

**EFFET D'INHIBITION DE LA CORROSION DE DEUX ALLIAGES  
D'ALUMINIUM 6063 ET 3003 PAR QUELQUES CATIONS METALLIQUE EN  
MILIEU CHLORURE**

**Rachid Salghi**

*Laboratoire d'Analyses Agro-alimentaires, Ecole Supérieure de Technologie d'Agadir, B.P: 33/S Agadir  
MAROC, E-mail: salghi@esta.ac.ma*

**Lahcen Bazzi, Mina Zaafrani**

*Laboratoire de Chimie - Physique, Equipe de Chimie Moléculaire et Corrosion, Faculté des Sciences  
d'Agadir, B.P: 28/S –Agadir - Maroc.*

*Received 26-02-2002*

**Abstract**

The comparative study of the corrosion inhibition of two aluminium 3003 and 6063 alloys by metal cations such as magnesium and lithium is carried out in a sodium chloride solution 3%. The result obtained in the use of the electrochemical technique shows that for 3003 alloy, the  $Mg^{2+}$  ions reduced the pitting corrosion. This increases the difference between the potential of pitting and the potential of corrosion. These ions presented the best inhibition action in the temperature range of 25 to 55 °C. The inhibition efficiency increases with the concentration of these ions and reaches the value of 80% at  $5 \cdot 10^{-2}$  M. In the case of the aluminium 6063 alloy, the best inhibition is obtained in the presence of the  $Li^{+}$  ions. The increase of the concentration of these ions increases the difference between the potential of pitting and the potential of corrosion. The rise of the temperature of 25 in 55 °C improves the resistance to corrosion of this alloy in blank medium. However, in the presence of the  $Li^{+}$  ions, the inhibitive efficiency decreases when the temperature increases

**Introduction**

L'aluminium et ses alliages acquièrent leur stabilité à travers le film d'oxyde-hydroxyde formé à la surface. Cependant les ions chlorures sont caractérisés par leur facilité de pénétrer dans ce film et par la formation de complexes solubles. Bockris et Minevski<sup>1</sup> ont examiné le mécanisme de passivation de l'aluminium et de ses alliages. Ils ont conclu que pour des valeurs de pH allant de 8 à 11, il y a formation d'une couche poreuse constituée par  $Al(OH)_3$  de structure amorphe et par  $Al_2O_3$  cristallisé.

L'action des cations métalliques tels que le cuivre, magnésium, zinc, cérium, bismuth, lithium et nickel sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium est très peu étudiée.<sup>1-4</sup> Certains cations tels que les ions  $Cu^{2+}$  peuvent se comporter comme des inhibiteurs ou des activants de la corrosion des alliages d'aluminium selon leur concentration.<sup>5-6</sup>

Malgré le nombre relativement élevé de travaux consacrés à l'inhibition de la corrosion des alliages d'aluminium, il reste tout de même un certain nombre d'aspects sujets à controverse. Les auteurs ont essentiellement axés leurs recherches sur le comportement anodique et le mécanisme d'action de la plupart des inhibiteurs testés restés à débattre. D'autant plus que l'action inhibitrice d'un tel inhibiteur peut varier d'un alliage à un autre. Nous nous sommes aperçus également de la rareté des travaux entrepris sur l'inhibition de la corrosion des alliages d'aluminium par les cations métalliques. Nous citons en particulier les ions lithium et magnésium. L'effet inhibiteur des ions lithium est peu étudié dans les milieux chlorurés. La plupart des études ont été réalisées en milieux bicarbonates.<sup>7-9</sup>

L'objectif de ce travail, est l'étude de l'inhibition de la corrosion de deux alliages d'aluminium 6063 et 3003 par les cations métalliques  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en milieu NaCl 3%.

### Partie expérimentale

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule thermostatée avec trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de 0,5 cm<sup>2</sup>, l'électrode au calomel saturée et la contre électrode en forme de disque de platine placé vis-à-vis de l'électrode de travail.

La composition des alliages d'aluminium 3003 et 6063 est donnée dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Composition chimique des alliages d'aluminium 3003 et 6063.

