  se superpose avec celui de la repassivation totale des piqûres  $E_{prot}$ . La valeur du potentiel  $E_{prot}$  devient stationnaire à partir de la concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  M et au delà.

Aussi, nous constatons que le SMBS décale le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  vers les valeurs plus cathodiques, ce qui permet de le classer comme inhibiteur cathodique. L'ajout du métabisulfite augmente la passivation de l'alliage AA6061 avec l'éloignement du potentiel ( $E_p$ ) vers les valeurs anodiques. A une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M,  $E_p$  atteint la valeur optimale et au-delà l'effet du métabisulfite diminue.



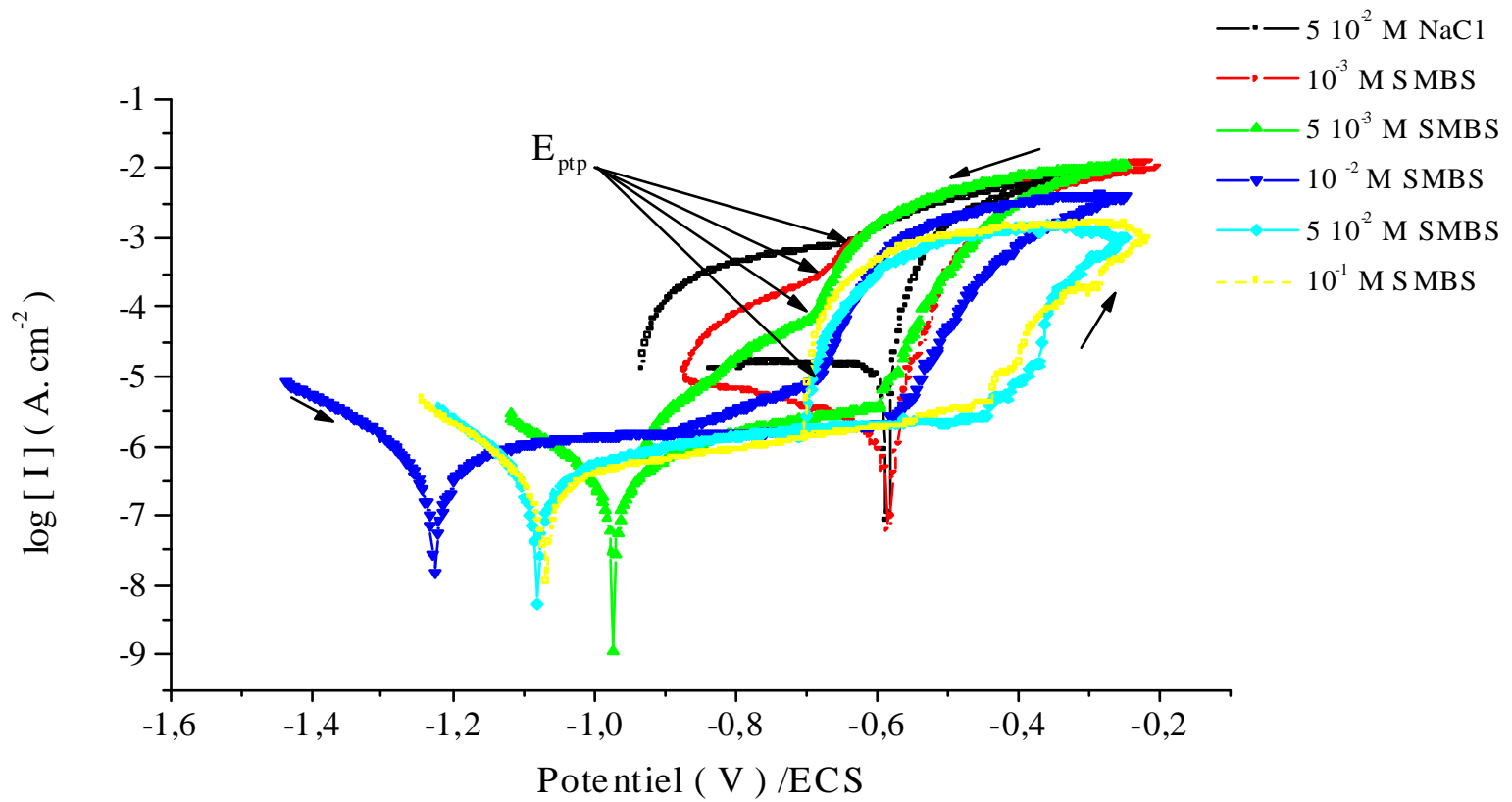


Figure 4.12 : Courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques de l'alliage AA6061 dans une solution NaCl  $5 \cdot 10^{-2}$  M en présence du métabisulfite à différentes concentrations de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  M, à pH neutre.

La conséquence directe de l'effet de l'inhibiteur sur les potentiels de piqûre et de protection, est l'augmentation de la susceptibilité à la repassivation des piqûres, mesurée par le critère  $\Delta E$  (différence entre les potentiels de piqûre et de protection) [72]. La figure 4.13, illustre l'évolution du critère  $\Delta E$  pour l'alliage AA6061 dans le milieu chloruré en présence du SMBS à différentes concentrations et à pH neutre. D'après cette courbe, le facteur  $\Delta E$  prend sa plus petite valeur à la concentration  $5.10^{-2}M$ , ce qui veut dire que la susceptibilité à la repassivation des piqûres est optimale pour cette concentration en SMBS.

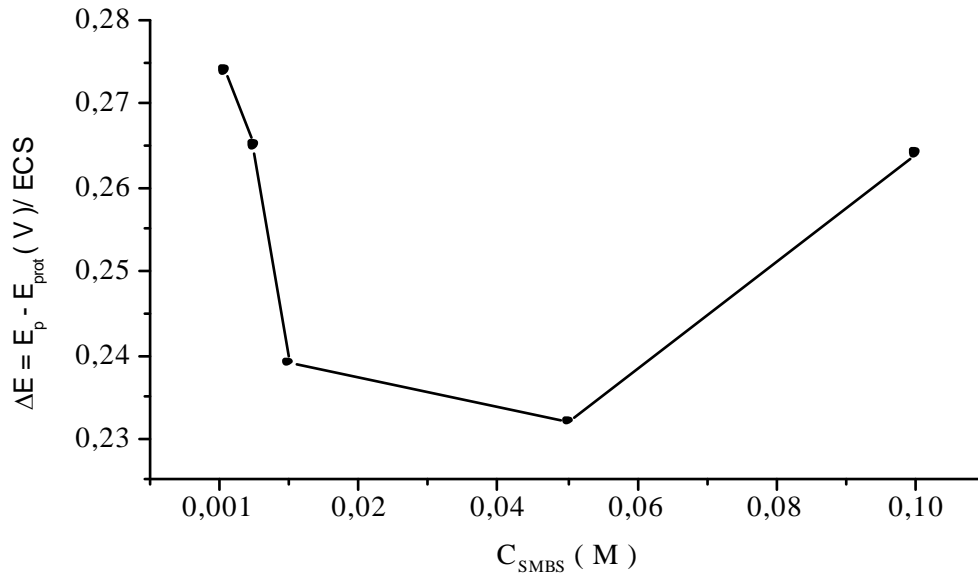


Figure 4.13 : Evolution de  $\Delta E$  en fonction de la concentration du métabisulfite.

La résistance à la corrosion par piqûre peut être mesurée par un autre paramètre défini comme étant la différence entre le potentiel de corrosion par piqûre  $E_p$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  ( $\Delta E = E_p - E_{corr}$ ). En d'autres termes, on peut dire que ce facteur mesure l'étendue de la plage de passivation. Plus l'intervalle entre le potentiel  $E_p$  et  $E_{corr}$  est grand, meilleure est l'efficacité de l'inhibiteur contre la corrosion par piqûre ou la résistance de l'alliage contre l'initiation des piqûres [73].

La figure 4.14 montre l'évolution des potentiels de corrosion et de piqûre en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Nous remarquons une légère amélioration pour le potentiel  $E_p$  à faible concentration. A partir de la concentration  $10^{-2} M$  le potentiel  $E_p$  est fortement

déplacé vers les valeurs anodiques. Avec  $5 \cdot 10^{-2}$  M de SMBS le potentiel  $E_p$  atteint la valeur maximale.

Contrairement à cela, le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , est déplacé dans le sens cathodique. A partir de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $10^{-2}$  M de SMBS le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  est déplacé vers les valeurs négatives (cathodiques). Au-delà de  $10^{-2}$  M, il tend à remonter légèrement pour venir se fixer aux environs de -1065 mV.

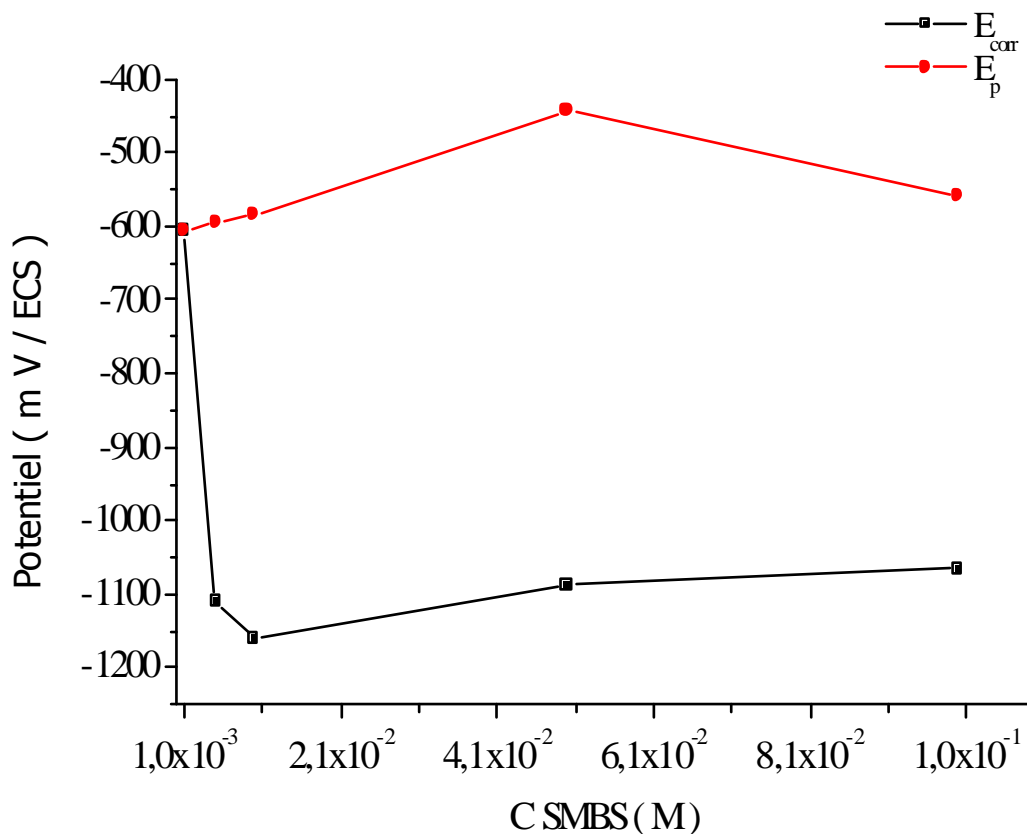


Figure 4. 14 : Evolution des potentiels de corrosion et de piquê en fonction de la concentration du métabisulfite.

Le tableau 4.1, résume les paramètres électrochimiques et cinétiques du comportement électrochimique de l'alliage AA606 en présence de l'inhibiteur SMBS, obtenus avec la méthode potentiodynamique cyclique.

**Tableau 4. 1 :** Les résultats de la polarisation potentiodynamique et cyclique en fonction de la concentration de l'inhibiteur (SMBS). (\*) Les valeurs du potentiel E/ECS.

$C_{inh}(M)$	$E_{corr}$ (mV*)	$E_{prot}$ (mV)	$E_{ptp}$ (mV)	$E_p$ (mV)	$E_p - E_{cor}$ (mV)	$E_p - E_{prot}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )
0	-623	-	648	623	-	-	1,200
$10^{-3}$	-607	-	683	607	-	-	0,697
$5 \cdot 10^{-3}$	-1111	936	688	596	515	340	0,688
$10^{-2}$	-1163	818	694	584	579	234	0,424
$5 \cdot 10^{-2}$	-1086	702	702	445	641	257	0,367
$10^{-1}$	-1065	702	702	558	507	144	0,370

La micrographie en électrons secondaires (SE) portée sur la figure 4.15 montre l'état de la surface d'un échantillon AA6061 après polarisation dans une solution  $5 \cdot 10^{-2}M$  NaCl +  $5 \cdot 10^{-2}M$  SMBS. La surface est tapissée d'une multitude de précipités de formes, tailles et natures différentes. L'analyse EDS des précipités révèle en plus de l'aluminium, la présence d'éléments d'alliages à savoir Si, Fe, Cr, Mn et Cu. Par ailleurs, la détection du soufre dans ces précipités confirme l'hypothèse avancée ci-dessus sur la nature cathodique de l'inhibiteur.

