

# Effet de l'addition de composés inorganiques sur le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu chloruré

L. Bazzi\*, R. Salghi\*\*, A. Bouchart\*, Z. El Alami\*\*\*, S. Kertit\*\*\*\*

\* Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc

\*\* École Supérieure de Technologie (ENSA), Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc

\*\*\* Laboratoire de L'Établissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations, Agadir, Maroc

\*\*\*\* Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux associé à l'AUFELF-UREF (LAF502), École Normale Supérieure de Takaddoum, Rabat, Maroc

**L'inhibition de la corrosion d'un alliage d'aluminium 3003 par les ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  est étudiée dans une solution de NaCl 3 %. Les méthodes utilisées au cours de ce travail sont le tracé des courbes de polarisation et l'examen métallographique de l'état de surface. Les résultats obtenus montrent que les ions testés inhibent le processus de corrosion. L'étude comparative de l'action de ces ions révèle que ce sont les ions  $\text{Mg}^{2+}$  qui ont la meilleure action dans l'intervalle de température allant de 25 à 65°C. L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de ces ions et atteint la valeur de 86 % à  $5.10^{-2}$  M.**

**La présence des ions  $\text{Mg}^{2+}$  a aussi pour effet de réduire la sensibilité à la piqûre de l'alliage 3003. Ceci se traduit par l'élargissement de l'écart entre les potentiels de piqûre et de corrosion. À 75°C, les ions  $\text{Mg}^{2+}$  deviennent stimulateurs de la corrosion de l'alliage 3003 dans le milieu étudié.**

Manuscrit reçu le 13 juin 2000, bon à publier le 15 octobre 2001.

© La Revue de Métallurgie 2001.

## ■ INTRODUCTION

Les inhibiteurs de la corrosion des alliages d'aluminium en milieu chloruré doivent principalement agir, d'une part en empêchant l'adsorption des ions chlorure sur les sites à la surface métallique, et d'autre part en retardant la formation de composés solubles qui provoquent la destruction locale du film d'oxyde.

L'inhibition de la corrosion des alliages d'aluminium par les chromates, les molybdates, les phosphates, les tungstates et les nitrites a fait l'objet de travaux antérieurs (1-5). Cependant, leurs mécanismes d'action varient d'un alliage à un autre et suscitent de nombreuses discussions.

L'action des cations métalliques tels que cuivre, magnésium, zinc, cérium, bismuth, lithium et nickel sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est très peu étudiée (6-8). Certains cations tels que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent se comporter comme des inhibiteurs ou des activateurs de la corrosion des alliages d'aluminium selon la concentration de ces ions (9-10).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 3003 par les ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  dans une solution de NaCl 3 %.

## ■ CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule thermostatée classique à trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de 0,5 cm<sup>2</sup> de surface enrobé dans une résine afin d'avoir une surface d'attaque uniforme. La contre-électrode est un disque en platine placé en face de l'électrode de travail. La composition exacte en poids de l'alliage est la suivante : Mg (0,950 %), Si (0,120 %), Fe (0,310 %), Mn (1,270 %), Cu (0,008 %), Zn (0,010 %), Ti (0,015 %), Cr (0,005 %), Sn (0,002 %) et Al (complément). L'électrode au calomel saturé est reliée à la cellule d'électrolyse par un pont en verre rempli d'une solution de KCl saturée.

# The inhibition effect of inorganic compounds on the corrosion of 3003 aluminium alloy in chloride medium

L. Bazzi\*, R. Salghi\*\*, A. Bouchtart\*, Z. El Alami\*\*\*, S. Kertit\*\*\*\*

\* Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc

\*\* École Supérieure de Technologie (ENSA), Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc

\*\*\* Laboratoire de L'Établissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations, Agadir, Maroc

\*\*\*\* Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux associé à l'AUPELF-UREF (LAF502), École Normale Supérieure de Takaddoum, Rabat, Maroc

*The corrosion inhibitors of aluminium alloys in chlorinated medium must mainly act on the one hand, by preventing the adsorption of the chloride ions on the sites of adsorption and on the other hand, by delaying the formation of soluble compounds which cause the local destruction of oxide film.*

*The inhibition of the corrosion of aluminium alloys by chromates, molybdates, phosphates, tungstates and nitrates was the subject of work (1-4). Yet, their mechanism of action vary from one alloy to another and causes many discussions.*

*The action of metal cations such as copper, magnesium, zinc, cerium, bismuth, lithium and nickel on the corrosion behaviour of aluminium alloys is very little studied (5-8). Some cations such as  $\text{Cu}^{2+}$  ions behave like inhibitors or activators of the corrosion of aluminium alloys according to the concentration of these ions (9-10).*

*In the present work, we investigate the corrosion inhibition of 3003 aluminium alloy by  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  in a 3 % NaCl solution.*

*Electrochemical measurements were carried out in a conventional three electrode cylindrical glass cell. The working electrode, in the form of a disc cut from aluminium alloy (Mg (0.950 %), Si (0.120 %), Fe (0.310 %), Mn (1.270 %), Cu (0.008 %), Zn (0.010 %), Ti (0.015 %), Cr (0.005 %), Sn (0.002 %) and Al (balance)) sheet, had a geometric area of  $0.5 \text{ cm}^2$ . A saturated calomel electrode (SCE) and a platinum electrode were used as reference and auxiliary electrode, respectively. Metallographic observations were carried out on specimens that had a rectangular shape ( $1.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ ).*

*Prior to each experiment the aluminium alloy samples were polished with different emery papers up to 1200, washed thoroughly with acetone and bidistilled water.*

*The aggressive solution (3 % NaCl) was prepared by dilution of analytical grade NaCl with bidistilled water. All the tests have been obtained in magnetically stirred and deaerated solutions at  $\text{pH} = 7.5$ .*

*The potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in the medium without and with addition of inhibitors are represented in figure 1. We remark that these curves vary with the nature of the medium. Values of the associa-*

*ted electrochemical characteristics are given in table I. These results show that  $\text{Mg}^{2+}$  is the best inhibitor.*

