République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université du 20 Août 1955-Skikda
Faculté de Technologique
Département de Génie Mécanique

Université 20 Août 1955
SKIKDA

MEMOIRE DU MAGISTER
***Option** : Mécanique des matériaux et des surfaces*

Théme

Influence de la température et de l'agitation du liquide de refroidissement sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile

***Présenté Par:** HAROUAKA Saad*

***Soutenu le** : 27 / 12 / 2013*

Devant le jury

Président	*Mr. LEGOUERA Messaoud*	*Professeur*	*U.Skikda*
Rapporteur	*Mr. BELIARDOUH Nasser Eddine*	*Maitre de conférences*	*U.Annaba*
Examinateurs			
	Mme. ABDERRAHMANE Sihem	*Professeur*	*U.Annaba*
	Mr. ASSALA Omar	*Maitre de conférences*	*U.Annaba*
	Mr. METATLA Abderrezak	*Maitre de conférences*	*U.Skikda*

Année 2012/2013

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire unité des recherches (DRA**)** à l'usine ARCELOR MITTAL ANNABA, au laboratoire de Métallurgie physique & métallographie de l'université de BADJ Mokhtar Annaba.

J'exprime mes remerciements les plus distingués à mon professeur et encadreur **BELIARDOUH Nasser Eddine**, professeur à l'université BADJ Mokhtar Annaba, en reconnaissance de sa compétence, de son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

J'exprime mes grands remerciements à Monsieur **LEGUERA Messaoud**, professeur à l'université 20 Aout 1955 Skikda de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier très sincèrement **Madame ABDERRAHMANE Sihem**, professeur à l'université BADJ Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur **ASSALA Omar**, Maître de conférence à universitaire BADJ Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de faire partie du jury et juger ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département des Génie mécanique, surtout chef de département Monsieur **METATLA Abderrazak**, Maître de conférence à université de 20 Aout 1955, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes ayant aidé de prés ou de loin à l'achèvement de cette thèse et plus particulièrement : Bilal Labo, Monsieur BELACHIA.M et ma sœurs Sihem, Noura, etc …

Dédicace

A mon père

A ma très chère mère

A tous ceux qui me sont chers:

Mes frères (Sabar, Fouzi, Adel, Bilal, Salah)

Ma sœur (Sara)

A (Mohamed,Nessrin,Manar,Nounousa)

A tous mes amis

A tous mes collègues

Résumé

La protection contre la corrosion du matériau constituant le radiateur est habituellement assuré par une formulation adaptée du liquide de refroidissement des moteurs.
Les mécanismes de corrosion et de protection sont complexes. Ils dépendent des conditions physico-chimiques de service (nature de l'inhibiteur) et des caractéristiques du matériau. Le marché national est inondé par une large gamme de produits.
L'étude entreprise a consisté en une caractérisation physico-chimique, par méthodes électrochimiques stationnaires de l'efficacité protectrice d'un liquide de refroidissement constitué principalement de l'eau déminéralisée contenant l'éthylène glycol et 2 types d'inhibiteurs organique et minéral à savoir le benzoate de sodium et le phosphate de sodium.
La formulation a été mise au point en combinant les 3 produits avec leurs concentrations ayant donné le meilleur d'inhibition à la température ambiante.
L'influence de l'agitation, de la température, des cycles thermiques (simulant les périodes de fonctionnement et l'arrêt).
Le mécanisme d'interaction de ces inhibiteurs a été proposé.

Mots-clés : alliage aluminium, Corrosion, inhibiteurs

Abstract

The protection against corrosion in the material of the radiator is usually carried out by a formulation of suitable coolant engines.
The mechanisms of corrosion and protection are complex. They depend on the physicochemical conditions of service (nature of the inhibitor) and the characteristics of the material. The domestic market is flooded with a wide range of products.
The study undertaken consisted of a physical and chemical characterization by electrochemical stationary methods protective efficacy of a coolant consisting mostly of deionized water containing ethylene glycol and 2 types of inhibitors organic and mineral namely, sodium benzoate and sodium phosphate.
The formulation has been developed by combining these products with 3and4 concentrations giving the highest level of inhibition at room temperature.
The influence of agitation, temperature, thermal cycles (periods of simulating operation and stop).
The mechanism of interaction of these inhibitors was proposed...