L'analyse ponctuelle (1) sur la même figure 4.15 montre la dominance du silicium. La présence du fer et du cuivre à induit la dissolution autour du précipité, ainsi dire que le précipité est cathodique

L'analyse ponctuelle (2) montre la présence du silicium, l'oxygène est relié aux oxydes de silicium et d'aluminium, la présence du fer à contribué à la dissolution du magnésium. L'analyse de la matrice (3) montre que celle-ci est essentiellement composée d'aluminium et des deux éléments majeurs qui sont le magnésium et du silicium.

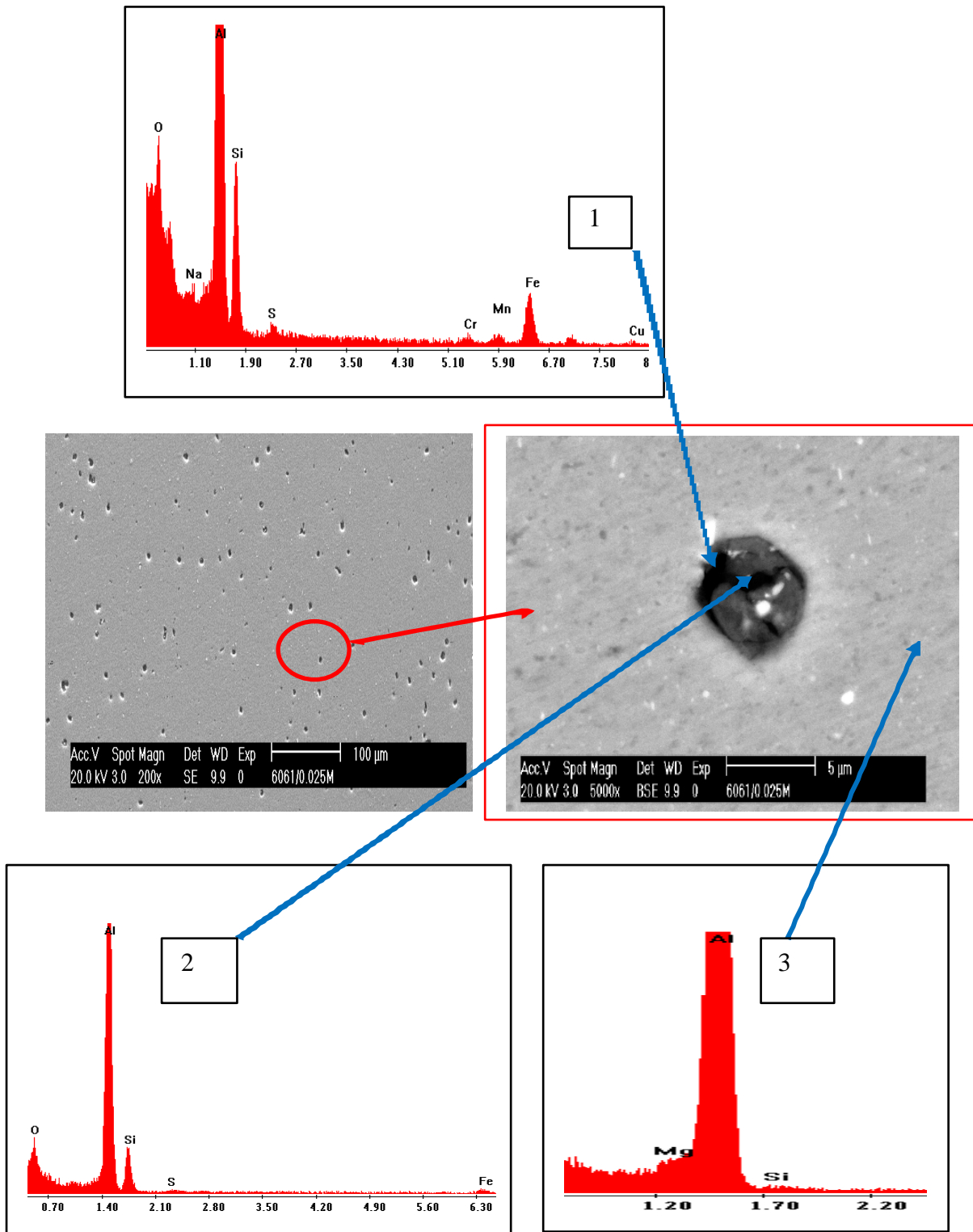


Figure 4.15 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surface de l'alliage AA6061 après test dans la solution  $5 \times 10^{-2} \text{ M NaCl} + 2,5 \times 10^{-2} \text{ M SMBS}$  à pH neutre.

### 4.3.3. Détermination du temps d'incubation

L'étude de la corrosion par piqûre peut aussi être abordée par la détermination du temps d'incubation, c'est à dire le temps nécessaire à la l'amorce d'une piqûre et l'apparition certaine de la corrosion.

En principe, l'addition d'un inhibiteur au milieu électrolytique devrait influencer sur le temps d'incubation. Plus l'inhibiteur est efficace plus le temps d'incubation sera long et l'alliage retient l'état passif. En d'autres termes la vitesse de germination des piqûres ( $t_i^{-1}$ ) sera réduite en présence de l'inhibiteur et elle dépendra de la concentration de celui-ci.

Comme l'amorce des piqures dépend aussi de la polarisation, c'est-à-dire du potentiel ou du courant au quel se fait la réaction, nous allons aussi considérer l'effet du potentiel de polarisation sur le temps d'incubation ou la vitesse de germination des piqûres ou autrement dit la tendance à l'inhibition.

Pour mener cette étude nous allons commencer à polariser à un potentiel anodique  $E_a = -300 \text{ mV} > E_p$  suffisamment supérieur au potentiel de piqûration afin d'être sûr de provoquer la formation des piqûres et voir l'effet de l'inhibiteur quant à sa capacité à retarder leur apparition. Les courbes obtenues sont illustrées sur la (figure 4.16).

En absence du SMBS le courant augmente dès le premier instant de polarisation et continue à croître de manière régulière pendant toute la période de polarisation. Avec l'addition de quantités croissantes de SMBS, apparaît sur les courbes chronoampérométriques une période de décroissance du courant avant de commencer à croître de nouveau. Cette période de décroissance du courant est appelée période d'incubation nécessaire pour l'amorçage des piqûres et augmente avec l'augmentation de la concentration du SMBS.

D'après les courbes de la (figure 4.16) le plus grand temps d'incubation enregistré est de l'ordre de 180 s obtenu à la concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . Au-delà de cette concentration le temps diminue. Ce phénomène est probablement dû à la désorption du métabisulfite ou à la porosité de la couche de passivation formée qui permet de canaliser les ions  $\text{Cl}^-$ .

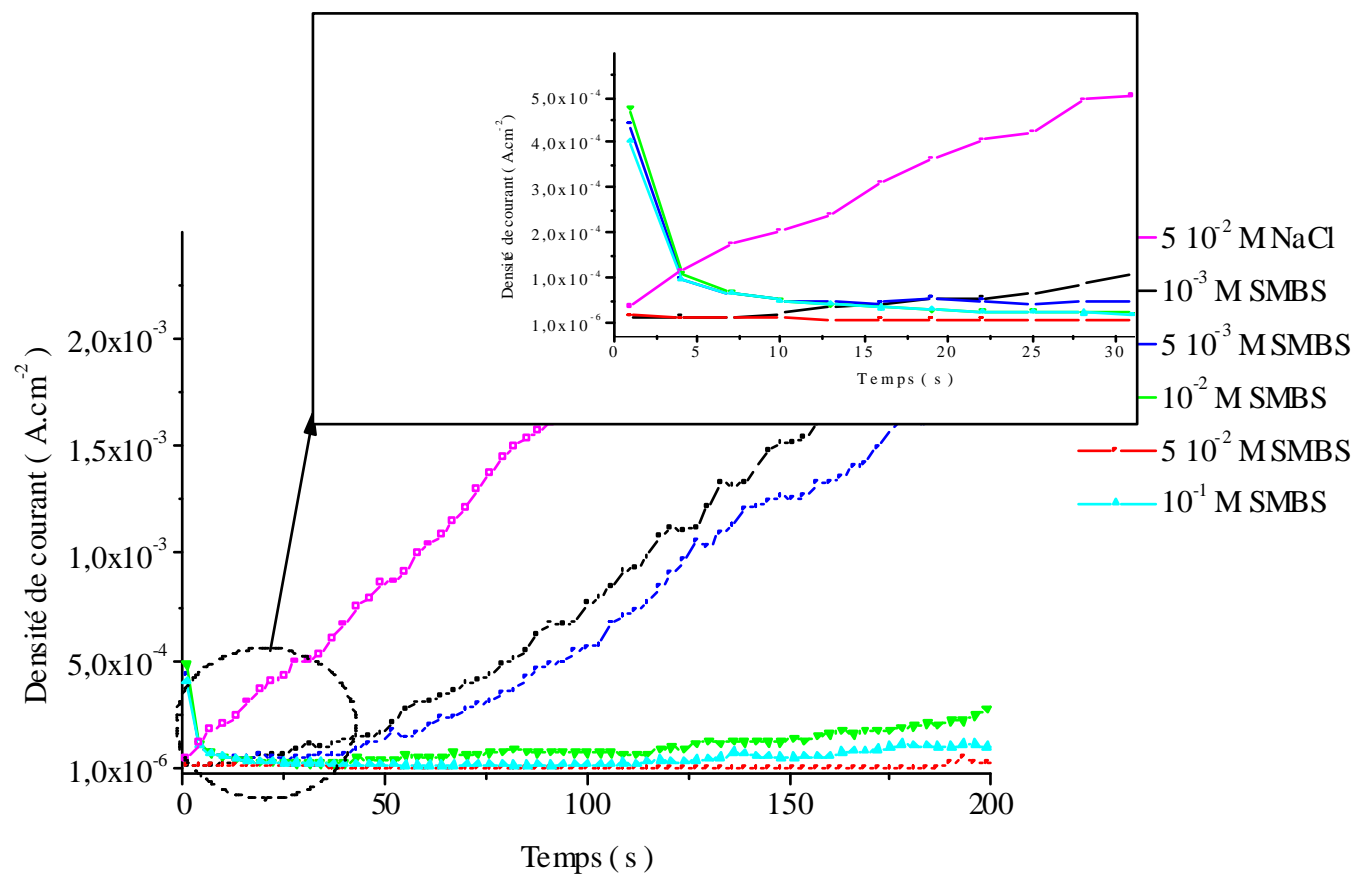


Figure 4.16 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps, pour différentes concentrations de l'inhibiteur à potentiel constant  $E_a = -300$  mV, pH neutre.

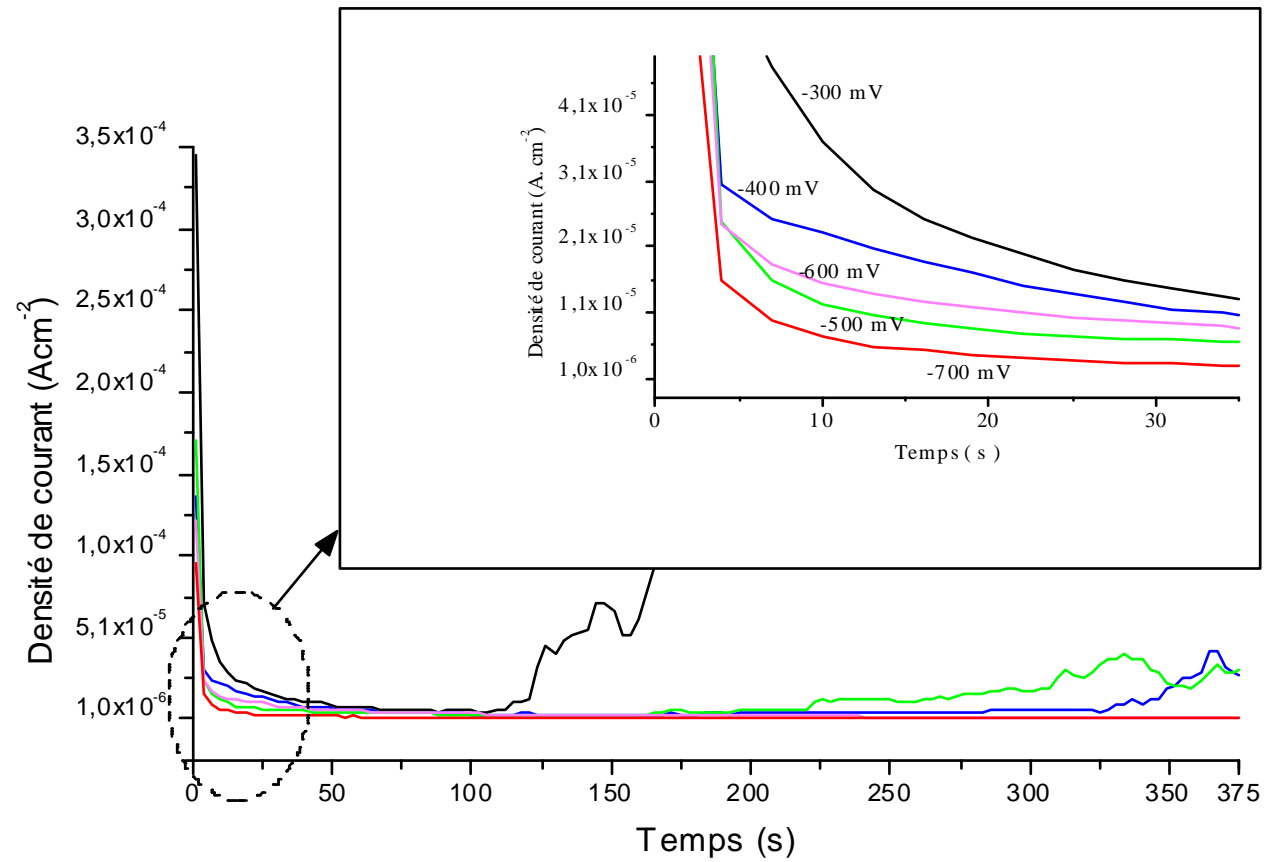


Figure 4.17 : Courbes Potentiostatiques de l'alliage AA6061 immergé dans  $5.10^{-2}$  M NaCl et  $5.10^{-2}$  M SMBS, pH neutre pour différents potentiels anodiques, à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .



En polarisant l'électrode à des potentiels inférieurs à -300mV, nous avons tracé les courbes chronoampérométriques dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS et  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl, et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.17.

On retient qu'avec l'augmentation du potentiel anodique le temps d'incubation diminue et la densité de courant correspondante au palier de passivation augmente à partir de  $t_i$  ce qui est concordant avec l'aire de l'hystérésis de la potentiodynamique (figure 4.12).

Pour les potentiels  $E_{\text{prot}} \leq E_a \leq E_p$ , la densité de courant augmente ce qui est dû à la germination des piqûres métastables, la cicatrisation des micro-piqûres se fait par l'adsorption du métabisulfite à potentiel avant d'atteindre la valeur critique  $E_p$ , à potentiel  $E_a = E_{\text{prot}}$  on constate la décroissance de la densité de courant et une amélioration du temps d'incubation, finalement pour  $E_a > E_p$  le temps d'incubation diminue du fait que la germination s'accompagne immédiatement d'une croissance des piqûres métastables.

La figure 4.18, montre l'évolution du temps d'incubation en fonction de la concentration du métabisulfite. On constate sur cette figure que le temps d'incubation augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Pour les concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-3}$  M SMBS le temps d'incubation  $t_i$  ne dépasse guère les 15 s, et il atteint la valeur moyenne de 103 s à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Au-delà de cette concentration le temps d'incubation diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui veut dire que l'effet de l'inhibiteur s'estampe.

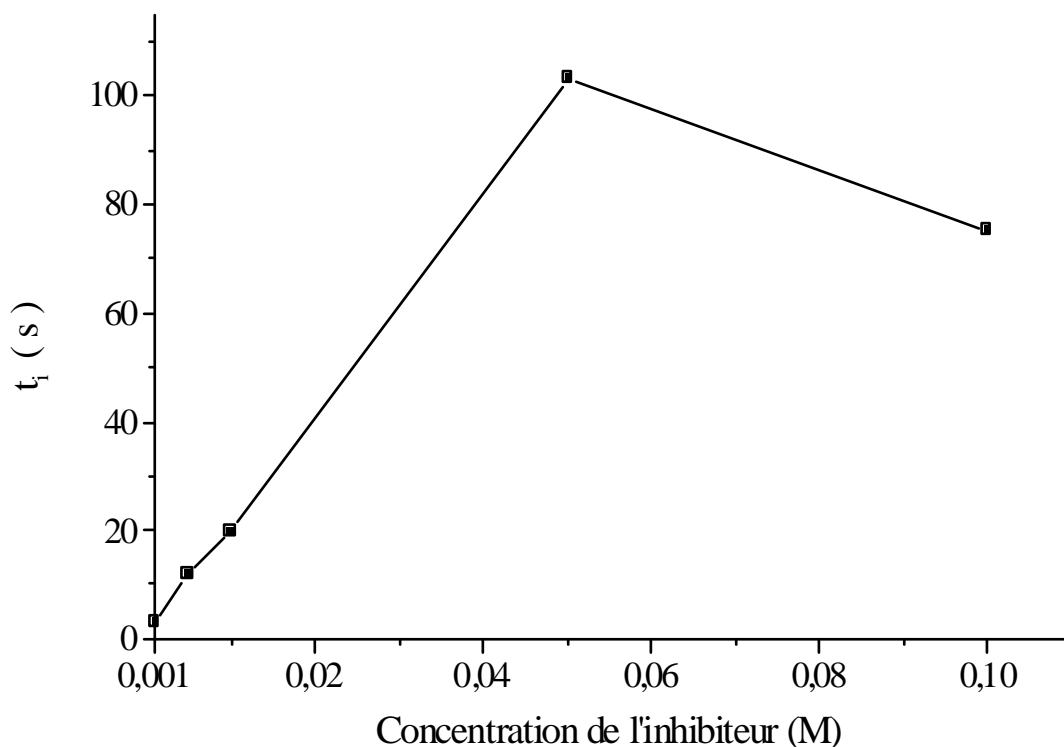


Figure 4.18 : Evolution du temps d'incubation ( $t_i$ ) en fonction de la concentration du métabisulfite en présence de  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl, pH neutre, à potentiel constant  $E_a = -300$  mV V/ECS.

La figure 4.19 illustre l'évolution de la vitesse de propagation des piqûres ( $t_i^{-1}$ ) en fonction de la concentration du métabisulfite dans le milieu  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl à pH neutre, et sous polarisation potentiostatique à  $E_a = -300$  mV/ECS ( $E_a > E_{piq}$ ).

Au fur et à mesure de l'adition de quantités croissantes du métabisulfite au milieu électrolytique, la vitesse d'initiation et de propagation des piqûres diminue. L'effet d'inhibition est ressenti même aux faibles concentrations du SMBS, puisque la vitesse d'initiation chute de manière brusque dès la concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M et continue à chuter jusqu'à atteindre sa valeur la plus faible à  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Au-delà de cette concentration, la vitesse croît légèrement.

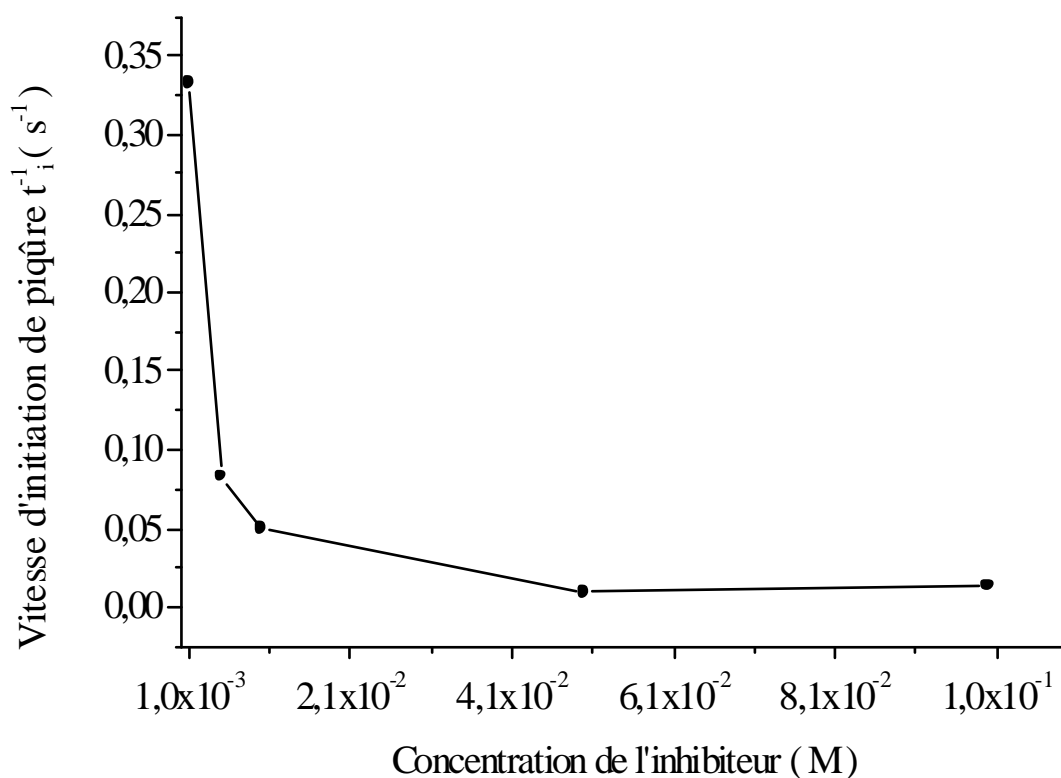


Figure 4.19 : Evolution de la vitesse d'initiation des piqûres ( $t_i^{-1}$ ) en fonction de la concentration du métabisulfite dans  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl pH neutre, à potentiel constant  $E_a = -300$  mV/ECS ( $E_a > E_p$ ).

#### 4.3.4. Effet du métabisulfite sur la résistance de l'alliage AA6061

Les valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$  de l'alliage AA6061 dans la solution NaCl en absence et en présence du métabisulfite sont résumées dans le (tableau 4.2).

Les valeurs de  $R_p$  augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre l'état stationnaire ou l'état de saturation. A partir de la concentration pour laquelle la valeur de la  $R_p$  est optimale la résistance de l'alliage diminue avec l'ajout de l'inhibiteur. La résistance de l'alliage en milieu NaCl 0.05M est de  $18,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , et avec l'ajout d'une concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M de SMBS la valeur de celle-ci augmente pour atteindre  $74 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ , équivalent à une efficacité d'inhibition de l'ordre 75,25%.

**Tableau 4.2 :** Les valeurs de  $R_p$  de l'alliage AA6061 immergé dans la solution NaCl sans et avec SMBS ; le taux de recouvrement ( $\psi$ ), l'efficacité de l'inhibiteur ( $IE_{PL}$ ).

$C_{SMBS}$ (M)	$R_p$ ( $k\Omega.cm^{-2}$ )	$\psi$	$IE_{PL}$ (%)
0	18,3	-	-
$10^{-3}$	24,8	0,5319	53,19
$5 \cdot 10^{-3}$	62,1	0,7053	70,53
$10^{-2}$	72,96	0,7491	74,91
$5 \cdot 10^{-2}$	73,95	0,7525	75,25
$10^{-1}$	61,5	0,7024	70,24

La figure 4.20 illustre l'évolution de la  $R_p$  de l'alliage AA6061 en fonction des différentes concentrations de l'inhibiteur SMBS. On constate Alors que la résistance de l'alliage d'aluminium AA6061 augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans le milieu. Aux concentrations  $\leq 5 \cdot 10^{-3}M$ , le SMBS améliore peu la résistance de l'aluminium, ce qui est équivalent à une faible proportion de recouvrement de la surface de l'alliage. A partir de  $5 \cdot 10^{-3}M$  la résistance de l'alliage augmente progressivement avec la concentration du SMBS pour atteindre une valeur maximale de  $140 k\Omega.cm^{-2}$  correspondant à la concentration de  $5 \cdot 10^{-2} M$  SMBS. Au-delà de cette concentration, la résistance de l'alliage commence à baisser, traduisant probablement une saturation de la surface de l'alliage en SMBS.

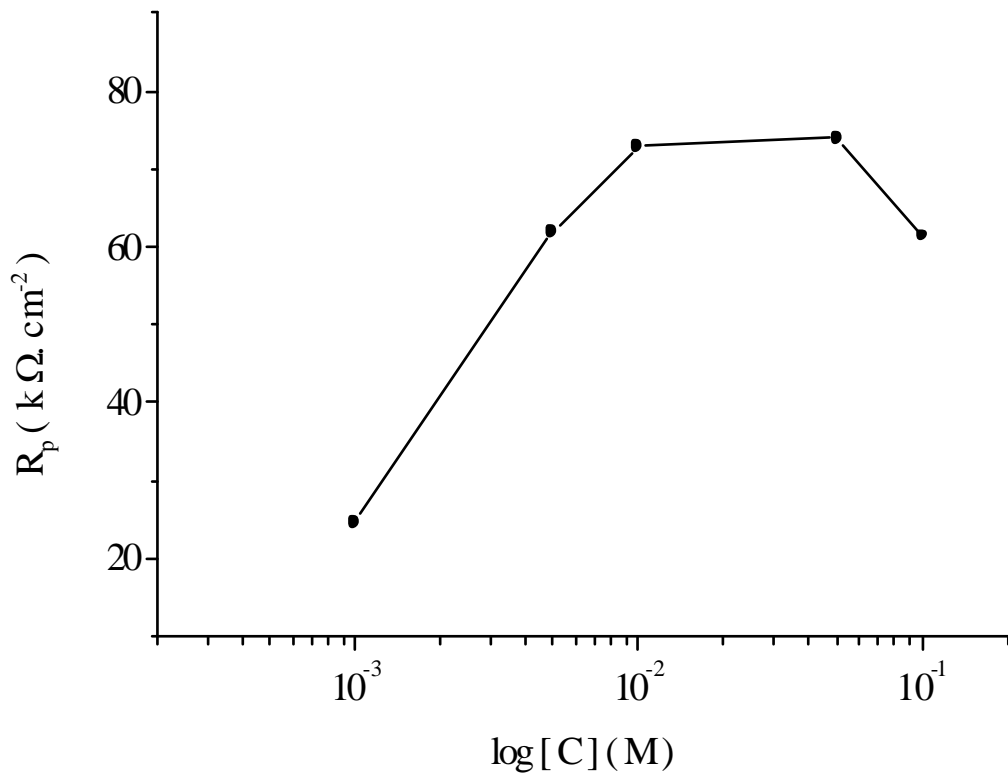


Figure 4.20 : Evolution de la résistance de l'alliage AA6061 en fonction de la concentration de l'inhibiteur SMBS.