	Al %	Mg %	Si %	Mn %	Fe %	Zn %	Cu %	Ti %	Ni %	Cr %
6063	balance	0,53	0,44	0,04	0,19	<0,002	<0,03	<0,002	<0,003	<0,002
3003	balance	0,95	0,12	1,27	0,31	0,010	0,008	0,015	-	0,005

Le montage expérimental utilisé pour 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-potentiel.

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 décroissante allant jusqu'à 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 de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Cette valeur nous permet la réalisation des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'électrode de travail est immédiatement introduite dans l'électrolyte. Un potentiel de  $-2 \text{ V}$  est alors imposé pendant une minute pour réduire toutes les espèces électroactives pouvant exister sur la surface métallique.<sup>6-10</sup> On fait ensuite le balayage dans le sens des potentiels croissants. Cette procédure nous permet également d'obtenir des résultats reproductibles. Les caractéristiques électrochimiques conçues dans ce manuscrit représentent la moyenne d'au moins trois essais reproductibles.

La solution corrosive est une solution à 3% de chlorure de sodium. Le milieu électrolytique est préalablement désaéré pendant une demi-heure par barbotage d'azote. Les solutions contenant les ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  sont préparées par dissolution de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{MgSO}_4$  anhydre de marque Merck et de pureté 99,99% dans le milieu témoin. 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,<sup>11</sup> résultat en accord avec les travaux de Moshier et al.<sup>12</sup>

## Résultats

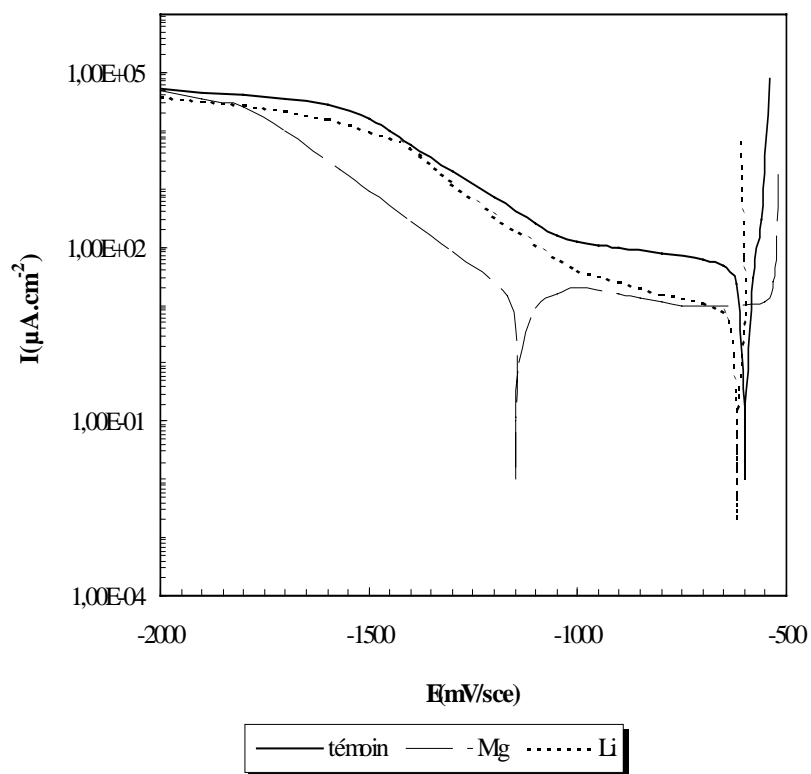
### Etude comparative

#### Cas de l'alliage 3003

Les courbes de polarisation de l'alliage 3003 dans une solution de NaCl 3% sans et avec addition des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  à une concentration de  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  sont illustrées dans 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. Dans la branche cathodique, on distingue trois domaines de potentiel: Le premier domaine est observable à des surtensions plus négatives (inférieures à  $-1,5 \text{ V}$ )

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.<sup>13</sup> 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 de l'électrode.<sup>14</sup> La détermination de la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{cor}}^{\circ}$ ) se fait dans ce cas par l'extrapolation du courant du palier au potentiel de corrosion.<sup>15</sup>



**Figure 1.** Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu chloruré sans et avec addition des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  M.