*The effect of  $\text{Mg}^{2+}$  concentration on the potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in 3 % NaCl is shown in figure 2). The electrochemical characteristics deduced from these curves are given in table II. From these results we remark that  $I_{\text{cor}}$  decrease with the rise of inhibitor concentration. Inhibition efficiency  $E$  (%), increase with inhibitor concentration, reaching 80 % at  $5.10^{-2} \text{ M}$ .*

*Electrochemical measurements were also taken at various temperatures (from 25 to  $75^\circ\text{C}$ ) in the absence and the presence of  $5.10^{-2} \text{ M Mg}^{2+}$  (fig. 4-5). The associated electrochemical characteristics of Al 3003 alloy are given in table III.*

*The electrochemical behaviour of alloy 3003 is strongly influenced by the variation in the temperature of the electrolyte. In the medium, the density of the corrosion current grows with the elevation of the temperature until  $55^\circ\text{C}$ . At  $65^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{cor}}$  falls to reach the estimated value at  $25^\circ\text{C}$ . With  $75^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{cor}}$  becomes important. In the presence of the ions  $\text{Mg}^{2+}$ , the inhibition efficiency  $E$  % is high in the interval of temperature 25 to  $65^\circ\text{C}$ . This result explains the good performance of the alloy 3003 even at high temperatures. At  $75^\circ\text{C}$ , the alloy 3003 loses its resistance to corrosion and undergoes an accelerated attack in the medium containing the  $\text{Mg}^{2+}$  ions.*

*In conclusion, the inhibition of the corrosion of aluminium alloy 3003 by the  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions is studied in a solution of NaCl 3 %. In terms of these results obtained, the following conclusions can be announced :*

*The corrosion inhibition of 3003 aluminium alloy by  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions has been studied in a 3 % NaCl solution. Electrochemical polarization and metallographical methods have been used for this study. Results obtained show that the compounds tested can be used as good corrosion inhibitors. A comparison of results among these ions shows that  $\text{Mg}^{2+}$  was the best inhibitor in the temperature ranging from 25 to  $65^\circ\text{C}$ . Its inhibition efficiency increases with increase of its concentration and reaches 80 % at  $5.10^{-2} \text{ M}$ . Addition of  $\text{Mg}^{2+}$  ions leads also to the inhibition of pitting corrosion of the 3003 alloy. However, at  $75^\circ\text{C}$ , the presence of  $\text{Mg}^{2+}$  ions in the medium leads to accelerated attack of this alloy.*

Le montage expérimental utilisé dans l'étude électrochimique est l'ensemble AMEL constitué par un générateur pilote (Amel 568) autorisant des vitesses de balayage réglables. Le potentiostat (Amel 2049) impose un potentiel à l'électrode de travail, modulable suivant la vitesse de balayage choisie. Une interface (Amel 560/A) permet la lecture du courant et sa transformation en potentiel à travers une résistance. Un enregistreur (Kipp & Zonen) permet le tracé automatique des courbes intensité-potential.

Les échantillons destinés à l'examen métallographique sont découpés sous forme de plaquettes rectangulaires de 1.5 cm × 1 cm de surface et de 1 mm d'épaisseur. Avant chaque essai, les échantillons subissent un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif de granulométrie décroissante, suivi d'un polissage chimique dans une solution de composition : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 65 % / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 % / HNO<sub>3</sub> 10 % pendant 5 min (11), puis un dégraissage à l'acétone, un rinçage à l'eau bidistillée et enfin un séchage à l'air comprimé.

La préparation de l'état de la surface de l'électrode de travail comporte une abrasion mécanique successivement à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométrie décrois-

sante allant jusqu'à 1200, suivie d'un rinçage à l'eau bidistillée, puis d'un séchage à l'air comprimé. Pour tous les essais potentiodynamiques, nous avons adopté une vitesse de balayage de potentiel 1 mV.s<sup>-1</sup>. Cette valeur nous permet la réalisation des essais dans des conditions quasi-stationnaires, ce qui est vérifié par le tracé des courbes de polarisation en mode potentiostatique. Une fois la préparation de l'état de surface achevée, l'électrode de travail est immédiatement introduite dans l'électrolyte. Un potentiel de -2 V est alors imposé pendant une minute pour réduire toutes les espèces électroactives pouvant exister à la surface métallique (10, 12). On applique ensuite le balayage dans le sens des potentiels croissants. Cette procédure nous permet également d'obtenir des résultats reproductibles. Les caractéristiques électrochimiques reportées dans cet article représentent la moyenne d'au moins trois essais reproductibles.

La solution corrosive est une solution à 3 % en poids de chlorure de sodium. Le milieu électrolytique est préalablement désaéré pendant une demi-heure par barbotage d'azote. Les solutions contenant les composés inorganiques sont préparées par dissolution dans le milieu témoin des composés suivants : Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> anhydre, NaNO<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, de pureté 99,99 %. Le pH du milieu est ajusté à 7,5. Dans des travaux antérieurs, nous avons montré que les ions sulfates ont peu d'influence sur la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium (13), résultat en accord avec les travaux de Moshier et al (14).

## ■ RÉSULTATS

### Étude comparative

#### Exploitation des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'alliage 3003 dans une solution de NaCl 3 % sans et avec addition des ions Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> à une concentration de 5.10<sup>-2</sup> M sont illustrées dans la figure 1. À titre de comparaison, la courbe de polarisation enregistrée dans le milieu témoin contenant 5.10<sup>-3</sup> M de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est également représentée sur la figure 1. L'examen de cette figure montre que l'allure de la courbe de polarisation varie d'un milieu à un autre. Dans le milieu témoin, l'alliage 3003 ne manifeste pas de passivation. La densité de courant anodique augmente sans cesse avec le potentiel d'électrode. L'examen de l'état de surface après la polarisation anodique révèle la présence de piqûres. Le même phénomène a été observé par Monticelli et al pour l'alliage d'aluminium 6061 dans des travaux antérieurs (15). Dans la branche cathodique, on distingue trois domaines de potentiel : le premier domaine