La figure 4.21 illustre la micrographie de la surface de l'alliage AA6061 polarisé dans la solution  $5.10^{-2}$ M NaCl +  $10^{-2}$  M SMBS. Le spectre EDAX montre bien que le soufre s'adsorbe sur la surface et préférentiellement sur les précipités.

La dissolution de la matrice d'aluminium autour du précipité, est due à l'action des ions OH $^-$  résultants de l'augmentation de l'alcalinité de la solution dans cette micro-zone [47, 49]. Cette alcalinisation limitrophe aux précipités est due à la production des ions OH $^-$  par réduction de l'oxygène et/ou des molécules d'eau sur ces précipités de nature cathodique.

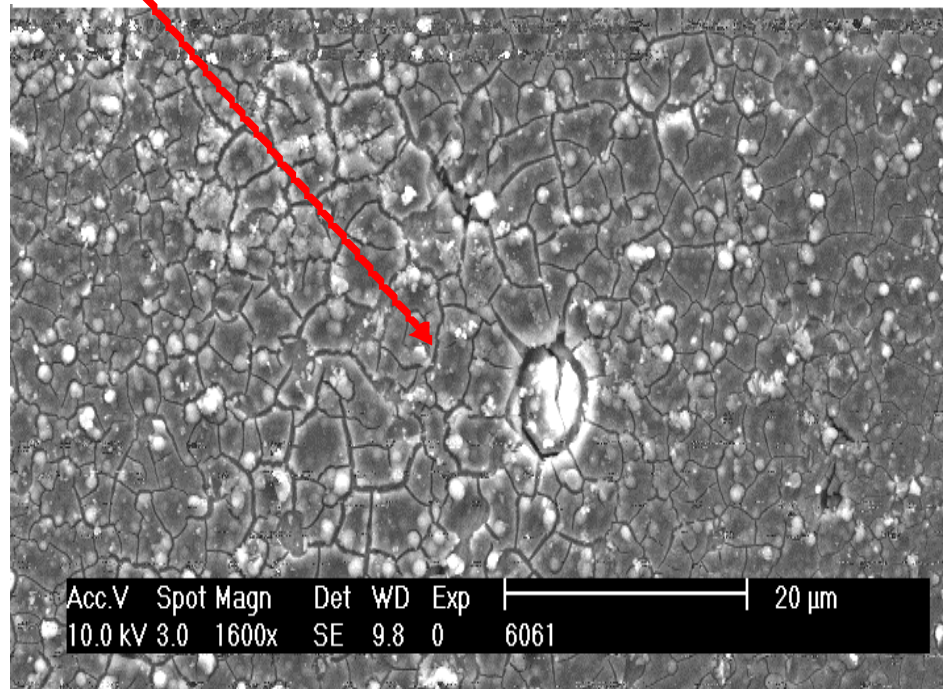
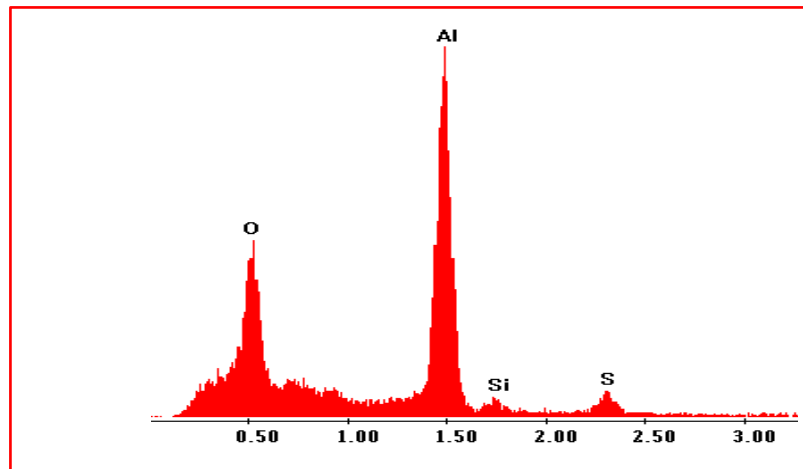


Figure 4.21 : Micrographie MEB de la surface de l'alliage AA6061 polarisé dans  $10^{-2}$  M SMBS +  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl à pH neutre.

### 4.3.5. Effet du pH sur la résistance de l'alliage AA6061

Pour mieux estimer la résistance de l'alliage en présence de l'inhibiteur, nous avons calculé sa résistance pour les différentes valeurs du pH de la solution. Le choix de la solution est porté sur la concentration optimale ( $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS) déterminée par les méthodes électrochimiques précédentes.

La figure 4.22 montre l'évolution de la résistance de l'alliage avec le pH de la solution. On retient trois intervalles de pH où l'alliage AA6061 se comporte différemment d'une gamme à une autre.

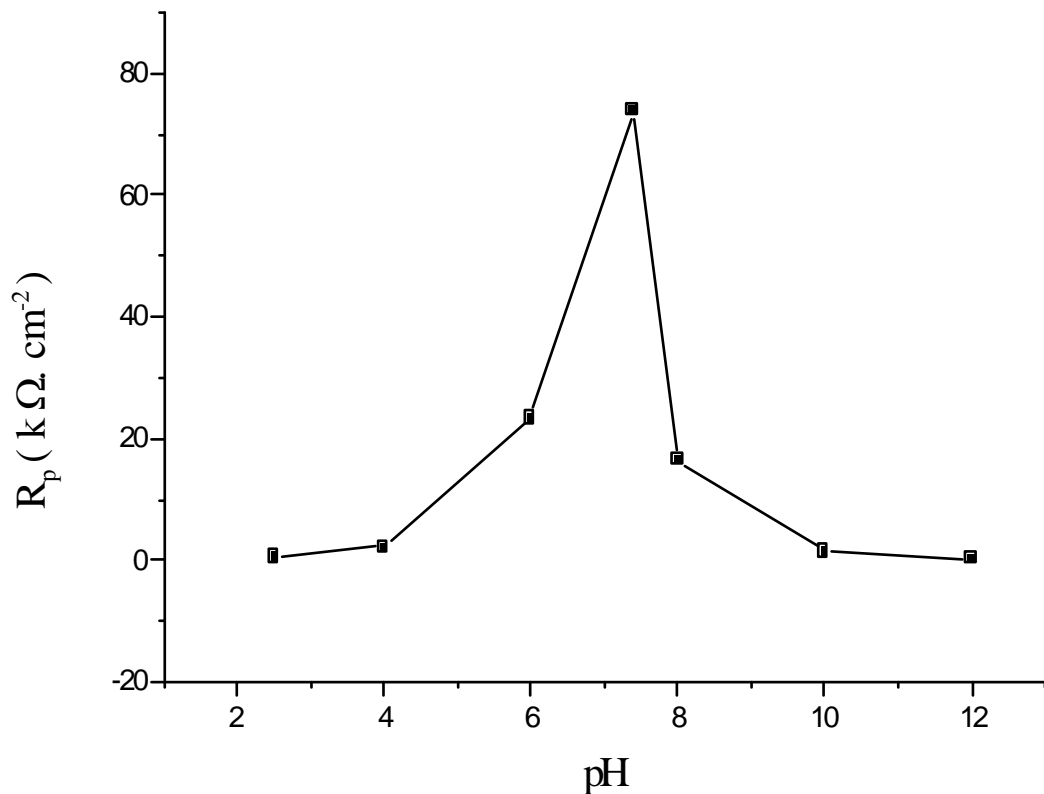


Figure 4.22 : Evolution de la résistance de polarisation à  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl et  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS en fonction du pH de la solution.

- $\text{pH} \leq 4$

L'alliage ne résiste pas à la piqûration malgré l'addition du métabisulfite et les micrographies illustrées dans la (figure 4.23) le montrent bien. On peut voir clairement sur cette micrographie plusieurs piqûres dont les dimensions varient entre 100 et 200 $\mu\text{m}$ .

- $4 \leq \text{pH} \leq 10$

A pH neutre, l'alliage d'aluminium exhibe une meilleure résistance contre la piqûration, ce qui confirme les résultats issus de la caractérisation électrochimique précédente.

- $\text{pH} \geq 10$

Pour les valeurs de pH basique on constate une attaque générale sur toute la matrice formant des tunnels qui ressemblent à une attaque intergranulaire qui s'accompagne d'une forte densité de piqûres.

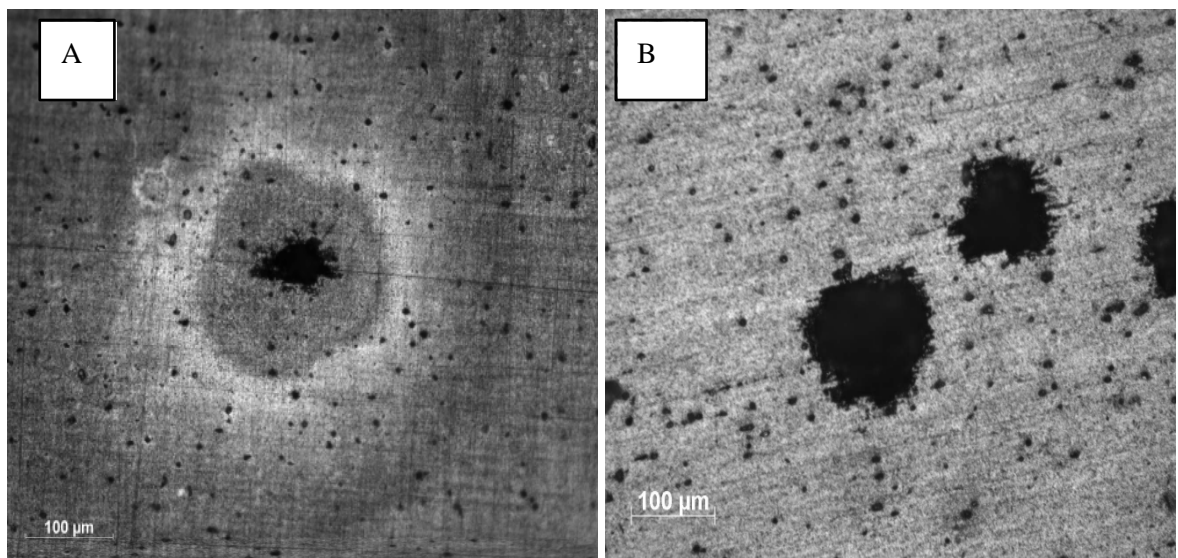


Figure 4.23 : Micrographies optiques de l'alliage AA6061 polarisé dans la solution  $5.10^{-2}\text{M NaCl}$ , A)  $10^{-3}\text{M SMBS}$  à  $\text{pH}=7,4$ , B)  $5.10^{-2}\text{M SMBS}$  à  $\text{pH}=2,5$ .



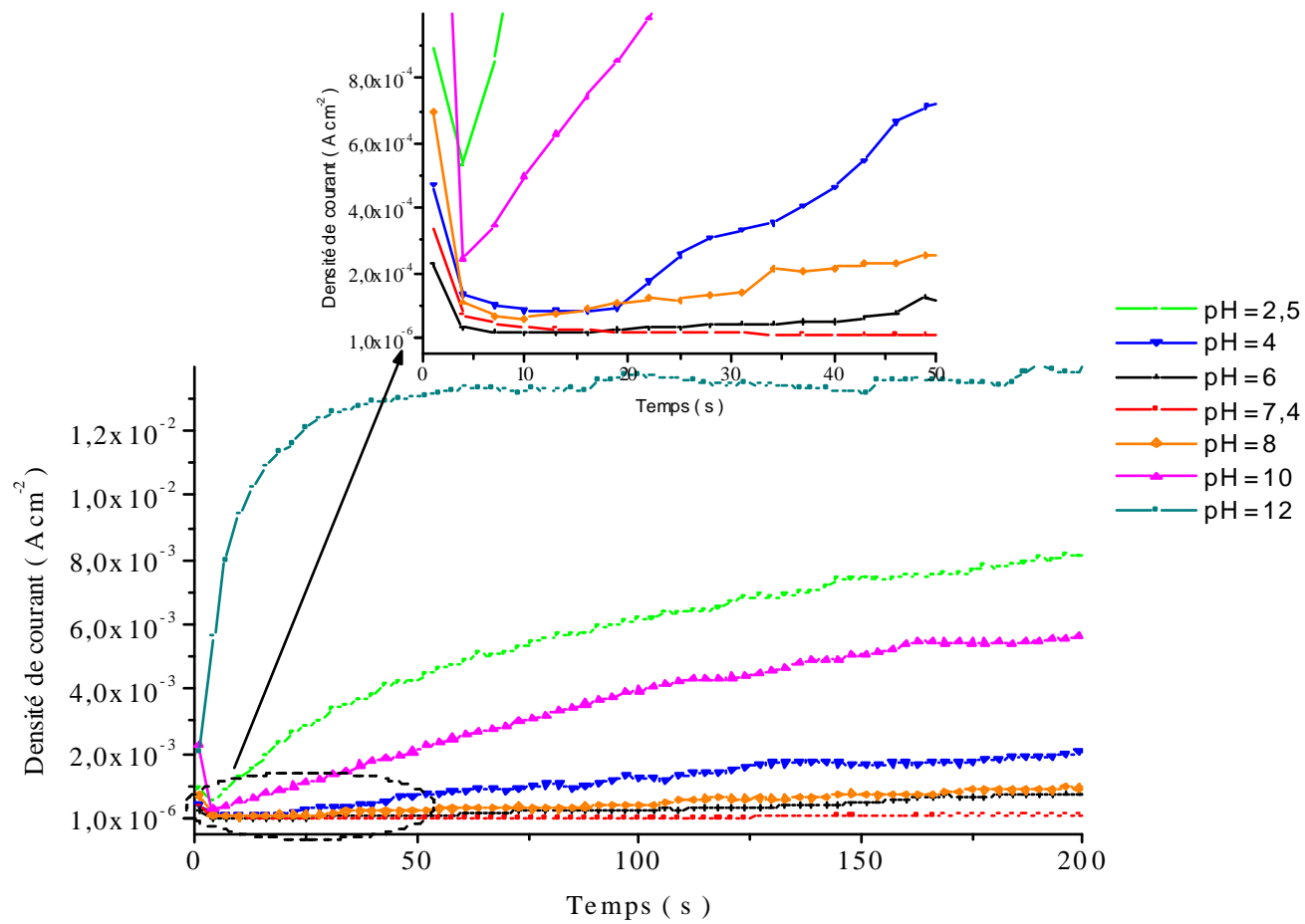


Figure 4.24 : Courbes chrono-ampérométriques illustrant l'Effet du pH sur le temps d'incubation  $t_i$  à  $E_a = -300\text{mV/ECS}$ .