Keywords: Corrosion, aluminum alloy, inhibitors, electrochemistry.

ملخص

تقوم هده الدراسة لمحاولة الحماية من التآكل للمواد عادة ما يقوم بها صياغة مناسبة لسائل تبريد المحركات .آليات الحماية من التآكل معقدة .وهم يعتمدون على شروط فيزيوكيميائية في الخدمة) طبيعة المثبط وخصائص المواد .وقد أغرقت السوق المحلية مع مجموعة واسعة من المنتجات.

الدراسة التي تتكون من خصائص فيزيوكيميائية من قبل كهروكيمياوية ثابت أساليب ترتكز على الحماية معطيتا كفاءة لسائل التبريد و الذي يتألف أساسا في معظمه من الماء الغير ممعدن الذي يحتوي على الأثيلين جليكول و 2أنواع من مثبطات العضوية والمعدنية وهي بنزوات الصوديوم وفوسفات الصوديوم.

الصياغة وضعت عن طريق الجمع بين منتجاتها مع إعطاء3 و4 تراكيز مع إعطاء مستوى للإعاقة عند درجة حرارة الغرفة (تأثير الانفعال، ودرجة الحرارة ، دورات الحرارية) فترات محاكاة تشغيل وإيقاف و آلية التفاعل بين هذه مثبطات.

الكلمات الرئيسية : التآكل ، سبيكة الالومنيوم ، ومثبطات ، كيمياء كهربائية .

LISTE DES FIGURES

Figures du premier chapitre (*Revue bibliographique***)**

Part.1

Fig 1.1- Pièces d'automobile en aluminium corrodé.

Fig 1.2- Principe de refroidissement par air.

Fig 1.3-Le refroidissement du véhicule : a) représentation organique ; b) représentation schématisée**.**

Fig 1.4- Joint de culasse.

Fig 1.5- Joint de culasse corrodé.

Fig 1.6- Radiateur de refroidissement avec des accessoires.

Fig 1.7- Organes d'automobiles corrodés.

Part.2

Fig 2.1-Évolution du taux de recyclage obligatoire des véhicules.

Fig 2.2-Schéma d'une dendrite.

Fig 2.3-Diagramme de phase des binaires (a) Al-Si (% en poids de Si), (b) Al-Cu (% en poids de Cu).

Fig 2.4-Diagramme de phase des binaires (a) Al-Mg (% en poids de Mg), (b) Al-Zn (% en poids de Zn).

Fig 2.5 -Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium.

Fig 2.6-Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau.

Fig 2.7-Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium.

Fig 2.8-Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium.

Fig 2.9-Principe des tourbillons turbulents conduisant à la formation de creux de corrosion par érosion.

Fig 2.10-Moyens de prévention de la corrosion.

Part.3

Fig 3.1.Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibitrices sur une surface métallique.

Fig 3.2-Potentiel au plan externe d'Helmholtz.

Fig 3.3-Courbes élémentaires électrochimiques I=f(E) expliquant le fonctionnement d'un Inhibiteur passivant par action sur la réaction anodique.

Fig 3.4-Courbes élémentaires électrochimiques I=f(E) expliquant le fonctionnement d'un Inhibiteur passivant par accélération de la réaction cathodique.

Figures du deuxième chapitre (*Matériau et techniques expérimentales***)**

Fig 1.1- Schéma d'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.

Fig 1.2-La macrostructure d'alliage d'aluminium.

Fig 1.3-Photographie du montage.

Fig 1.4- Montage électrochimique

Fig 1.5-Position du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon les processus cathodiques.

Fig 1.6- Les courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps E=f(t).

Fig 1.7-Courbe de polarisation I=f(E).

Fig 1.8- Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.

Fig 1.9- Première méthode de Stern.

Fig 1.10- Tracé pour la détermination de la Résistance de Polarisation.

Figures de troisième chapitre (*Résultats et interprétations***)**

Part.1

Fig 1.1- Micrographies optiques des échantillons AS9U.

Fig 1.2- Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.

Fig 1.3- Modèle schématique de l'état passif de l'aluminium.