L'addition des ions  $\text{Li}^+$  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  $\text{Mg}^{2+}$  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 regroupés dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Caractéristiques électrochimiques des alliages d'aluminium 3003 et 6063 en milieu chloruré, sans et avec addition des inhibiteurs à  $5 \times 10^{-2}$  M.

Alliages	Solution	$E_{cor}$ (mV/ecs)	$E_{piq}$ (mV/ecs)	$I_{cor}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$I_p$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$E_{piq} - E_{cor}$ (mV)	E (%)
3003	témoin	-600	-600	50	-	0	-
	$Mg^{2+}$	-1120	-540	10	8	580	80
	$Li^+$	-620	-620	9	-	0	82
6063	témoin	-680	-680	21	-	0	-
	$Mg^{2+}$	-1030	-620	7	40	410	67
	$Li^+$	-1140	-620	4	10	520	81

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

$$E\% = (1 - I_{cor} / I_{cor}^o) \times 100$$

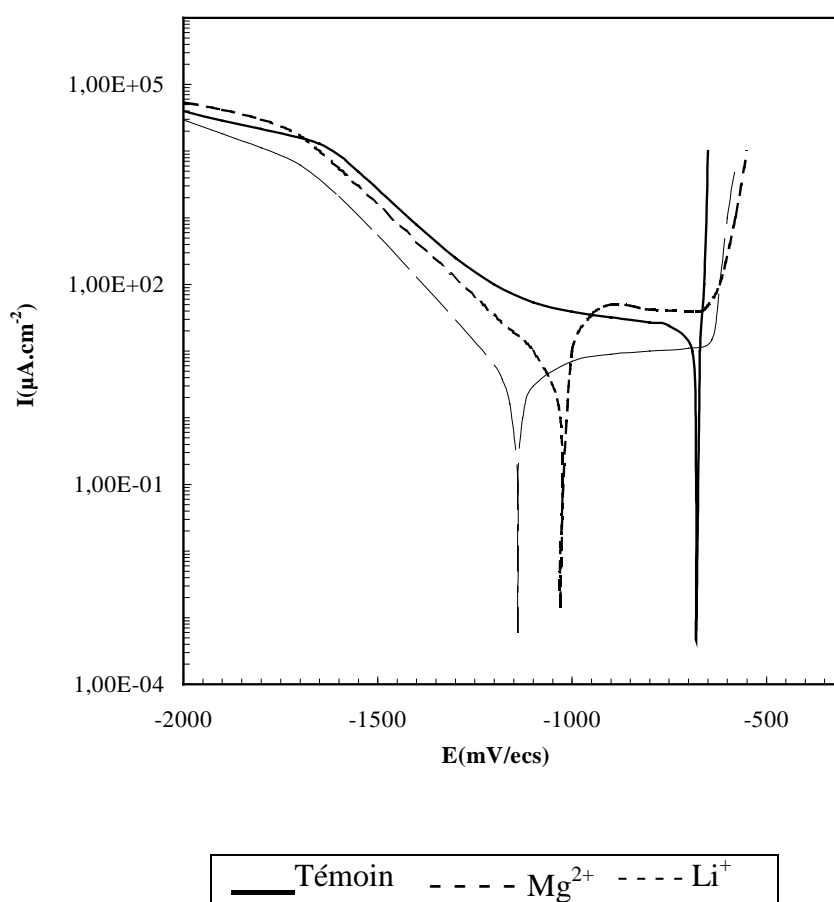
où  $I_{cor}$  et  $I_{cor}^o$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion dans le milieu, avec et sans inhibiteur.

L'analyse des résultats obtenus montre que ces deux ions 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 du courant de corrosion conduisant à une bonne efficacité inhibitrice E%. En présence des ions  $Mg^{2+}$  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 piqûration ( $E_{piq}$ ), la densité de courant augmente brusquement et il y a piqûration de l'alliage d'aluminium 3003. La densité de courant de passivation prend la valeur  $8 \mu A/cm^2$  en présence des ions  $Mg^{2+}$ . La différence  $E_{piq} - E_{cor}$  entre le potentiel de piqûration et le potentiel de corrosion prend la valeur de  $580 \mu A \cdot cm^{-2}$ . Les ions  $Li^+$  ne semblent pas affecter l'allure générale des courbes de polarisation par rapport au milieu

témoin. La sensibilité à la piqûration de l'alliage 3003 n'est pratiquement pas modifiée par la présence de ces ions. Le potentiel de piqûration reste confondu avec le potentiel de corrosion.