La (figure 4.24-25), illustre l'effet du pH sur l'évolution du temps d'incubation à  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  SMBS.

Pour les  $\text{pH} \leq 6$  le temps d'incubation est faible, et ne dépasse pas les 20 secondes. La concentration élevée des protons  $\text{H}^+$  dans la solution à un effet néfaste sur l'adsorption du métabisulfite et l'inhibition de la formation des piqûres.

Pour les  $\text{pH}$  compris entre  $6 \leq \text{pH} \leq 8$ , le temps d'incubation atteint sa valeur maximal qui de l'ordre de 100 secondes, équivalent à une meilleure efficacité d'inhibition.

Au-delà du  $\text{pH}$  8, le temps d'incubation diminue progressivement pour atteindre quelques secondes à  $\text{pH}$  12, ce qui indique une très faible inhibition et une intensification de la germination et la propagation des piqûres dans ces solutions.

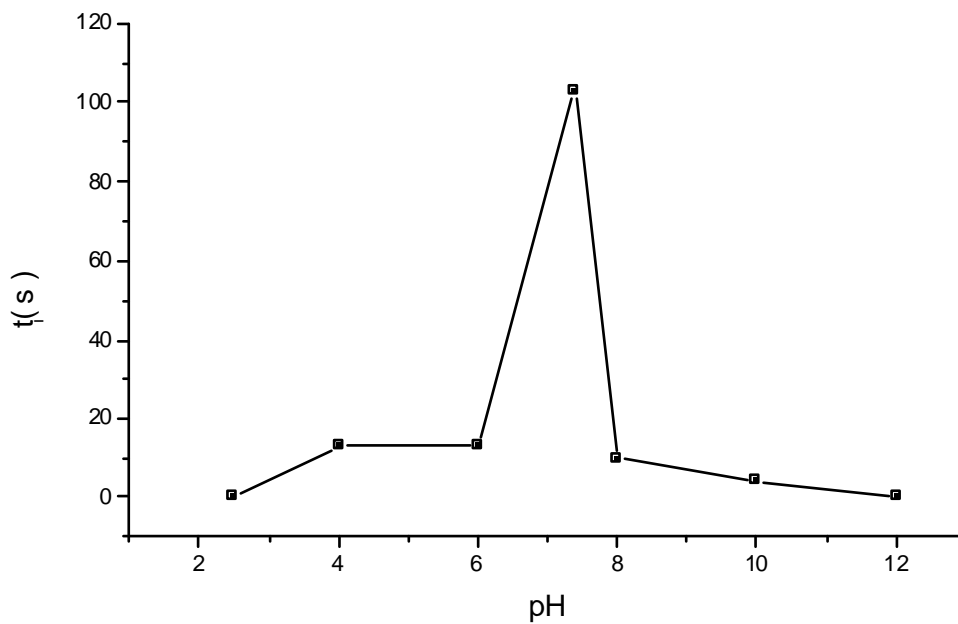


Figure 4.25 : Evolution du temps d'incubation des piqûres sur la surface de l'alliage AA6061 pour la solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  NaCl +  $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$  SMBS en fonction du pH et à potentiel  $E_a = -300 \text{ mV}$ .

#### 4. 3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de l'impédance électrochimique sont présentés sur la figure 4.26 et 4.27. La figure 4.26 montre la courbe d'impédance dans le plan Nyquist de l'alliage AA6061 dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl sans et en présence du métabisulfite.

On constate que le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ce qui est en accord avec l'augmentation de la résistance de l'alliage.

A basses fréquences on constate un segment inductif qui est probablement lié à la diffusion des ions chlorures à travers la couche d'oxyde. Le segment inductif en milieu NaCl disparaît en la présence du métabisulfite, ce qui va être remplacé par la résistance de transfert de charge. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les grandes valeurs de l'impédance démontrent l'effet de la passivité de l'alliage pour la concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS.

L'apparition d'une boucle capacitive est due au transfert de charge, cela dépend de la conduction des électrons à travers les défauts dans la couche d'oxyde où à travers des tunnels résultants de l'amincissement de la couche d'oxyde [75].

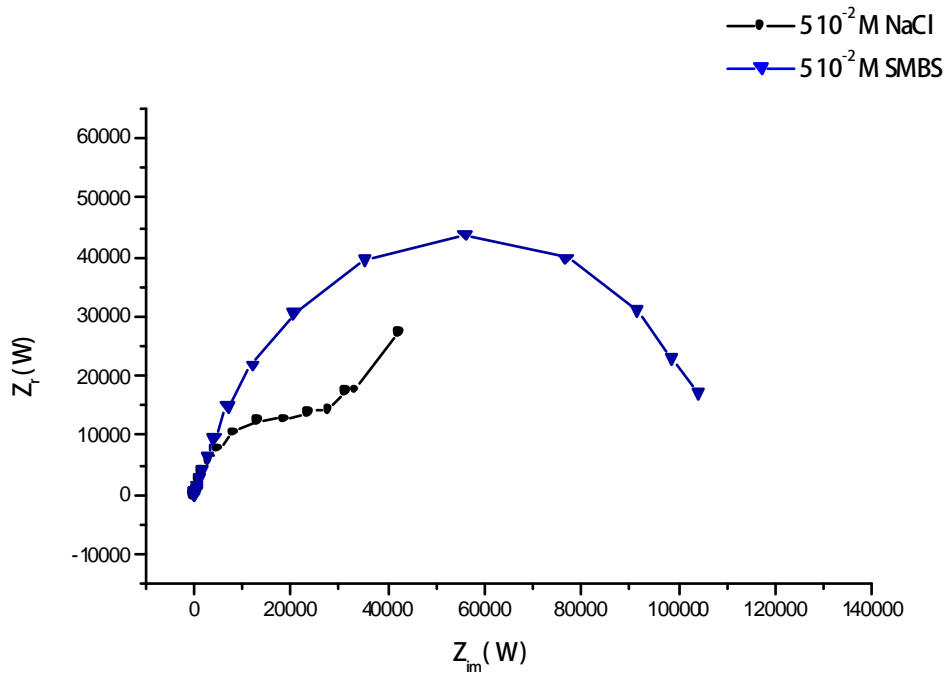


Figure 4.26 : Diagramme d'impédance dans le plan Nyquist de l'alliage AA6061 immergé dans la solution NaCl seul et avec le métabisulfite.

On constate un signe de l'apparition de deux constantes de temps sur les diagrammes de Bode (Phase) figure 4.27. La présence de plusieurs constantes de temps est attribuée aux couches d'oxyde et à un éventuel revêtement secondaire renforçant la résistance de la couche d'oxyde. Pour l'immersion de 3 heures et avec la concentration  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS on constate une constante de temps à hautes fréquences, celle-ci est due à l'adsorption des ions métabisulfite. Par contre dans la solution NaCl seul une seule constante apparaît et elle caractérise la couche d'oxyde, la disparité des valeurs à faibles fréquences est due à la piqûration ce qui apparaît sur le diagramme de Nyquist dans figure 4.30.

La première constante de temps apparaît juste au début des tests, on attribue l'origine du processus de relaxation à la capacité du film d'oxyde présent à la surface de l'alliage [76].

La deuxième constante de temps apparaît à des moyennes fréquences et on l'attribue à la couche d'oxyde d'alumine  $Al_2O_3$ , des résultats similaires ont été rapportés par Guarrigues et al. [77]. Ils attribuent la première constante de temps à l'adsorption des ions 8-hydroxy-quinoléine (8-HQ) sur la surface de l'aluminium pur. L'accrochage de ces ions forme des chélates d'aluminium qui font chuter la corrosion de l'aluminium pur dans le milieu chloruré à pH neutre, tandis que la deuxième constante de temps à basses fréquences est attribuée à la couche d'alumine [77].

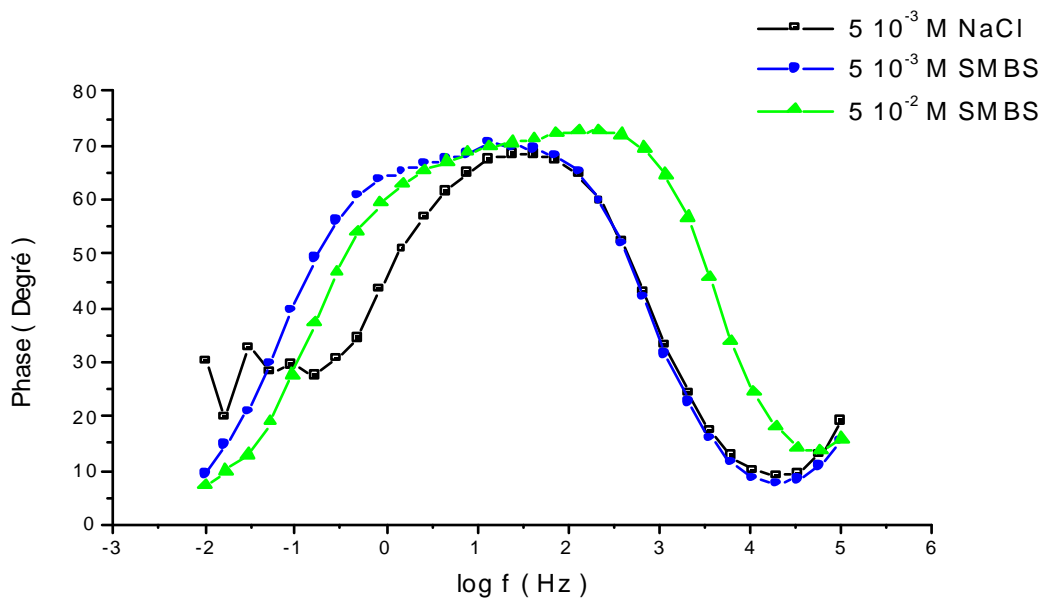


Figure 4.27 : Diagramme de la phase de l'impédance.

#### 4.3.7. Effet du temps d'immersion sur la période d'incubation

La micrographie de la figure 4.28 illustre l'aspect du recouvrement des sites actifs par le métabisulfite conséquence de longues périodes d'immersion dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl et  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS. L'immersion induit une amélioration de la résistance de l'alliage et augmente le temps d'incubation (figure 4.29).

Des résultats similaires ont été rapportés par N. Liu et al. [78]. L'ajout au milieu électrolytique de certains sel de terres rares, s'est avéré bénéfique et améliore les propriétés électrochimiques à l'alliage Al-Mg. L'affinement de la microstructure de l'alliage est dû à l'homogénéisation de la phase  $\beta$  [78].