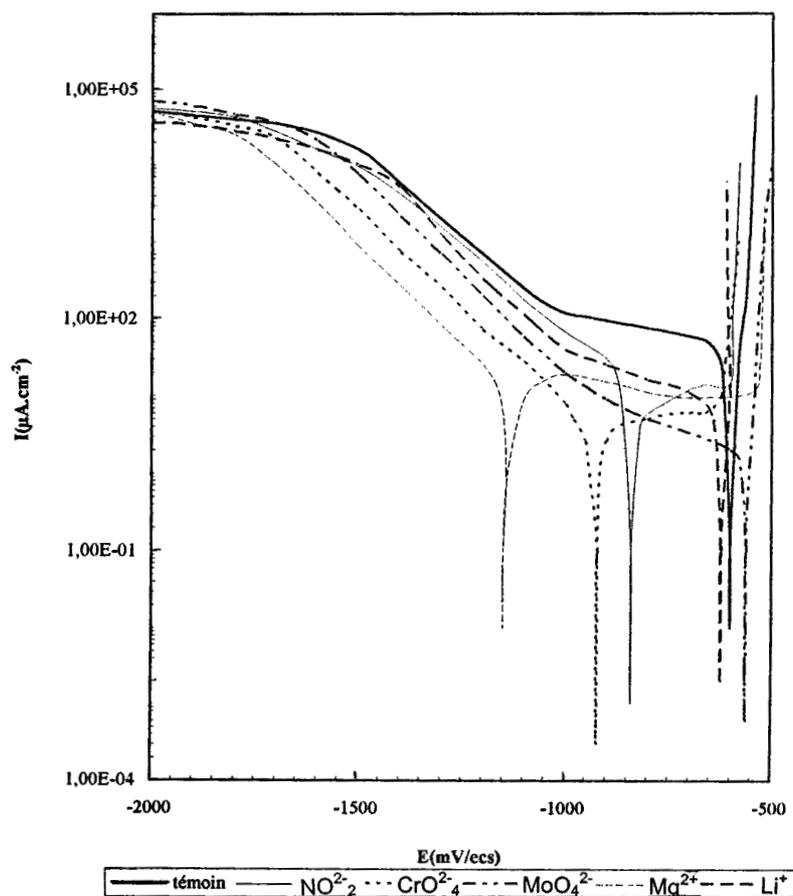


Figure 1 – Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage d'aluminium 3003 sans et avec addition d'inhibiteur à 25°C.

Figure 1 – Potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in the medium without and with addition of inhibitors.

TABLEAU I – Caractéristiques électrochimiques de l’alliage d’aluminium 3003 dans le milieu témoin sans et avec addition d’inhibiteur.

TABLE I – Electrochemical characteristics of 3003 aluminium alloy in the reference medium, without and with addition of inhibitors.

Milieu	$E_{cor}$ (mV/ecs)	$E_{piq}$ (mV/ecs)	$I_{cor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$I_p$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{piq} - E_{cor}$ (mV)	E (%)
Témoin	- 600	- 600	50	–	0	–
$Mg^{2+}$ ( $5.10^{-2}$ )	- 1 120	- 540	10	8	580	80
$Li^+$ ( $5.10^{-2}$ )	- 620	- 620	9	–	0	82
$CrO_4^{2-}$ ( $5.10^{-3}$ )	- 920	- 620	10	7	300	81
$MoO_4^{2-}$ ( $5.10^{-2}$ )	- 560	- 560	5	–	0	90
$NO_2^-$ ( $5.10^{-2}$ )	- 840	- 590	21	11	250	59

est observable à des surtensions plus négatives (inférieures à  $\sim 1,5$  V) où l’on constate un dégagement intensif de l’hydrogène. Le deuxième domaine est caractérisé par une croissance linéaire du logarithme du courant en fonction du potentiel appelé aussi domaine Tafélien. Il correspond à la réduction de l’eau selon un mécanisme d’activation pure (16). Le troisième domaine, relatif à un palier de courant, est compris entre le potentiel de corrosion et le potentiel du début de la portion linéaire. L’emploi de l’électrode à disque tournant nous a permis de conclure que la densité de courant limite est indépendante de la vitesse de rotation d’électrode (17). La détermination de la densité de courant de corrosion ( $I_{cor}^o$ ) se fait dans ce cas par l’extrapolation du courant du pseudo-palier au potentiel de corrosion (4). L’addition des ions  $Li^+$  ou  $MoO_4^{2-}$  a pour effet d’abaisser les courants cathodiques tout en conservant l’allure générale de la courbe de polarisation tracée dans le milieu témoin. Cependant, la présence des ions  $Mg^{2+}$  ou  $CrO_4^{2-}$  fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Les densités de courant cathodiques deviennent inférieures à celles du témoin et le palier de courant cathodique ne persiste plus. Dans ces conditions, l’estimation de la densité de courant de corrosion ( $I_{cor}$ ) se fait par extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion.

Les déterminations électrochimiques correspondantes sont regroupées dans le *tableau I*.

L’efficacité inhibitrice de ces ions est définie par l’expression suivante :

$$E \% = [(I_{cor}^o - I_{cor}) / I_{cor}^o] \times 100$$

où  $I_{cor}$  et  $I_{cor}^o$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion dans le milieu, avec et sans inhibiteur.

TABLEAU II – Caractéristiques électrochimiques de l’alliage d’aluminium 3003 dans le milieu témoin sans et avec addition des ions  $Mg^{2+}$  à différentes concentrations.

TABLE II – Electrochemical characteristics of 3003 aluminium alloy in the reference medium, without and with addition of  $Mg^{2+}$  at different concentrations.