### Cas de l'alliage 6063

La figure 2 représente les courbes de polarisation de l'alliage 6063 relevées dans une solution à 3% de chlorure de sodium sans et avec addition des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Les paramètres électrochimiques sont donnés dans le tableau 2.



**Figure 2.** Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 6063 en milieu chloruré sans et avec addition des ions métalliques.

Nous remarquons que l'addition des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  a pour effet un déplacement remarquable du potentiel de corrosion ( $E_{\text{cor}}$ ) vers des valeurs plus négatives. Le déplacement le plus important est obtenu avec l'addition des ions lithium. L'allure des

courbes anodiques montre que l'alliage d'aluminium 6063 présente un phénomène de passivation avec rupture de passivité par attaque localisée. Le potentiel de piqûration reste peu affecté par la présence de ces ions.

L'étude comparative de l'effet inhibiteur des ions testés montre que les ions lithium présentent la meilleure action inhibitrice aussi bien dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique. En effet l'estimation de la vitesse de corrosion par extrapolation de la pente de Tafel indique que la valeur minimale est obtenue par addition des ions  $\text{Li}^+$ . De plus, la différence entre le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration est très élevée en présence des ions  $\text{Li}^+$  comparativement aux valeurs déterminées par addition des ions  $\text{Mg}^{2+}$ , (tableau 2).

Compte tenu de ces résultats, nous avons jugé opportun d'effectuer une étude détaillée de l'action inhibitrice des ions lithium sur la corrosion de l'alliage 6063 et des ions de magnésium sur la corrosion de l'alliage 3003.

### **Etude détaillé des effets des ions magnésium et lithium**

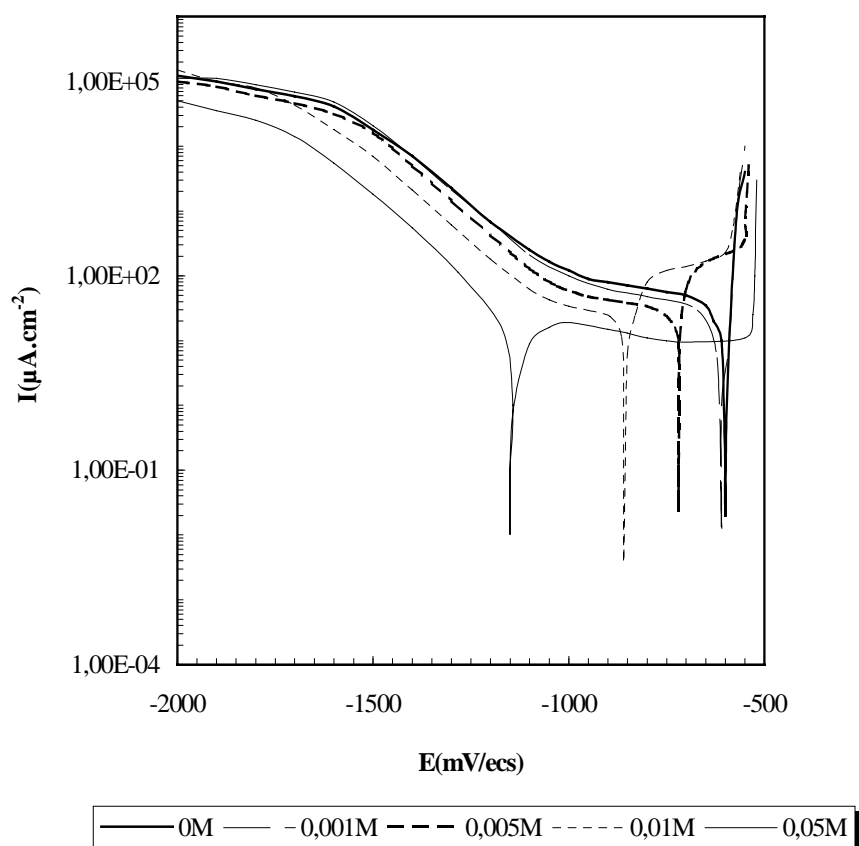
#### **Effet de la concentration**

#### **Cas de l'alliage 3003**

La figure 3 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  $5 \times 10^{-2}$  M. La température de la solution est de 25 °C.