Fig 1.4-Courbe de polarisation d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée

Fig 1.5- Évolution du potentiel dans l'eau déminéralisée fortement agité en fonction du temps.

Fig 1.6- Influence de l'agitation sur la courbe de polarisation immergé dans l'eau déminéralisée.

Fig 1.7-Influence de la nature du milieu sur les courbes de polarisation.

Fig 1.8-Influence de l'agitation et de la température sur la corrosion d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée**.**

Part.2

Fig 2.1-Évolution du potentiel d'abandon dans l'éthylène glycol en fonction du temps.

Fig 2.2 - Courbe de polarisation dans 15% d'éthylène glycol.

Fig 2.3 - Courbes de polarisation dans l'eau déminéralisée avec le benzoate de sodium à différentes concentrations.

Fig 2.4- Courbes de polarisation dans l'eau déminéralisée avec le phosphate de sodium à différentes concentrations.

Fig 2.5- Évolution du potentiel d'abandon dans l'eau déminéralisée contenant 10 ppm de benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium en fonction du temps.

Fig 2.6- Courbe de polarisation dans l'eau déminéralisée contenant 10ppm benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium.

Fig 2.7-Courbe de polarisation dans l'eau déminéralisée contenant 15% d'éthylène glycol avec 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de Phosphate de sodium.

Fig 2.8- Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode.

Fig 2.9 - Structure de la double couche électrique de l'interface métal-solution.

Part.3

Fig 3.1- Influence de température avec forte agitation sur les courbes de polarisation de l'alliage AS9U.

Fig 3.2- Microscopie optique de l'état de surface (200X) et (60 X) après les essais de corrosion dans solution formulée en fonctions de la température.

Fig 3.3- Évolution de la R_p pendant les Cycles thermiques de courte durée dans la solution formulée.

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux du premier chapitre (*Revue bibliographique***)**

Part.1

Tab 1.1 : Les avantages et les inconvénients du liquide de refroidissement dans un moteur de véhicule.

Part.2

Tab 2.1 : Familles du d'aluminium moulé.

Tab 2.2 : Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré.

Tab 2.3 : Les facteurs influençant la corrosion.

Tab 2.4 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C.

Tab 2.5 : Température et formes de corrosion de l'aluminium.

Tableaux du deuxième chapitre (*Matériau et techniques expérimentales***)**

Part.1

Tab 1.1 : Composition chimique d'alliage AS9U.

Tab 1.2 : Quelques lectures de micromètre.

Tab 1.3 : La composition chimique de l'eau déminéralisée.

Tab 1.4 : Caractéristiques physiques de l'éthylène-glycol.

Tab 1.5 : Caractéristiques physico-chimiques du benzoate de sodium.

Tab 1.6 : Caractéristiques physico-chimiques du Phosphate de sodium.

Tableaux du troisième chapitre (*Résultats et interprétations***)**

Part.1

Tab 1.1 : Composition chimique du réactif de Killer.

Tab 1.2 : Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.

Tab 1.3: Résultats de l'essai de polarisation sur l'alliage d'aluminium dans l'eau déminéralisée.

Tab 1.4 : Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium fortement agité dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.

Tab 1.5: Caractéristiques électrochimiques d'alliage l'aluminium immergé dans l'eau déminéralisée en fonction de l'agitation.

Tab 1.6: Caractéristiques électrochimiques en fonction de la nature du milieu.

Tab 1.7: Caractéristiques électrochimiques d'alliage d'aluminium immergé dans l'eau déminéralisée sous l'effet de l'agitation et de la température.

Part.2

Tab 2.1 : Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium dans 15% l'éthylène glycol en fonction du temps.

Tab 2.2 : Paramètres électrochimiques dans 15% d'éthylène glycol.

Tab 2.3 : Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée avec le benzoate de sodium à différentes concentrations.

Tab 2.4 : Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée avec le Phosphate de sodium à différentes concentrations.

Tab 2.6 : Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée contenant 10 ppm de benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium.

Tab 2.7 : Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée contenant 15% d'éthylène glycol avec 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de phosphate de sodium.

Part.3

Tab 3.1 : Résultats de l'essai de polarisation sur l'alliage d'aluminium dans Solution formulée avec une forte agitation en fonction de la température.