Milieu	$E_{cor}$ (mV/ecs)	$E_{piq}$ (mV/ecs)	$I_{cor}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$I_p$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{piq} - E_{cor}$ (mV)	E (%)
0	- 600	- 600	50	0	–	–
$10^{-3}$ M	- 646	- 646	42	0	–	16
$5.10^{-3}$ M	- 724	- 600	35	282	124	30
$10^{-2}$ M	- 860	- 580	25	166	280	50
$5.10^{-2}$ M	- 1 120	- 540	10	8	580	80

L’analyse des résultats obtenus montre que tous les ions testés ont un effet bénéfique vis-à-vis de la corrosion uniforme de l’alliage 3003 dans le milieu étudié. Ceci se traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion conduisant à une bonne efficacité inhibitrice E %. Le classement par ordre croissant de E % suit la séquence suivante :

$$E \% (NO_2^-) < E \% (Mg^{2+}) \approx (E \% (CrO_4^{2-}) \approx (E \% (Li^+) < E \% (MoO_4^{2-}).$$

En présence des ions  $Mg^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$  ou  $NO_2^-$ , l’alliage 3003 manifeste un état passif avec rupture de passivité. En effet, la densité de courant anodique augmente avec le potentiel d’électrode puis arrive à un palier qui correspond à l’équilibre entre la formation d’une couche passive et sa destruction. La valeur du courant de palier est appelée densité de courant de passivation ( $I_p$ ). Lorsqu’on atteint la valeur du potentiel de piqûre ( $E_{piq}$ ), la densité de courant augmente brusquement. Il y a piqûre de l’alliage d’aluminium 3003. La densité de courant de passivation prend les valeurs 8, 7 et 11  $\mu A.cm^{-2}$  respectivement en présence des ions  $Mg^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$  et  $NO_2^-$ .

La différence  $E_{piq} - E_{cor}$  entre le potentiel de piqûre et le potentiel de corrosion varie dans l’ordre suivant :

$$E_{piq} - E_{cor} (Mg^{2+}) > E_{piq} - E_{cor} (CrO_4^{2-}) > E_{piq} - E_{cor} (NO_2^-)$$

Les ions  $Li^+$  et  $MoO_4^{2-}$  ne semblent pas affecter l’allure générale des courbes de polarisation par rapport au milieu témoin. La sensibilité à la piqûre de l’alliage 3003 n’est pratiquement pas modifiée par la présence de ces ions. Le potentiel de piqûre reste confondu avec le potentiel de corrosion.

L’étude comparative de l’action des ions testés indique que l’effet inhibiteur est plus prononcé en présence des ions magnésium et fera donc l’objet d’une étude détaillée.

### Étude détaillée de l'influence des ions magnésium. Influence de la concentration des ions Mg<sup>2+</sup>

La figure 2 représente les courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 3003 dans une solution de NaCl 3 %, sans et avec addition des ions magnésium, à des concentrations allant jusqu'à 5.10<sup>-2</sup> M. La température de la solution est de 25°C.

Les déterminations électrochimiques issues des courbes de polarisation sont regroupées dans le tableau II.

L'analyse des résultats obtenus montre que l'accroissement de la concentration en ions Mg<sup>2+</sup> s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant de corrosion. La longueur du palier de courant cathodique enregistré dans le milieu témoin a tendance à se raccourcir lorsque la concentration des ions Mg<sup>2+</sup> augmente. Ceci est dû au déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution des densités de courant cathodique et de l'apparition d'un palier de courant anodique. À la concentration 5.10<sup>-2</sup> M en ions Mg<sup>2+</sup>, on obtient l'effet inhibiteur maximal aussi bien pour la corrosion uniforme (E % = 80 %) que pour la corrosion par piqûre (ΔE = E<sub>piq</sub> - E<sub>cor</sub> = 580 mV). Ces résultats montrent également que les ions Mg<sup>2+</sup> ont essentiellement une action cathodique.

Pour compléter les essais électrochimiques sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage 3003 par les ions magnésium, nous avons procédé à l'examen de l'état de surface des échantillons après des essais d'immersion de longue durée. La figure 3 illustre l'état de surface de l'alliage 3003 après 15 jours d'immersion dans une solution de NaCl 3 %, sans et avec addition des ions Mg<sup>2+</sup>. En présence de ces ions, un changement très marqué de l'état de surface se manifeste. En effet, les piqûres sont nettement réduites en nombre et en dimension comparativement à l'état de surface en absence d'inhibiteur.