Les déterminations électrochimiques issues des courbes de polarisation sont regroupées dans le tableau 3.

L'analyse des résultats obtenus montre que l'accroissement de la concentration en ions  $\text{Mg}^{2+}$  s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant de corrosion. La longueur du palier de courant cathodique enregistrée dans le milieu témoin a tendance à se raccourcir lorsque la concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  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. A la concentration  $5 \times 10^{-2}$  M en ions  $\text{Mg}^{2+}$ , on obtient l'effet inhibiteur maximum aussi bien pour la corrosion uniforme ( $E\% = 80\%$ ) que pour la corrosion par piqûre ( $\Delta E = E_{\text{piq}} - E_{\text{cor}} = 580$  mV). Ces résultats montrent également que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  ont essentiellement une action cathodique.



**Figure 3.** Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 3003 en milieu chloruré sans et avec addition des ions  $\text{Li}^+$  à différentes concentrations.

### Cas de l'alliage 6063

La figure 4 illustre les courbes de polarisation de l'alliage 6063 dans une solution de NaCl 3% sans et avec addition des ions lithium à différentes concentrations comprises entre 0 et  $5 \times 10^{-2}$  M. Le tracé de ces courbes est effectué à 25 °C. Les différents paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau 3.

Au terme des résultats obtenus, les remarques suivantes peuvent être annoncées:

\* l'addition des ions  $\text{Li}^+$  favorise la passivation de l'alliage 6063. L'étendue du domaine de passivation est d'autant plus marquée que la concentration en ions  $\text{Li}^+$  est importante.



\* Les densités de courant cathodiques subissent une nette diminution à partir d'une concentration de  $10^{-2}$  M en ions  $\text{Li}^+$ .

\* La densité de courant de corrosion diminue avec l'accroissement de la teneur en ions  $\text{Li}^+$  et devient constante lorsque la concentration de ces ions dépasse  $5 \times 10^{-3}$  M.

\* L'addition des ions  $\text{Li}^+$  au milieu corrosif s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ce déplacement est d'autant plus marqué que la teneur en ces ions est élevée.

Notons que l'efficacité inhibitrice augmente avec la teneur des ions lithium en solution et atteint une valeur maximale de l'ordre de 84% à  $5 \times 10^{-3}$  M. Pour des concentrations supérieures, cette efficacité inhibitrice demeure sensiblement constante.

**Tableau 3.** Caractéristiques électrochimiques des alliages d'aluminium 3003 et 6063 en milieu chloruré, sans et avec addition des ions  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  à différents concentrations.

solution	C (M)	$E_{\text{cor}}$ (mV/ecs)	$E_{\text{piq}}$ (mV/ecs)	$I_{\text{cor}}$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$I_{\text{p}}$ ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$E_{\text{piq}} - E_{\text{cor}}$ (mV)	E (%)
3003 $\text{Mg}^{2+}$	0	-600	-600	50	-	-	-
	$10^{-3}$	-646	-646	42	-	-	16
	$5 \times 10^{-3}$	-724	-600	35	282	124	30
	$10^{-2}$	-860	-580	25	166	280	50
	$5 \cdot 10^{-2}$	-1120	-540	10	8	580	80
6063 $\text{Li}^+$	0	-680	-680	21	-	-	-
	$10^{-3}$	-700	-680	16	-	20	26
	$2 \times 10^{-3}$	-800	-650	7	38	150	68
	$5 \times 10^{-3}$	-966	-660	3.5	30	306	84
	$10^{-2}$	-1062	-644	4	17	418	81
	$5 \times 10^{-2}$	-1140	-620	4	10	520	81

## Effet de la température

### Cas de l'alliage 3003

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 ( $5 \times 10^{-2}$  M) à différentes températures comprises entre 25 °C et 55 °C. Les caractéristiques électrochimiques sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Caractéristiques électrochimiques des alliages d'aluminium 3003 et 6063 en milieu chloruré sans et avec addition des ions  $Mg^{2+}$   $5 \times 10^{-2}$  M à différentes températures.