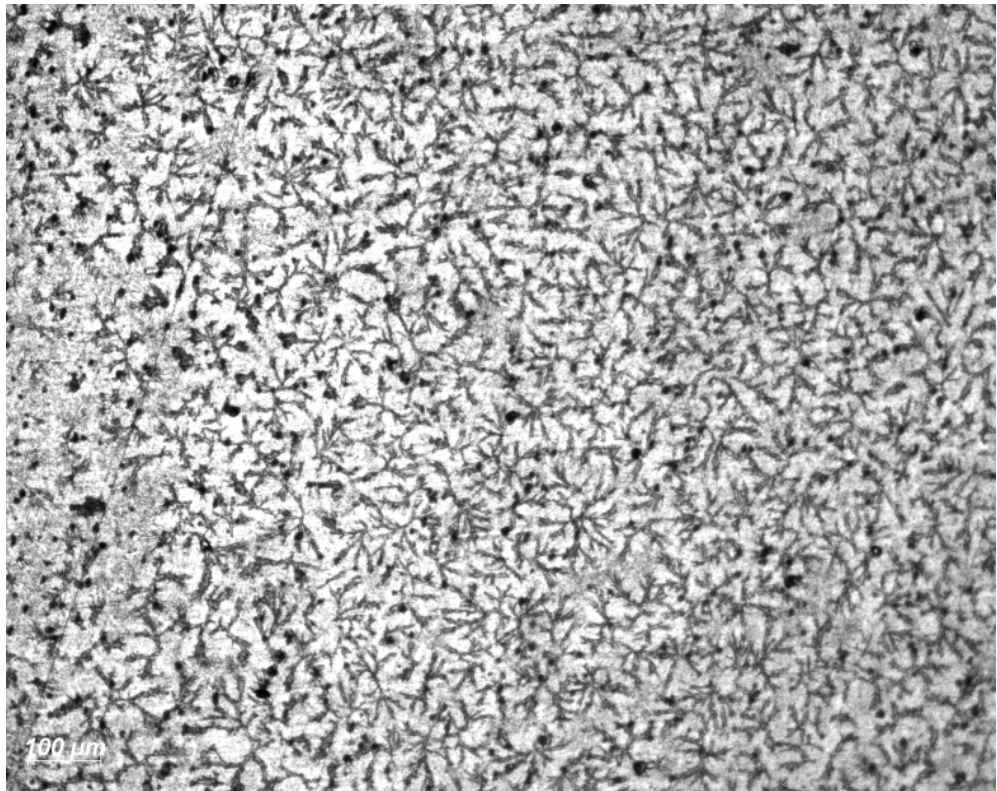


Figure 4.28 : Micrographie optique de l'alliage AA6061 immergé durant 18h dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS à pH neutre.

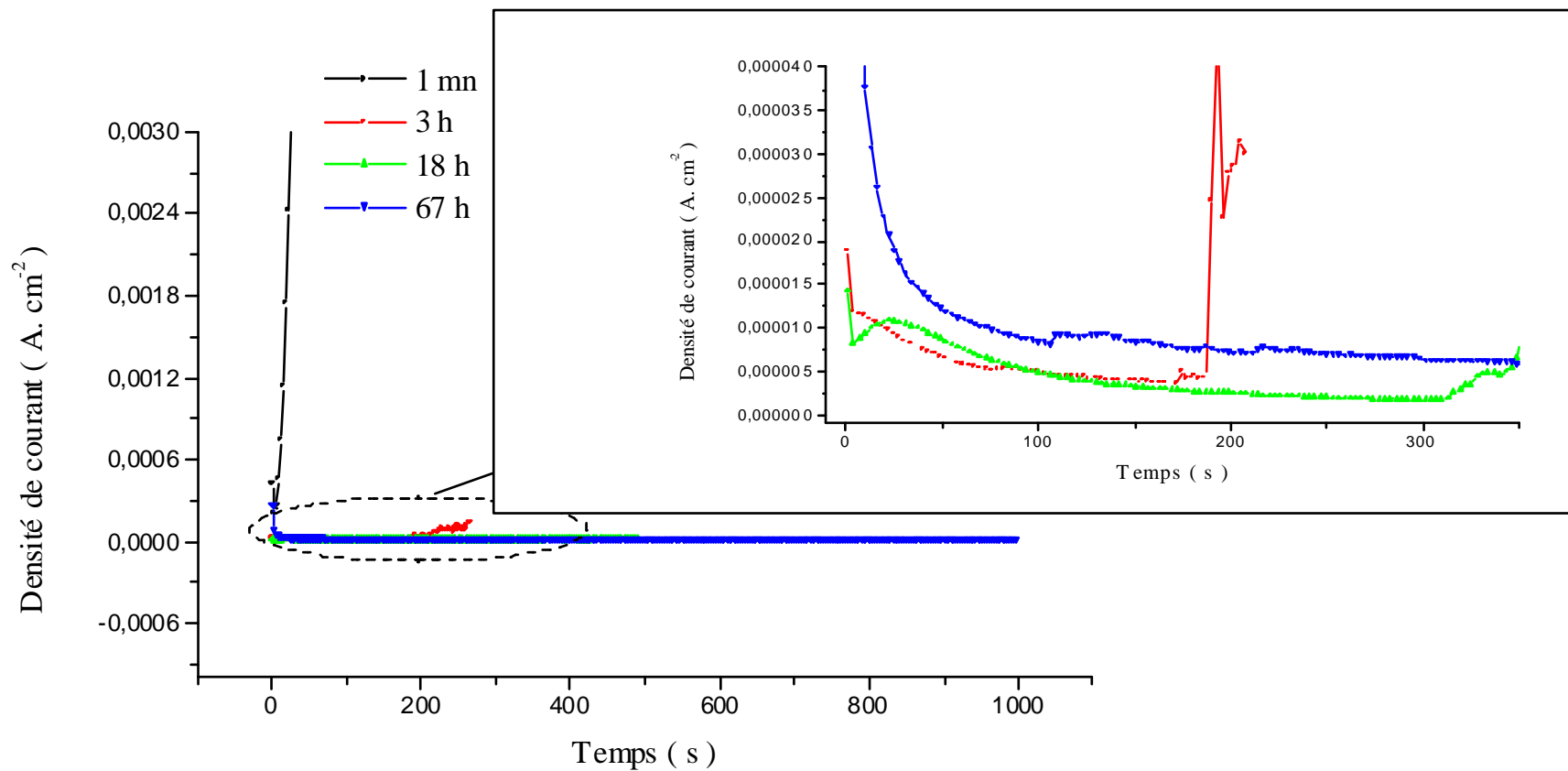


Figure 4.29 : Courbes chronoampérométrique illustrant l'effet du temps d'immersion sur le temps d'incubation de l'alliage AA6061 immergé dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS à pH neutre.

Les figures 4.29, et 4.30 montrent bien l'effet du temps d'immersion sur l'inhibition de l'alliage d'aluminium. On remarque que plus en augmente le temps d'immersion plus en élargi le temps d'incubation. Ce résultat prédit l'adsorption graduelle du métabisulfite probablement avec la formation de plusieurs couches.

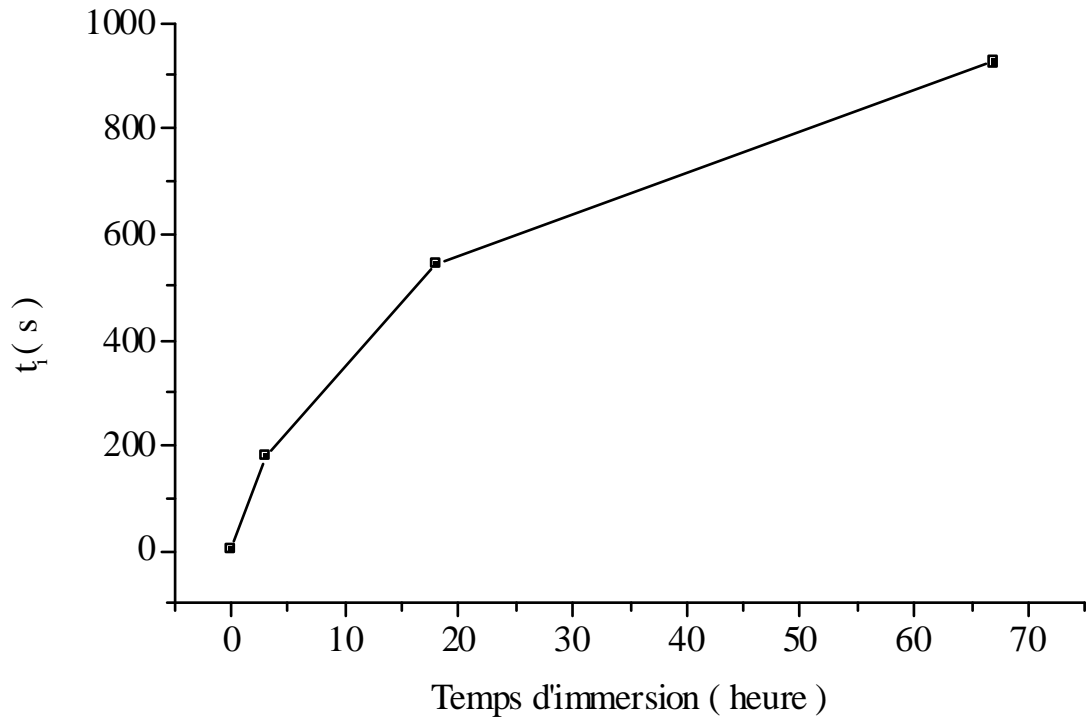


Figure 4.30 : Evolution du temps d'incubation en fonction du temps d'immersion de l'alliage AA6061 dans la solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS à pH neutre, polarisation à potentiel constant  $E_a = -300$  mV/ ECS.

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus dans une solution  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl et  $5 \cdot 10^{-2}$  M SMBS pour plusieurs temps d'immersion (3 et 18 heures) sont illustrés sur les (figures 4.31, 4.32). Nous constatons sur le diagramme de Nyquist que les valeurs de l'impédance augmentent avec le temps d'immersion.

Au delà de 3 heures d'immersion une seconde constante de temps apparaît sur le diagramme de Bode (figure 4.32). La deuxième constante de temps caractérise l'épaississement de la couche adsorbée.



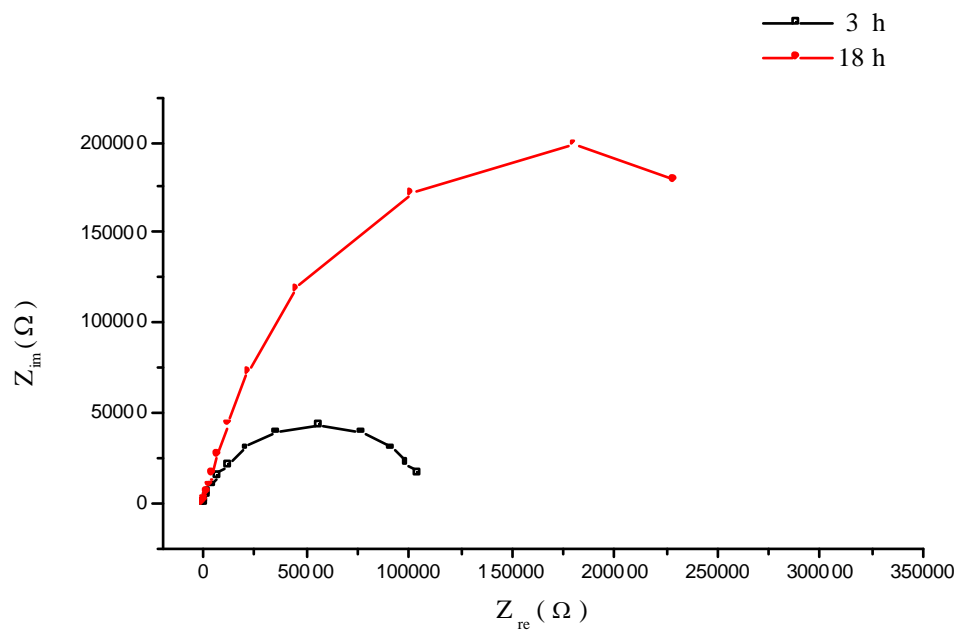


Figure 4.31 : Représentation de l'impédance dans le plan Nyquist illustrant l'effet du temps d'immersion de l'alliage AA6061 dans  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M NaCl} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ M SMBS}$  à pH neutre.

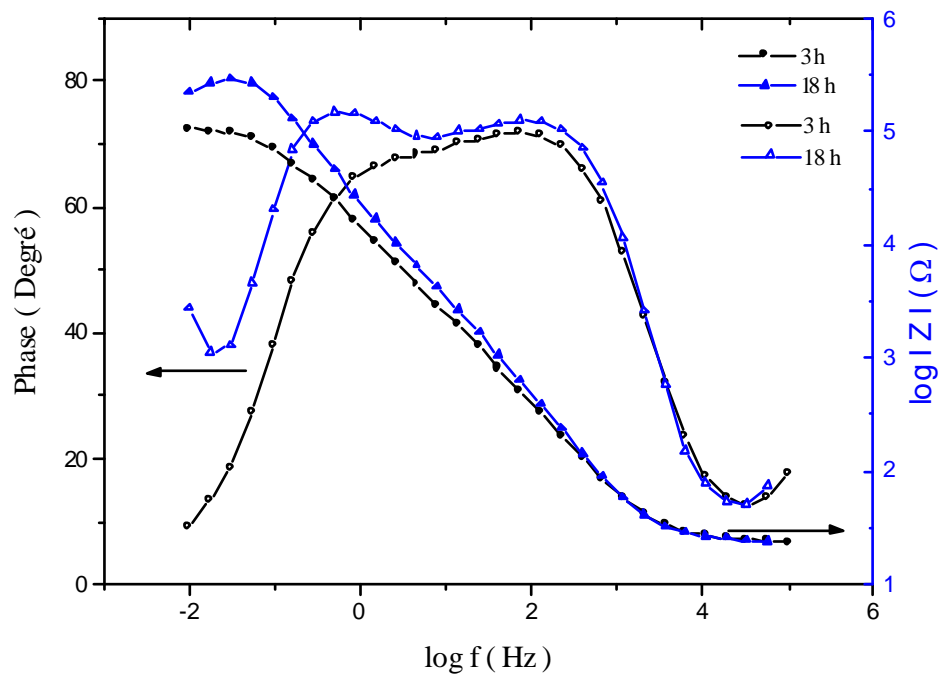


Figure 4.32 : Représentation du module et de la phase de l'impédance dans le plan Bode en fonction de la durée d'immersion de l'alliage AA6061 dans la solution  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M NaCl} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ M SMBS}$  à pH neutre.