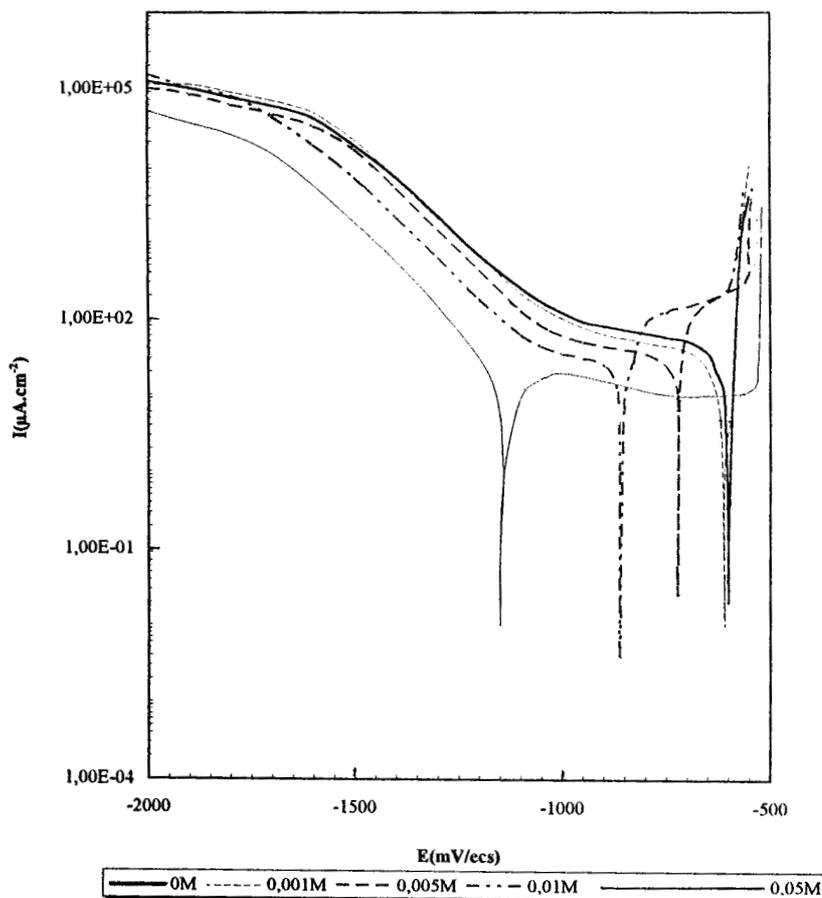


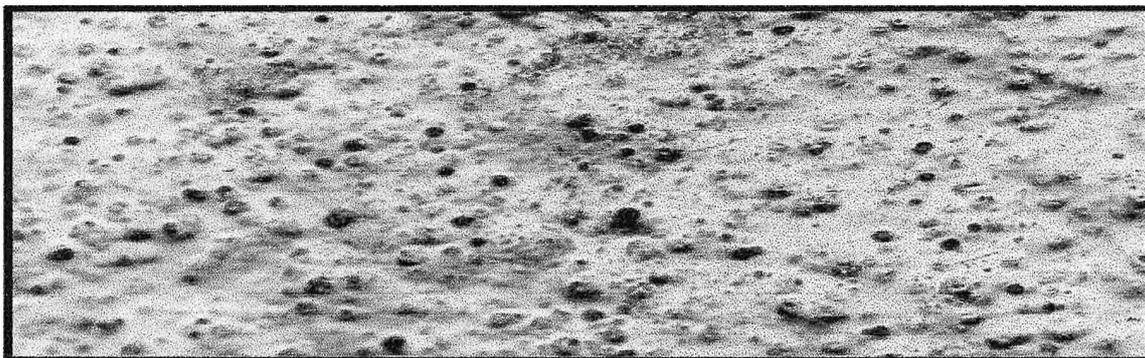
Figure 2 – Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage d'aluminium 3003 sans et avec addition des ions Mg<sup>2+</sup> à différentes concentrations.

Figure 2 – Potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in the medium without and with addition of Mg<sup>2+</sup> at different concentrations.

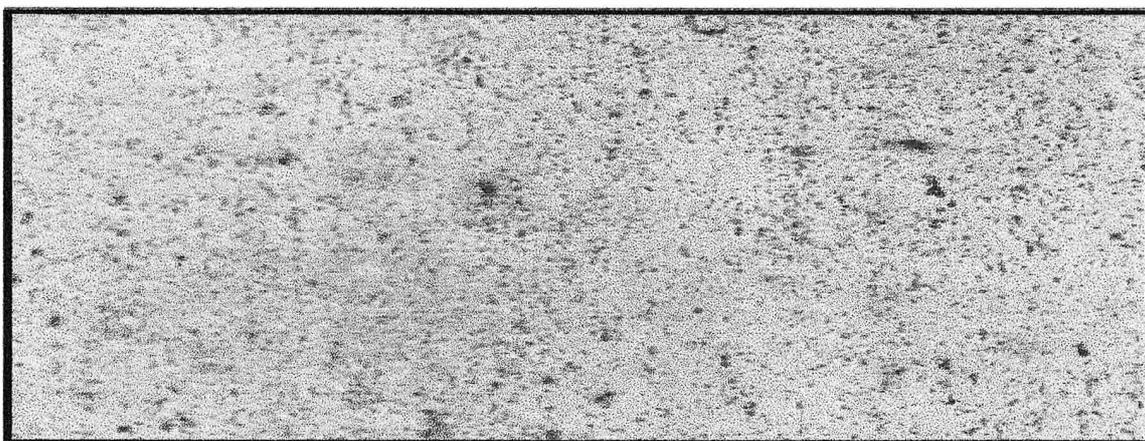
TABLEAU III – Caractéristiques électrochimiques de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu témoin sans et avec addition des ions Mg<sup>2+</sup> à 5.10<sup>-2</sup> M à différentes températures.

TABLE III – Electrochemical characteristics of 3003 aluminium alloy in the medium without and with addition of Mg<sup>2+</sup> 5.10<sup>-2</sup> M at different temperatures.

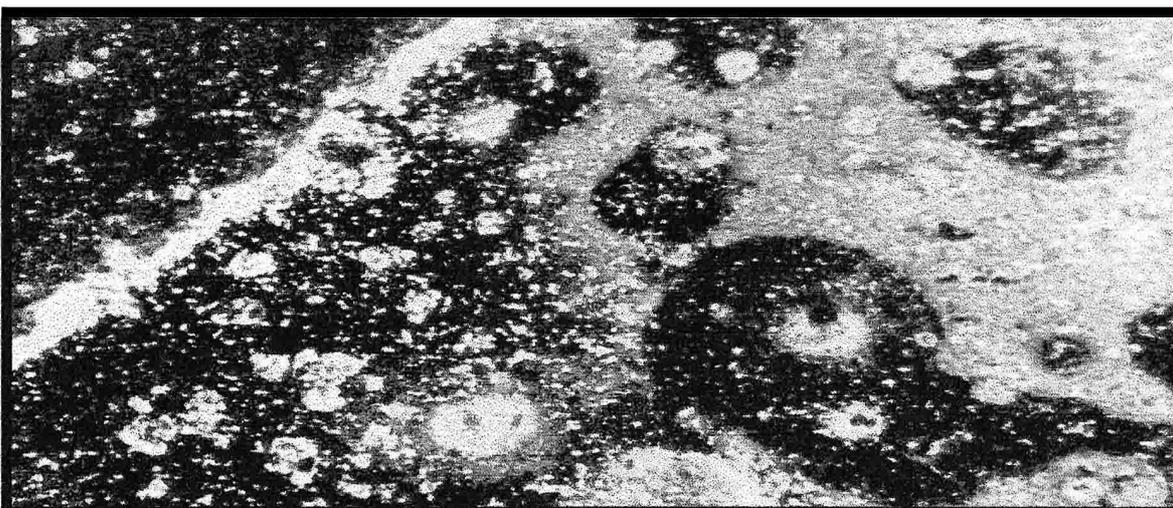
Milieu	T (°C)	E <sub>cor</sub> (mV/ecs)	E <sub>piq</sub> (mV/ecs)	I <sub>cor</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	I <sub>p</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	ΔE (mV)	E (%)
Témoin	25	- 600	- 600	50	–	0	–
	35	- 630	- 620	81	–	10	–
	45	- 580	- 570	97	–	10	–
	55	- 650	- 640	111	–	10	–
	65	- 675	- 670	50	–	5	–
	75	- 980	- 575	230	267	405	–
Mg <sup>2+</sup>	25	- 1 120	- 540	10	8	580	80
	35	- 1 120	- 560	12	13	560	85
	45	- 1 100	- 560	13	36	540	87
	55	- 1 125	- 524	15	67	601	87
	65	- 1 150	- 610	25	200	540	50
	75	- 1 176	- 710	673	275	466	- 193