	solution	T (°C)	$E_{cor}$ (mV/ecs)	$E_{piq}$ (mV/ecs)	$I_{cor}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$I_p$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$\Delta E$ (mV)	E (%)
3003	témoin	25	-600	-600	50	-	0	-
		35	-630	-620	81	-	10	-
		45	-580	-570	97	-	10	-
		55	-650	-640	111	-	10	-
	$Mg^{2+}$	25	-1120	-540	10	8	580	80
		35	-1120	-560	12	13	560	85
		45	-1100	-560	13	36	540	87
		55	-1125	-524	15	67	601	87
6063	témoin	25	-680	-680	21	-	0	-
		35	-680	-680	23	-	0	-
		45	-720	-680	11	-	40	-
		55	-800	-560	5	21	240	-
	$Li^+$	25	-1140	-620	4	9	520	81
		35	-1220	-620	5	10	600	78
		45	-1200	-540	6	11	660	45
		55	-1160	-500	4	25	660	20

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  $I_{cor}^o$  croit lorsque la température passe de 25 °C à 55 °C. La valeur maximale de  $I_{cor}^o$  est de l'ordre de 111  $\mu A/cm^2$  à 55 °C (Tableau 4).

En présence des ions  $Mg^{2+}$ , la variation de la température de 25 à 55 °C ne modifie pas l'allure générale des courbes cathodiques. Le potentiel de corrosion reste moins affecté par cette élévation de la température. Néanmoins, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur 80% à 25 °C à une valeur de 87% à 55 °C.

Dans la branche anodique, l'alliage 3003 manifeste un phénomène de passivation avec rupture de passivité pour des températures allant jusqu'à 55 °C. La densité de courant de passivation ( $I_p$ ) subit une augmentation dans cette intervalle de température (Tableau 4).  $I_p$  passe de 8  $\mu A \cdot cm^{-2}$  à 25 °C à 67  $\mu A \cdot cm^{-2}$  à 55 °C.

### Cas de l'alliage 6063

Les paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisation de l'alliage 6063 dans une solution de NaCl 3% sans et avec addition d'ions lithium à  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  à des températures allant de 25 à 55 °C sont donnés dans le tableau 4.

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

En absence des ions  $\text{Li}^+$ , l'augmentation de la température de 25 à 55 °C s'accompagne d'une nette diminution de la densité du courant de corrosion ( $I_{\text{cor}}$ ). Le potentiel de corrosion subit quand à lui un déplacement vers des valeurs plus négatives. Cependant, la différence

$\Delta E = E_{\text{piq}} - E_{\text{cor}}$  n'est significative qu'à la température 55 °C. Ces résultats montrent que l'élévation de la température de 25 à 55 °C améliore la résistance à la corrosion uniforme et par piqûre de l'alliage 6063 dans NaCl 3%.

En présence des ions  $\text{Li}^+$ , la densité de courant de corrosion est très inférieure à celle du témoin pour toutes les températures d'essai. La faible efficacité inhibitrice obtenue à 45 et 55 °C est due à la faible vitesse de corrosion enregistrée dans le milieu témoin à ces températures. La différence  $\Delta E = E_{\text{piq}} - E_{\text{cor}}$  est nettement supérieure à celle déterminée dans le milieu témoin et ce pour toutes les températures d'essai. Ce résultat montre la bonne performance de l'alliage 6063 en présence des ions  $\text{Li}^+$ .

### Discussion

Nous avons examiné dans ce travail l'action des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sur le comportement électrochimique de deux alliages d'aluminium 3003 et 6063 en milieu NaCl 3%.

### Cas de l'alliage 3003

Les résultats obtenus montrent que les ions  $\text{Li}^+$  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.<sup>16-17</sup> Les ions  $\text{Mg}^{2+}$  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 piqûration.