### 4.3.8. Mécanisme d'adsorption

A partir des données du tableau 4.2, nous pouvons calculer l'isotherme d'adsorption du métabisulfite sur la surface de l'électrode (figure 4.33).

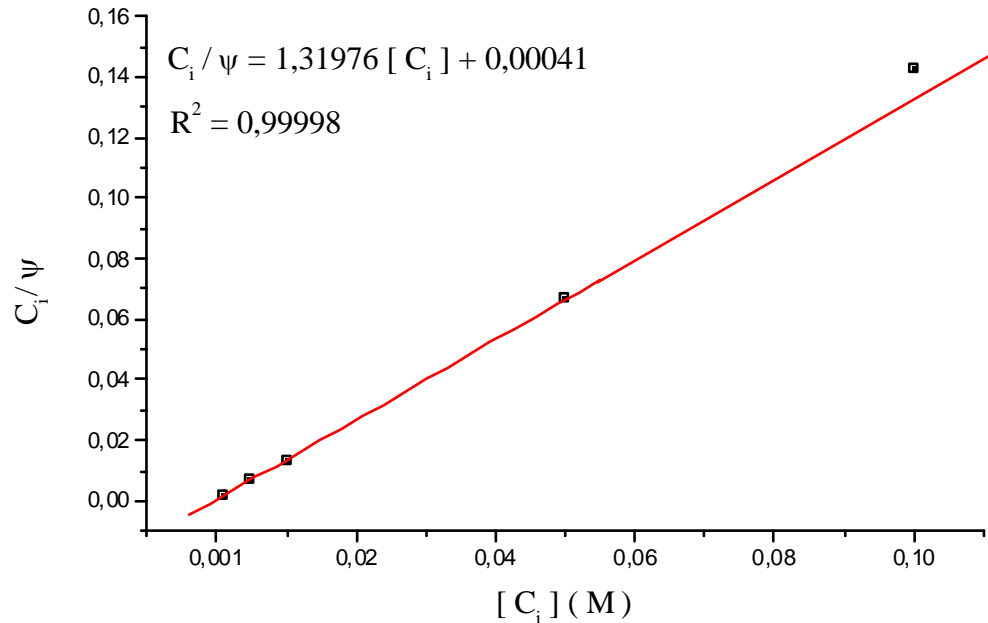


Figure 4.33 : Isotherme d'adsorption de Langmuir du métabisulfite sur l'alliage AA6061.

Le coefficient de corrélation  $R^2$  varie entre 0,99 et 1 ce qui montre l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir. La constante d'équilibre  $K$  de valeur  $2439,02 \text{ M}^{-1}$ . Nous pouvons calculer l'énergie libre d'adsorption du métabisulfite de sodium à partir de l'équation (2.5). Pour cela  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  est égale à  $-29,274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption indiquent l'adsorption spontanée des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'alliage. Généralement les valeurs supérieures à  $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  est conséquent à l'interaction électrostatique entre les molécules et la charge du métal ce qui est équivalent à une adsorption physique (physisorption). Tandis que pour les valeurs inférieures à  $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  adsorption chimique (chimisorption), les molécules mettent en commun des électrons avec la surface du métal [79, 80].

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail est de déterminer la possibilité d'inhibition de la corrosion par piqûre de l'alliage d'aluminium AA6061 dans une solution de chlorure de sodium par le métabisulfite de sodium, moyennant l'utilisation des techniques électrochimiques classiques, la spectrométrie d'impédance et les techniques d'analyse et de caractérisation des surfaces (Microscopie optique, microscopie électronique à balayage). Ce travail a permis d'apporter certains éléments de réponses relatifs à au comportement en corrosion de l'aluminium 6061 en milieu NaCl en présence du métabisulfite de sodium relatifs à, l'effet sur le potentiel à circuit ouvert, la nature électrochimique du métabisulfite de sodium comme inhibiteur, l'effet sur les potentiels de corrosion, de passivation, de piqûration et de protection, l'effet sur le temps d'incubation et la vitesse de piqûration, l'effet sur l'inhibition et le taux d'inhibition ainsi que le mode d'action de l'inhibiteur (adsorption physique).

Les premiers tests de corrosion menés dans le milieu NaCl 0.05M seul à pH neutre, nous ont permis de mettre en évidence que l'alliage AA6061 subit une attaque localisée par piqûres, et que l'attaque se fait préférentiellement aux sites de localisation des précipités et des intermétalliques. Le processus de piqûration semble l'emporter sur les autres types et formes de corrosion dans ces conditions.

Le suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques et cycliques, après l'addition du métabisulfite au milieu électrolytique porté à un pH neutre, ont montré que le métabisulfite de sodium est un inhibiteur de nature cathodique, du moment qu'il fait déplacer les potentiels de corrosion vers les valeurs plus cathodiques. Aussi, l'addition de quantités croissantes de métabisulfite de sodium au milieu électrolytique, fait apparaître une large plage de passivation, retarde la piqûration en déplaçant le potentiel de piqûre vers les valeurs plus anodiques et diminue le courant et la vitesse de corrosion de l'alliage d'aluminium AA6061. En effet, le potentiel de piqûre passe de -0.623V à -0.445, un gain de 178 mV atteint pour 0.05 M de SMBS.

La caractérisation de la couche de passivation formée sur la surface de l'alliage d'aluminium AA6061 en présence du SMBS, a été réalisée dans une première étape par la mesure de la résistance de polarisation à faible vitesse de balayage au tour du potentiel de corrosion et en fonction de la concentration de l'inhibiteur, le SMBS. Il a été constaté que la résistance à la corrosion de l'alliage AA6061 augmente de manière appréciable avec l'augmentation de la concentration du SMBS, elle atteint la valeur optimale de  $75 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  SMBS, une valeur supérieure de quatre ordres de grandeur à celle de NaCl seul qui est de  $18 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ . La croissance des valeurs de la résistance est due entre autre au recouvrement des sites cathodiques par les molécules du métabisulfite confirmée par observation au MEB, ceci est accompagné par la diminution de la valeur de la densité du courant de corrosion.

Etant donné la relation existant entre Le pH de la solution électrolytique et le comportement à la corrosion de l'alliage AA6061, une étude détaillée a été conduite pour les valeurs du pH allant de 2 à 12 en fixant la concentration du SMBS à 0.05M et celle de NaCl à 0.05M et l'effet du pH sur les différents paramètres électrochimiques a été déterminé. Les résultats obtenus montrent clairement que l'efficacité du métabisulfite est maximale dans la gamme de  $6 \leq \text{pH} \leq 8$ . Dans les solutions fortement acides et basiques l'inhibiteur n'a pas d'effet positif sur le comportement de l'alliage 6061.

Par ailleurs, il a été trouvé que le processus d'inhibition de la corrosion par piqûre de l'alliage 6061 est meilleur pour les solutions électrolytiques stagnantes ayant un pH dans la gamme de  $6 \leq \text{pH} \leq 8$ , pour les quelles l'efficacité optimale est de l'ordre de 75,25 % obtenue avec une concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de SMBS.

L'étude du mécanisme d'inhibition a permis de conclure quant au mode d'action de l'inhibiteur qui se fait par adsorption physique du moment que le calcul de l'énergie d'adsorption donne une valeur négative de  $-29,274 \text{ k J. mol}^{-1}$ , ce qui indique que l'adsorption du métabisulfite se fait par d'adsorption physique suivant un isotherme de type Langmuir.

L'étude par spectrométrie d'impédance montre clairement l'augmentation de l'impédance de la demi boucle capacitive avec l'augmentation de la concentration du SMBS ce qui est en accord avec l'augmentation de la résistance de l'alliage, confirmant ainsi les résultats de l'étude électrochimique.

Un effet bénéfique sur la résistance est observé pour les échantillons de l'alliage d'aluminium 6061 qui ont été séjournés dans des solutions de SMBS pendant de longues périodes.

En perspective nous proposons dans le cadre de la poursuite de ce travail :

- De faire une étude en fonction de la température pour élucider l'effet sur la cinétique,
- Proposer une modélisation par circuit équivalent de l'inhibition par SMBS de la corrosion de l'AA6061,
- Etudier l'effet synergétique avec d'autres inhibiteurs de corrosion inorganiques comme les terres rares (Cérium ou samarium) et organique.
- Utiliser l'analyse XPS pour rendre compte de la chimie de la couche formée sur la surface.

## APPENDICE

### Liste des symboles

- A : Unité de mesure du courant (Ampère).
- BSE : Image en électron rétrodiffusés.
- $C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur (mole).
- $C_{dl}$  : Capacité de double couche (Farad.cm<sup>-2</sup>)
- CSC : Corrosion sous contrainte.
- DRX : Diffraction aux rayons X.
- $E_a$  : Potentiel anodique (V/ECS).
- $E_{corr}$  : Potentiel de corrosion (V)/ECS.
- $E_{prot}$  : Potentiel de protection (V/ECS).
- $E_{ptp}$  : Potentiel de transition des piqûres.
- $E_p$  : Potentiel de piqûre (V/ ECS).
- ECS : Electrode de référence au calomel saturé.
- EDS : Spectroscopie d'énergie dispersive.
- GP : Zone Guinier-Preston.
- IGC : corrosion intergranulaire.
- IE : efficacité de l'inhibiteur.
- ITT : isotherme transformation température.
- $I_{corr}$  : densité de courant de corrosion (A.cm<sup>-2</sup>).
- $I_{rev}$  : Courant vertex (A).
- M : masse molaire (mole).
- MEB : Microscope électronique à balayage.
- PZC : Potentiel zéro charge.
- Q : Phase secondaire.
- $R_p$  : Résistance de polarisation (Ohm. cm<sup>-2</sup>).
- SE : Image en électrons secondaires.
- SHE : électrode de référence d'hydrogène.
- SMBS : Métabisulfite de sodium.
- T6 : Température de trempe.
- T7 : Température de trempe.
- V : Unité de mesure du potentiel (Volt).

$V_{Me}$  : Volume des sites vacants.  
 $Z$  : Impédance complexe (Ohm).  
 $Z_{im}(\omega)$  : Partie imaginaire de l'impédance.  
 $Z_r(\omega)$  : Partie réelle de l'impédance.  
 $b_a$  : Pente de Tafel de la branche anodique (V/décade).  
 $b_c$  : Pente de Tafel de la branche cathodique (V/décade)  
 $e^-$  : Electron.  
pH : Potentiel hydrogène de la solution.  
 $t_i$  : Temps d'incubation.  
 $\Delta E$  : Différence entre le potentiel de piqure et de protection (V).  
 $\Delta G_{ads}^0$  : Energie libre d'adsorption (J/mol) .  
 $\alpha$  : Phase primaire.  
 $\beta$  : Phase secondaire.  
 $\beta'$  : Phase secondaire.  
 $\beta''$  : Phase secondaire.  
 $\eta$  : Phase secondaire.  
 $\theta$  : Phase secondaire.  
 $\mu$  : Multiplicateur ( $10^{-6}$ ).  
 $\tau$  : vitesse d'initiation de piqure ( $s^{-1}$ ).  
 $\phi$  : La phase entre le courant et le potentiel.  
 $\psi$  : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur.  
 $\omega$  : Pulsation.

## REFERENCES

- [1] Vargel, C., "Corrosion of Aluminium", Elsevier Inc, New York, (2004), 658 p.
- [2] Yao, J.Y., Graham, D. A., Rinderer, B., Couper, M. J., "A TEM study of precipitation in Al-Mg-Si alloys, *Micron*, Vol. 32 , (2001), 865 - 870.
- [3] Elwin, L.R., "Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", ASM, *Metals Handbook*, V. 2, (1999), 17-667.
- [4] Winston Revie, R., "Uhlig's corrosion handbook", John Wiley & Sons, Inc , New York,(2002), 1405 p.
- [5] Cramer, S.D., Covino, B.S., "Corrosion. Fundamentals, Testing, and Protection", *ASM Handbook* , V. 13A, (2003), 447 - 494.
- [6] Mizuno, K., Nylund, A., Olefjord, I, "Surface reactions during pickling of an aluminium–magnesium–silicon alloy in phosphoric acid", *Corrosion Science*, V. 43, (2001), 381-396.
- [7] Szklarska-Smialowska, Z., "Pitting corrosion of aluminum", *Corrosion Science*, V. 41, (1999), 1743 - 1767.
- [8] Saenz de Miera, M., Curioni, M., Skeldon, P. and Thompson, G.E., "The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 2489 - 2497.
- [9] Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Lamaka, S.V. and Ferreira, M.G.S., "Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083", *Electrochimica Acta*, V. 52, (2007), 7651 - 7659.
- [10] Chakrabarti, D.J. and Laughlin, D.E., "Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions". *Progress in Materials Science*, V. 49, (2004), 389 - 410.