a) Après 15 jours d'immersion dans NaCl 3 % ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).  $\times 100$ .  
a) After 15 days of immersion in NaCl 3 % ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).



b) Après 15 jours d'immersion dans NaCl 3 % en présence des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à  $5.10^{-2} \text{ M}$  ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).  $\times 100$ .  
b) After 15 days of immersion in NaCl 3 % with ions  $\text{Mg}^{2+}$  at  $5.10^{-2} \text{ M}$  ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).



c) Après 24 h d'immersion dans NaCl 3 % contenant des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à  $5.10^{-2} \text{ M}$  ( $T = 75^{\circ}\text{C}$ ).  $\times 100$ .  
c) After 24 h of immersion in NaCl 3 % with  $\text{Mg}^{2+}$  ions at  $5.10^{-2} \text{ M}$  ( $T = 75^{\circ}\text{C}$ ).

Figure 3 – État de surface de l'alliage 3003 après essai d'immersion de longue durée.

Figure 3 – Surface condition of 3003 alloy after long duration immersion tests.

## Influence de la température

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené une étude potentiodynamique de l'alliage 3003 dans une solution de NaCl 3 %, en absence et en présence des ions magnésium ( $5.10^{-2}$  M), à différentes températures comprises entre 25 et 75°C. Les courbes de polarisation sont représentées sur les figures 4 et 5. Les caractéristiques électrochimiques sont regroupées dans le tableau III.

L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes :

- En absence des ions  $Mg^{2+}$ , le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 3003 dépend de la température de l'électrolyte. En effet, la densité de courant de corrosion  $I_{cor}$  croît lorsque la température passe de 25 à 55°C. La valeur maximale de  $I_{cor}$  est de l'ordre de  $111 \mu A/cm^2$  à 55°C (tabl. III). A 65°C,  $I_{cor}$  chute pour atteindre approximativement la valeur estimée à 25°C. Cette amélioration de la résistance à la corrosion de l'alliage 3003 à 65°C est pro-

bablement liée à la structure du film d'oxyde-hydroxyde. D'après Vedder et Vermilyea (18), le développement du film d'oxyde-hydroxyde à la surface métallique se fait en trois étapes : d'abord la formation de l'hydroxyde d'aluminium amorphe ( $Al(OH)_3$ ) suivie par la formation de la boehmite cristallisée ( $AlOOH$ ). Ces deux étapes sont rapides et engendrent une couche poreuse. La dernière étape est souvent lente, durant laquelle il y a germination de la bayerite ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) sous forme d'une couche compacte. La composition en éléments chimiques de l'alliage et du milieu corrosif ainsi que la température ont également un effet sur la formation de ces différentes couches (19). Dans le cas de l'alliage 3003, la formation de la bayérite n'a probablement eu lieu qu'à partir de la température 65°C. À 75°C, il se produit une déstabilisation de cette couche qui se traduit par un déplacement de  $E_{cor}$  vers des valeurs plus négatives et en même temps une augmentation importante de la densité de courant de corrosion.

En présence des ions  $Mg^{2+}$ , la variation de la température de 25 à 65°C ne modifie pas l'allure générale des courbes cathodiques. Le potentiel de corrosion reste moins affecté par cette élévation de la température.

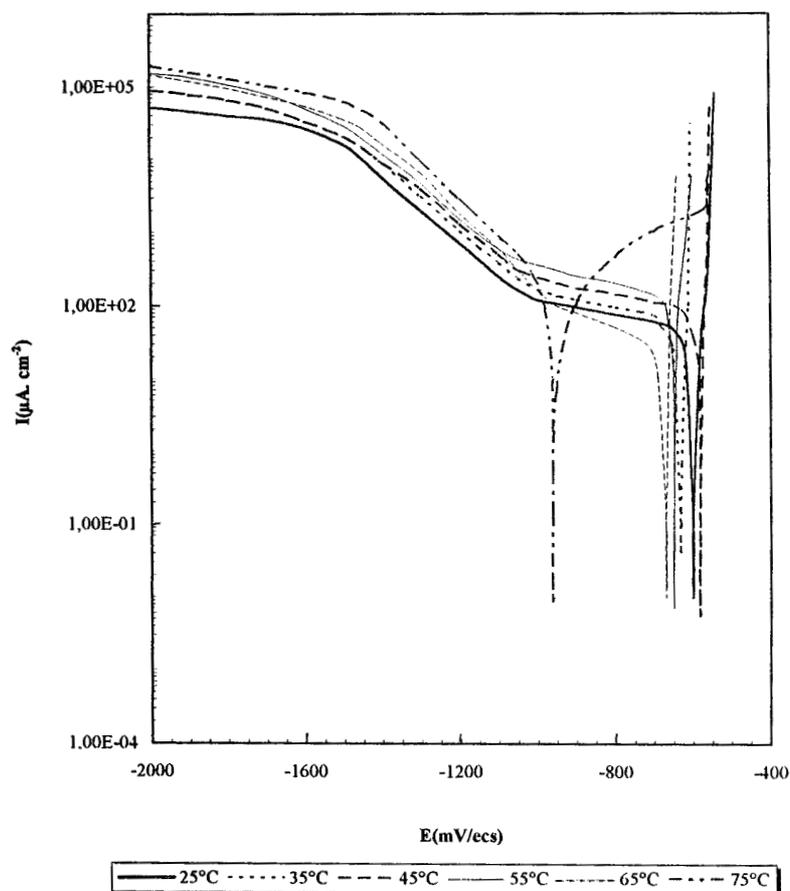


Figure 4 – Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu NaCl 3 % à différentes températures.