L'étude détaillée de l'influence des ions  $Mg^{2+}$  montre que leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en solution et atteint la valeur maximale d'environ 80% pour une concentration de  $5 \times 10^{-2} M$ . 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 les potentiels de piqûration et de corrosion. Ces résultats peuvent être interprétés par l'adsorption de ces ions à l'interface métal-électrolyte. D'après Salghi,<sup>18</sup> les ions  $Mg^{2+}$  ont tendance à se 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 °C et 55 °C provoque une légère augmentation de la vitesse de corrosion.

### Cas de l'alliage 6063

Les résultats obtenus montrent que l'addition des ions  $Li^+$  et  $Mg^{2+}$  améliorent la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063. On assiste en effet à une diminution de la densité de courant de corrosion et à un accroissement de l'écart entre le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration en présence de ces ions.

L'étude comparative de l'action inhibitrice des ions testés permet de distinguer les ions  $Li^+$  comme meilleur inhibiteur; ce qui nous a incité à réaliser une étude détaillée de l'influence de ces ions. Les résultats obtenus dans ce cadre montre que l'augmentation de la concentration des ions  $Li^+$  en solution provoque un déplacement de  $E_{cor}$  vers des valeurs plus négatives. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution des densités de courant cathodiques d'autant plus marquée que la concentration des ions  $Li^+$  est élevée. Ces ions ont donc une action cathodique. L'efficacité inhibitrice atteint la valeur maximale de l'ordre de 84% dès une concentration égale à  $5 \times 10^{-3} M$  et l'écart  $\Delta E = E_{piq} - E_{cor}$  s'élargit lorsque la teneur en ions  $Li^+$  croît. Les travaux de Morans et col<sup>19</sup> sur l'action des ions  $Li^+$  envers la corrosion des alliages d'aluminium 8090 et 2091 corroborent les résultats présentés dans ce manuscrit. Ces auteurs ont montré que la dissolution des alliages 8090 et 2091 décroît avec l'élévation de la teneur en ions  $Li^+$  en solution, ce qui a été expliqué par la participation de ces ions à la formation de la couche de passivation à la surface métallique. Gui et Devine<sup>16</sup> ont mis en évidence la présence du lithium à la surface métallique de l'alliage d'aluminium 6061 par analyse au SIMS du

film d'oxyde. Par ailleurs Graig et al.<sup>20</sup> ont attribué l'effet inhibiteur des ions  $\text{Li}^+$  à la formation du méta-aluminate de lithium ( $\text{LiAlO}_2$ ) à l'interface métal-électrolyte. Ce composé, étant moins soluble, se précipite à la surface métallique et conduit à la stabilité du film d'oxyde.

L'augmentation de la température de la solution corrosive provoque un changement du comportement de l'alliage 6063. La densité de courant de corrosion ( $I_{\text{cor}}$ ) décroît avec l'élévation de la température pour atteindre la valeur minimale à 55 °C. Ce phénomène pourrait être attribué à la nature du film d'oxyde-hydroxyde formé à la surface métallique. Selon Vedder et Vermilya,<sup>21</sup> le développement du film d'oxyde-hydroxyde se fait en trois étapes: d'abord la formation de l'hydroxyde d'aluminium amorphe ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) suivie par la formation de la boehmite cristallisée ( $\text{AlOOH}$ ). Ces deux étapes sont rapides et engendrent une couche poreuse, identique aux membranes bipolaires. La dernière étape est souvent lente, durant laquelle il y a germination de la bayérite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) sous forme d'une couche compacte. L'élévation de la température augmente la cinétique de germination de la bayerite et par suite affaiblit les propriétés électrocatalytiques du film passif. La variation de la température de 25 à 55 °C a aussi pour effet de minimiser la sensibilité à la piqûration de l'alliage 6063. Les ions lithium catalysent probablement la croissance du film d'oxyde dans les zones d'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$ . Ils réagissent avec les ions chlorures pour former le chlorure de lithium plutôt que le chlorure d'aluminium.<sup>7-8</sup> Ce dernier est reconnu comme précurseur de la corrosion localisée des alliages d'aluminium.<sup>1</sup>

### Conclusion

Sur la base des résultats et discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées:

\* L'étude comparative de l'action de ces ions permet de classer les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$  comme meilleurs inhibiteurs respectivement pour les alliages 3003 et 6063. Ils ont un effet bénéfique aussi bien sur la corrosion uniforme que sur la sensibilité à la piqûration de ces deux alliages.