- [11] Dons, A.L., “The Alstruc homogenization model for industrial aluminium alloys”, *Journal of light metals*, V. 1, (2001), 133 - 149.
- [12] Knight, S.P., Birbilis, N., Muddle, B.C, Trueman, A.R. and Lynch, S.P., “Correlations between intergranular stress corrosion cracking, grain-boundary microchemistry, and grain-boundary electrochemistry for Al–Zn–Mg–Cu alloys”, *Corrosion Science*, V. 52 (2010), 4073 - 4080.
- [13] Tiryakioglu, M. and Staley, J. T., “Handbook of Aluminium”, Marcel Dekker Inc, New York, (2003), 180-185.
- [14] Dumolt, S.D., Laughlin, D.E. and Williams, J.C., “Formation of a Modified  $\beta'$  Phases in aluminium Alloy 6061”, *Scripta Metall.*,V. 18, (1984), 1347 - 1350.
- [15] Ozturk, F., Esener, E., Toros, S. and Picu, C.R., “Effects of aging parameters on formability of 6061-O alloy”, *Materials and Design*, V. 31, (2010), 4847 - 4852.
- [16] Svenningsen, G., Larsen, M.H., Nordlien, J.H. and Nisancioglu, K., “Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi(Cu) model alloy”, *Corrosion Science*, V. 48 (2006) 258 - 272.
- [17] Baboian, R., “NACE Corrosion Engineer’s Reference Book”, NACE International the corrosion society, Houston, (2002), 452 p.
- [18] Bockris, J.O. and Minevski L.V., “On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 349, (1993), 375 - 414.
- [19] Marcus, P., Maurice, V. and Strehblow, H.-H., “Localized corrosion (pitting): A model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure”, *Corrosion Science*, V. 50, (2008), 2698 - 2704.

- [20] Barbuccia, A., Bruzzone, G., Delucchi, M., Panizza, M. and Cerisola, G., "Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution", *Intermetallics*, V. 8,(2000), 305 - 312.
- [21] Marcus, P., "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Marcel Dekker Inc, New York, (2002), 726 p.
- [22] Bethencourt, M., Botana, F.J., Cano, M.J., Marcos, M., Sanchez-Amaya, J.M., Gonzalez-Rovira, L., "Using EIS to analyse samples of Al-Mg alloy AA5083 treated by thermal activation in cerium salt baths", *Corrosion Science*, V. 50, (2008), 1376 – 1384.
- [23] Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M. and EL-Azab, A.S., "Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions", *Corrosion Science*, V. 41, (1999), 709 - 717.
- [24] Pyun, S.-I., Moon, S.-M., Ahn, S.-H and Kim, S.-S., "Effects of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on anodic dissolution of pure aluminium in alkaline solution", *Corrosion science*, V. 41, (1999), 653 - 667.
- [25] Guillaumin, V. and Mankowski, G., "Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media", *Corrosion Science*, V. 42, (2000), 105 - 125.
- [26] McCafferty, E., "Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions", *Corrosion Science*, V. 45, (2003), 1421 - 1438.
- [27] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE International, Houston, (1974). 450 p.
- [28] Hayden, P.L. and Rubin, A.J., "Aqueous Environmental Chemistry of Metals", Ann Arbor Science, Ed. Alan Rubin (1976), p. 317.

- [29] Pyun, S. -I., Lee, W. -J. "The effect of prior  $\text{Cl}^-$  ion incorporation into native oxide film on pure aluminium in neutral chloride solution on pit initiation", *Corrosion Science*, V. 43, (2001), 353-363.
- [30] Zaid, B., Saidi, D., Benzaid, A. and Hadji, S., "Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy", *Corrosion Science*, V.50, (2008), 1841 - 1847.
- [31] Lampeas, N. and Koustoukos, P.G., "The importance of the solution pH in electrochemical studies of aluminium in aqueous media containing chloride", *Corrosion Science*, V. 36, (1994), 1011 - 1025.
- [32] Huang, Y., Shih, H., Huang, H., Daugherty, J., Wu, S., Ramanathan, S., Chang, C. and Mansfeld, F., "Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)", *Corrosion Science*, V. 50, (2008), 3569 - 3575.
- [33] Zhao, X., Zuo, Y., Zhao, J., Xiong, J. and Tang, Y., "A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS", *Surface and Coatings Technology*, V. 200, (2006), 6846 - 6853.
- [34] Wang, S.H., Liu, C.S. and Shan, F.J., "Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy", *Acta Metallurgica Sinica.(Engl. Lett.)* V. 21, (2008), 269 - 274.
- [35] Hamdy, A.S., Beccaria, A.M. and Temtchenko, T., "Corrosion protection of AA6061 T6 by fluoropolymer coatings in NaCl solution", *Surface and Coatings Technology*, V. 155, (2002), 176 - 183.
- [36] Domínguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Rodil, S. E., Ramírez-Meneses, E., Suárez-Velázquez, G.G. and Hernández-Pérez, M.A., "Effective corrosion protection of AA6061 aluminum alloy by sputtered Al-Ce coatings", *Electrochimica Acta*, V. 55, (2009), 498 - 503.

- [37] Hamdy, A.S. and Beccaria A.M., "Effect of surface preparation prior to cerium pre treatment on the corrosion protection performance of aluminum composites", *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 35, (2005), 473 - 478.
- [38] Rudd, W.J. and Scully, J.C., The function of the repassivation process in the inhibition of pitting corrosion of aluminium, *Corrosion Science*, V. 20, (1980), 611 - 631.
- [39] Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B. and Seifzadeh, D., "The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution", *Applied Surface Science*, V. 252, (2006), 4039 - 4046.
- [40] Roberge, P.R., "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York (1999), 940 p.
- [41] Langmuir, I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. liquids", *Journal of the American Chemical Society*, V. 39, (1917), 1848 - 1906.
- [42] Na, K.-H. and Pyun, S.I., "Effect of sulphate and molybdate ions on pitting corrosion of aluminium by using electrochemical noise analysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 596, (2006), 7 - 12.
- [43] Kloet, J.V., Schmidt, W., Hassel, A.W. and Stratmann, M., "The role of chromate in filiform corrosion inhibition", *Electrochimica Acta*, V. 49, (2004), 1675 - 1685.
- [44] Eckermann, F., Suter, T., Uggowitzer, P.J., Afseth, A. and Schmutz, P., "The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys", *Electrochimica Acta*, V. 54, (2008), 844 - 855.
- [45] Markley, T.A., Forsyth, M. and Hughes, A.E., "Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates", *Electrochimica Acta*, V. 52 (2007), 4024 - 4031.

- [46] Hill, J.-A., Markley, T., Forsyth, M., Howlett, P.C. and Hinton, B.R.W., “Corrosion inhibition of 7000 series aluminium alloys with cerium diphenyl phosphate”, *Journal of Alloys and Compounds*, doi:10.1016/j.jallcom. 2010. 09. 151.
- [47] Mishra, A.K. and Balasubramaniam, R., “Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides”, *Corrosion Science*, V. 49, (2007), 1027 - 1044.
- [48] Rosero-Navarro, N.C., Curioni, M., Bingham, R., Durán, A., Aparicio, M., Cottis, R.A. and Thompson, G.E., “Electrochemical techniques for practical evaluation of corrosion inhibitor effectiveness. Performance of cerium nitrate as corrosion inhibitor for AA2024T3 alloy”, *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3356 - 3366.
- [49] Arenas, M.A., Bethencourt, M., Botana, F.J., Damborenea, J. and Marcos, M., “Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts”, *Corrosion Science*, V. 43, (2001), 157 - 170.
- [50] Allachi, H., Chaouket, F. and Draoui, K., “Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides”, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 491, (2010), 223 - 229.
- [51] Neil, W. and Garrard, C., “The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride”, *Corrosion Science*. V. 36, (1994), 837 - 851.
- [52] Iannuzzi, M. and Frankel, G.S., “Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates”, *Corrosion Science*, V. 49, (2007), 2371 - 2391.
- [53] Lee, W.-J. and Pyun, S.-I., “Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution”, *Electrochimica Acta*, V. 45, (2000), 1901 - 1910.
- [54] Amin, M.A., Abd El Rehim, S.S., Moussa, S.O., Ellithy, A.S. “Pitting corrosion of Al and Al-Cu alloys by  $\text{ClO}_4^-$  ions in neutral sulphate solutions”, *Electrochimica Acta*, V. 53, (2008), 5644 - 5652.

- [55] Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani, A. and Zucchi, F., "Surface- active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351", *Corrosion Science*, V. 32, (1991), 693 - 705.
- [56] Schmitt', G., "Suppl. Proc. 6th European Symp. Corrosion Inhibitors", Ferrara, Ann. Univ. Ferrara. N. S., Sez, V. 8, (September 1985), 250 p.
- [57] Holleman, A.F. and Wiberg, E., "Inorganic Chemistry, Academic Press", Berlin/New York, (2001), 137 p.
- [58] Zhang, Q. and Hua, Y., "Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkyimidazolium ionic liquids", *Materials Chemistry and Physics*, V. 119, (2010), 57 - 64.
- [59] Rosliza, R., Wan Nik, W.B., Izman, S. and Prawoto, Y., "Anti-corrosive properties of natural honey on Al-Mg-Si alloy in seawater", *Current Applied Physics*, V. 10, (2010), 923 - 929.
- [60] Zhang, J., Klasky, M. and Letellier, B.C., "The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions", *Journal of Nuclear Materials*, V. 384, (2009), 175 - 189.
- [61] Aballe, A., Bethencourt M., Botana, F.J., Marcos, M. and Sanchez-Amaya, J.M., "Influence of the degree of polishing of alloy AA 5083 on its behaviour against localised alkaline corrosion". *Corrosion Science*, V. 46, (2004), 1909 - 1920.
- [62] Jiho Kang, M.S., "Electrochemical studies of coatings and thin films", Dissertation, The Ohio State University, (2006). 213 p.
- [63] ASTM G61, "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys", Annual book of ASTM Standards, V. 03.02, (1997).

- [64] ASTM Standard G-59, "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", ASTM Annual Book of Standards, V. 03.02, (1998).
- [65] Cooper, G.L., "Sensing Probes and Instruments for Electrochemical and Electrical Resistance Corrosion Monitoring, in Monitoring in Industrial Plants Using Non-Destructive Testing and Electrochemical Methods, STP 908, 237, ASTM, West Conshohocken, PA, (1986).
- [66] Jones, D.A., "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, (1996), 210 p.
- [67] Orazem, M.E., Tribollet, B., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons Inc, New Jersey, (2008), 533 p.
- [68] Sherif, E.M. and Park, S.-M., "Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions", *Electrochimica Acta*, V. 51, (2006), 1313 - 1321.
- [69] Amin, M.A., Abd El Rehim, S.S., Moussa, S.O. and El-Lithy, A.S., "Pitting and pitting control of Al in gluconic acid solutions - Polarization, chronoamperometry and morphological studies", *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3099 - 3108.
- [70] Bessone, J.B., Salinas, D.R., Mayer, C.E., Eberrt, M. and Lorenz, W.J., "An EIS study of aluminium barrier oxide films formed in different media", *Electrochimica Acta*, V. 37, (1992), 2283 - 2290.
- [71] Amin, M.A., "Uniform and pitting corrosion events induced by  $\text{SCN}^-$  anions on Al alloys surfaces and the effect of UV light", *Electrochimica Acta* (2010), doi:10.1016/j.electacta.2010.12.045.
- [72] Downs, A.J., *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, (1993). 273 p.

- [73] Amin, M.A., “A newly synthesized glycine derivative to control uniform and pitting corrosion processes of Al induced by  $\text{SCN}^-$  anions - Chemical, electrochemical and morphological studies”, *Corrosion Science* (2010), doi:10.1016/j.corsci.2010.05.041.
- [74] Trueba, M. and Trasatti, S.P., “Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique”, *Materials Chemistry and Physics*, V. 121, (2010), 523 - 533.
- [75] Lee, W-J. and Pyun, S-I., “Role of prior cathodic polarization in the pitting corrosion of pure aluminium in acidic chloride solution”, *Materials Science and Engineering*, V. A279, (2000), 130 - 137.
- [76] Zheludkevich, M.L., Poznyak, S.K., Rodrigues, L.M., Raps, D., Hack, T., Dick, L.F., Nunes, T. and Ferreira, M.G.S., “Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor”, *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 602 - 611
- [77] Garrigues, L., Pébère, N. and Dabosi, F., “An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminium in neutral and acidic chloride solutions”, *Electrochimica Acta*, V. 41 (1996), 1209 - 1215.
- [78] Liu, N., Wang, J., Wu, Y. and Wang, L., “Electrochemical corrosion behavior of cast Mg-Al-RE-Mn Alloys in NaCl solution”, *Journal of Material Science*, V. 43, (2008), 2550 - 2554.
- [79] Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M.R. and Seyyedi, K., “Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution”, *Applied Surface Science*, V. 225, (2004), 176 – 185.
- [80] Bentiss, F., Lebrini, M. and Lagrenée, M., “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis (n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system”, *Corrosion Science*, V. 47, (2005), 2915 -2931.