Figure 4 – Potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in the reference medium at different temperatures.

Dans la branche anodique, l'alliage 3003 manifeste un phénomène de pseudo-passivation avec rupture de la protection pour des températures allant jusqu'à 55°C. La densité de courant du plateau anodique ( $I_p$ ) subit une augmentation dans cet intervalle de température (tabl. III).  $I_p$  passe de  $8 \mu A \cdot cm^{-2}$  à 25°C à  $67 \mu A \cdot cm^{-2}$  à 55°C. Pour des températures plus élevées (65 ou 75°C), le courant du palier anodique devient important, ce qui témoigne d'une attaque accélérée de l'alliage 3003 à ces températures. Il faut noter également qu'à 75°C, la densité de courant de corrosion  $I_{cor}$  devient très élevée comparativement à celle déterminée dans le milieu témoin. Par conséquent, les ions magnésium stimulent la corrosion de l'alliage 3003 à cette température. L'observation au microscope optique de l'état de surface de cet alliage révèle une attaque presque généralisée avec destruction de la couche protectrice et la mise à nu de la surface de l'alliage comme en témoigne la figure 3.

## DISCUSSION

Nous avons examiné dans ce travail l'action des ions  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $NO_2^-$  sur le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu NaCl 3 %. Les résultats obtenus montrent que les ions  $Li^+$  et  $MoO_4^{2-}$  présentent un caractère d'inhibition essentiellement cathodique. Ces ions s'incorporent probablement dans le film d'oxyde-hydroxyde et, par suite, modifient le mécanisme catalytique de la dissociation de l'eau

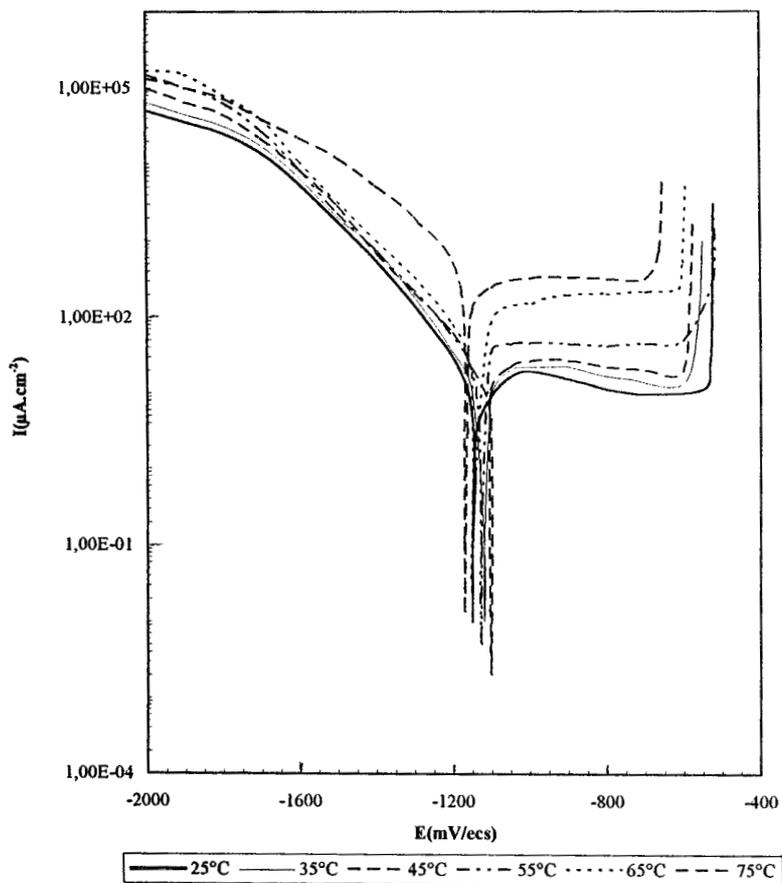


Figure 5 – Courbes de polarisation potentiodynamiques de l’alliage d’aluminium 3003 avec addition d’ions  $Mg^{2+}$  à différentes températures.

Figure 5 – Potentiodynamic polarization curves of 3003 aluminium alloy in the medium with addition of  $Mg^{2+}$  at different temperatures.

(20, 21). Les ions  $Mg^{2+}$  et  $CrO_4^{2-}$  sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l’alliage 3003. Ils ont un effet bénéfique aussi bien sur la corrosion uniforme que sur la sensibilité à la piqûre. Les ions  $CrO_4^{2-}$  agissent probablement par leur pouvoir oxydant. Certains auteurs (22-24) ont tenté d’expliquer l’action inhibitrice de ces ions en milieu chloruré en proposant un mécanisme d’oxydo-réduction. Ils ont suggéré que la réduction de Cr (VI) en Cr(III) provoque deux effets : d’une part elle sert à colmater les défauts dans le film d’oxyde, et d’autre part à catalyser la croissance du film d’oxyde dans les zones où le processus de piqûre se manifeste. Cette interprétation pourrait justifier nos résultats étant donné l’inhibition simultanée de la corrosion uniforme et de la corrosion par piqûre de l’alliage 3003 dans le milieu étudié.

L’étude détaillée de l’influence des ions  $Mg^{2+}$  montre que l’efficacité inhibitrice de ces ions augmente avec leur concentration en solution et atteint la valeur maximale d’environ 80 % pour une concentration de  $5.10^{-2}$  M. Notons que la présence de ces ions favorise la passivation de l’alliage 3003 et réduit sa sensibilité à la piqûre en augmentant la différence entre le potentiel de piqûre et de corrosion. Ces résultats peuvent être interprétés par leur adsorption à l’in-

terface métal-électrolyte. D’après Salghi (25), les ions  $Mg^{2+}$  ont tendance à précipiter à la surface sous forme d’hydroxydes dans les sites cathodiques. La réaction de réduction de l’eau sera donc freinée et entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. La variation de la température de l’électrolyte entre 25 et 65°C provoque une légère augmentation de la vitesse de corrosion. Cependant à 75°C, le processus de corrosion de l’alliage 3003 est stimulé. Ce phénomène d’activation est probablement dû à une altération de la couche insoluble d’hydroxyde de magnésium à cette température. Il se produit donc une adsorption des ions chlorures et, par suite, la dissolution active de l’alliage 3003.