\* L'étude de l'influence de la température révèle que l'alliage d'aluminium 6063 devient de plus en plus résistant lorsque la température de la solution témoin croît de 25 à 55 °C.

\* En présence des ions  $\text{Li}^+$ , l'augmentation de la température provoque une décroissance de l'efficacité inhibitrice, mais améliore de manière effective la résistance à la corrosion par piqûre de l'alliage d'aluminium 6063.

\* L'efficacité inhibitrice des ions  $\text{Mg}^{2+}$  reste importante dans l'intervalle de température allant de 25 °C à 55 °C. Ce qui témoigne de l'alliage 3003 la bonne action de ces ions même à haute température.

### Références

1. J. O. M. Bockris et L. J. V. Minevski, *J. Electroanal. Chem* **1993**, 349, 375–414.
2. F. Mansfeld, Y. Wang, H. Shih, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 74–75.
3. L. Bazzi, S. Kertit, M. Hamdani, *Revue de métallurgie* **1995**, 92, 690–693.
4. J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira et C. M. Rangel, *J. App. Electrochem.* **1990**, 20, 874–876.
5. L. Bazzi, S. Kertit et M. Hamdani, *Revue de métallurgie* **1994**, 91, 1835–1843.
6. C. B. Breslin et L. P. Friery, *Corros. Sci.* **1994**, 36, 231–240.
7. L. Bazzi, S. Kertit et M. Hamdani, *J. Chim. phys.* **1997**, 94, 93–104.
8. J. C. S. Fernandes et M. G. S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 2659–2661.
9. C. M. Rangel et M. A. Travassos, *Corros. Sci.* **1992**, 33, 327–343.
10. S. Berrada, M. ELBoujdaini et E. Ghali, *J. App. Electrochem.* **1992**, 22, 1065–1071.
11. L. Bazzi, Thèse d'Etat, Agadir **1995**.
12. W. C. Moshier, G. D. Davis et J. S. Ahern, *Corros. Sci.* **1987**, 27, 785–800.
13. D. M. Darzic and J. Popic, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 357, 105–116.
14. R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, A. Bouchart, S. Kertit, Z. A. Ait Addi et Z. El Alami, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2000**, 25, 187–200.
15. L. Bazzi, S. Kertit, M. Hamdani, *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 1612–1628.
16. J. Gui et T. M. Devine, *Scripta Metall.* **1987**, 21, 853–857.
17. J. G. Craig, R. C. Newman, M. R. Jarrett, N. J. H. Holroyd, *J. Phys. (Paris)*, **1987**, 48, 825–830.
18. R. Salghi, Thèse de Doctorat en Sciences **1999** Oujda Maroc.
19. J. P. Morans, E. A. Tarke, G. E. Stoner, G. L. Cahen; Paper n° 203, NACE, Houston **1986**.
20. J. G. Craig, R. C. Newman, M. R. Jarrett, N. J. H. Holroyd, *J. Phys. (Paris)*, **1987**, 48, 825–830.
21. W. Vedder, D. A. Vermilyea, *Trans. Faraday. Soc.* **1969**, 65, 561–567.

### Povzetek

Izvršena je bila primerjalna raziskava inhibicijskega učinka kationov magnezija in litija na korozijo aluminijevih zlitin 3003 in 6063 v 3% raztopini natrijevega klorida. Elektrokemična metoda je pokazala, da ion  $\text{Mg}^{2+}$  zmanjšuje točkasto korozijo, kar povečuje razliko med potencialoma zajede in korozije. Največji inhibicijski učinek teh ionov je v razponu temperature med 25 in 55 °C. Inhibicijski učinek raste s koncentracijo ionov in dosega 80% pri  $5 \cdot 10^{-2}$  M. Največja inhibicija je dosežena pri zlitini 6063 z  $\text{Li}^+$  ioni. Povečanje koncentracije teh ionov povečuje razliko med potencialom zajede in korozije. Povišanje temperature od 25 na 55 °C poveča odpornost zlitine proti koroziji v primerjalnem mediju. Inhibicijski učinek  $\text{Li}^+$  ionov se zmanjšuje pri povišanju temperature.