### CONCLUSION

L’effet de l’addition des ions  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $NO_2^-$  sur le comportement à la corrosion de l’alliage d’aluminium 3003 est étudié dans une solution de NaCl 3 %. Il ressort de cette étude les conclusions suivantes :

- Tous les ions testés ont un caractère d’inhibition vis-à-vis de la corrosion de l’alliage 3003 dans NaCl 3 %.
- L’étude comparative de l’action de ces ions permet de classer les ions  $Mg^{2+}$  comme meilleurs inhibiteurs parmi ceux testés. Ils ont un effet bénéfique aussi bien sur la corrosion uniforme que sur la sensibilité à la piqûre de l’alliage 3003.

- L’efficacité inhibitrice des ions  $Mg^{2+}$  reste importante dans l’intervalle de température allant de 25 à 65°C. Ce résultat prouve la bonne action de ces ions même à haute température ne dépassant pas 65°C.

- À 75°C, l’efficacité inhibitrice de ces ions devient négative, ce qui témoigne de l’activation de l’alliage 3003 à cette température.

### Remerciements

Nous tenons à remercier le Centre International de la Physique Théorique de Trieste (Italie) pour son soutien dans le cadre du programme de recherche TWAS n° 96-447 RG / CHE /AF/AC.

### bibliographie

- (1) BAZZI (L.), KERTIT (S.), HAMDANI (M.) – **Rev. Mét.-CIT/SGM**, 92, n° 5 (1995), p. 690.
- (2) BAZZI (L.), KERTIT (S.), HAMDANI (M.) – **J. Chim. Phys.**, 94 (1997), p. 93.

- (3) SALGHI (R.), BAZZI (L.), HAMMOUTI (B.), KERTIT (S.), BOUCHTART (A.), EL ALAMI (Z.) – **Ann. Chim. Sci. Mat.**, (3) **25** (2000), p. 593.
- (4) BAZZI (L.), KERTIT (S.), HAMDANI (M.) – **J. Chim. Phys.**, **92** (1995), p. 1612.
- (5) SHAW (B.A.), DAVIS (G.D.), FRITZ (T.L.), OLVER (K.A.) – **J. Electrochem. Soc.**, **137** (1990), p. 350.
- (6) MANSFELD (F.), WANG (Y.), SHIH (H.) – **J. Electrochem. Soc.**, **138** (1991), p. 74.
- (7) MANSFELD (F.), WANG (Y.), SHIH (H.) – **Electrochim. Acta**, **37** (1992), p. 2277.
- (8) FERNANDES (J.C.S.), FERREIRA (M.G.S.), RANGEL (C.M.) – **J. App. Electrochem.**, **20** (1990), p. 874.
- (9) BAZZI (L.), KERTIT (S.), HAMDANI (M.) – **Rev. Mét.-CIT/SGM.**, **91**, n° 12 (1994), p. 1835.
- (10) BRESLIN (C.B.), FRIERY (L.P.) – **Corros. Sci.**, **36** (1994), p. 231.
- (11) BENARD (J.), MICHEL (A.), PHILIBERT (J.), TALBOT (J.) – *Métallurgie générale*, Ed. Masson (1984), p. 148.
- (12) BERRADA (S.), ELBOUJDAINI (M.), GHALI (E.) – **J. Appl. Electrochem.**, **22** (1992), p. 1065.
- (13) BAZZI (L.) – Thèse d'état, Agadir, Maroc (1995).
- (14) MOSHIER (W.C.), DAVIS (G.D.), AHERN (J.S.) – **Corros. Sci.**, **27** (1987), p. 785.
- (15) MONTICELLI (C.), BRUNORO (G.), FRIGNANI (A.), TRABANELLI (G.) – **J. Electrochem. Soc.**, **139** (1992), p. 706.
- (16) DARZIC (D.M.), POPIC (J.) – **J. Electroanal. Chem.**, **357** (1993), p. 105.
- (17) SALGHI (R.), BAZZI (L.), HAMMOUTI (B.), KERTIT (S.), BOUCHTART (A.), EL ALAMI (Z.), AIT ADDI (A.) – **Ann. Chim. Sci. Mat.**, **25** (2000), p. 187.
- (18) VEDDER (V.), VERMILYA (D.A.) – **Trans. Faraday. Soc.**, **65** (1969), p. 561.
- (19) BAZZI (L.), SALGHI (R.), EL ALAMI (Z.), EL ISSAMI (S.), KERTIT (S.), HAMMOUTI (B.) – Soumis à **Rev. Mét.-CIT/SGM** (2001).
- (20) GUI (J.), DEVINE (T.M.) – **Scripta Met.**, **21** (1987), p. 853.
- (21) GRAIG (J.G.), NEWMAN (R.C.), JAMATT (M.R.), HOLROYD (N.J.H.) – **J. Physique**, colloque C3, n° 9, Suppl. 48 (1987), p. 825.
- (22) BRETT (C.K.A.), GOMES (I.A.R.), MARTTINS (P.S.) – **Corros. Sci.**, **36** (1994), p. 915.
- (23) BAIRAMOW (A.K.H.), ZAKIPOUR (S.), LEYGRAF (C.) – **Corros. Sci.**, **25** (1985), p. 69.
- (24) XU (N.), TOMPSON (G.E.), DAWSON (J.L.), WOOD (G.C.) – **Corros. Sci.**, **34** (1993), p. 11.
- (25) SALGHI (R.) – Thèse de Doctorat en Sciences, Oujda, Maroc (1999).