SOMMAIRE

1ère CHAPITRE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE1 – REFROIDISSEMENT DES MOTEURS A COMBUSTION…… 2

1. Introduction……. 2

1.2. Problèmes des corrosions rencontrés dans les systèmes de refroidissement……. 4

1.2.1. Contexte de l'étude…… 5

1.3. Fluides automobiles…… 6

1.4. Le refroidissement des moteurs à combustion interne……..... 7

1.4.1. Qualités du liquide de refroidissement …… 8

1.4.2. Fonction du circuit de refroidissement…… 9

1.5. Technologie et construction des organes d'automobiles on contact le liquide de refroidissement…… 10

1.6. Les conséquences d'un mauvais refroidissement …….. 13

1.7. Les conséquences d'un excès de refroidissement…….. ……. 13

Conclusion……. 15

PARTIE 2 - COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

2. Généralités sur l'aluminium et ses alliages…….. 16

2.1. Les différents Alliages d'aluminium……..…….. 17

2.1.1. Alliages Al-Si……. 18

2.1.2. Structure des alliages de fonderie……. 18

2.1.3. Influence des impuretés……..... 22

2.2. Comportement vis-à-vis de la corrosion …… 23

2.3. Généralité ……. 23

2.4. Facteurs de corrosion…… 24

2.5. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses…… 26

2.6. Les formes de corrosion de l'aluminium……..…… 30

2.7. Prévention de la corrosion des alliages……. 36

Conclusion……..…….….. …… 37

PARTIE 3 - PROTECTION PAR DES INHIBITEURS DE CORROSION

3. Généralités……..……...…….. 39

3.1. Fonctions essentielles……...……..... 39

3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion…..... 40

3.4. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides…..... 41

3.4.1. Adsorption des inhibiteurs organiques…….……..……..…… 41

3.4.2. Mécanisme de protection de la surface métallique……..……..…….…….. 43
3.4.3. Action de l'inhibiteur par modification des cinétiques réactionnelle…… 45
3.5. Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique…….. 46
3.6. Classification des inhibiteurs…….……..... 48
3.6.1. Inhibiteurs organiques …….……..... 48
3.6.2. Inhibiteurs inorganiques…….……..…..... 50
3.6.3. Inhibiteurs particuliers……..... 51
3.7. Caractérisation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion…….……. 52
Conclusion…….……..... 53

2ème CHAPITRE : MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1.1. Introduction …….……. 55
1.2. Matériau : Alliage d'Aluminium…...……..…… 55
1.2.1. Composition chimique de l'aluminium AS9U (% massique) ……..…….. 55
1.2.2. La microduretré…….. 55
1.2.3. Préparation de l'électrode de travail…… 56
1.3. Milieux d'étude : Antigel et liquides de refroidissement…….……. 57
1.3.1. Constitution des liquides de refroidissement…….. 57
1.3.2. La formule des Inhibiteurs utilisés…….…… 59
1.4. Conditions expérimentales …….. 62
1.5. Techniques électrochimiques…….. 64

3 ème CHAPITRE : RESULTANTS ET INTERPRETATIONS

PARTIE 1- COMPORTEMENT A LA CORROSION EN MILIEU AQUEUS NON INHIBE

1. Etude électrochimique à la température ambiante……..……. 73
1.1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps…… 75
1.2. Courbes de polarisation I=f(E)……..... 77
1.3. Influence des différents paramètres sur le comportement de l'aluminium AS9U…… 78
1.3.1. Effet de l'agitation……..…….. 78
1.3.2. Effet de la qualité de l'eau……..…….…..... 80
1.3.3. Evaluation de la corrosion de l'AS9U sous l'effet de l'agitation et la de température……. 82
Conclusion de la partie .1……. 84

PARTIE 2 - PROTECTION DE L'ALLIAGE A LA TEMPERATURE AMBIANTE

2.1. Efficacité inhibitrice des Inhibiteurs Particuliers ……...…… 85

2.1.1. Ethylène glycol …… 85
2.1.2. Benzoate de sodium …… 89
2.1.3. Phosphate de sodium …… 90
2.2. Association des inhibiteurs …… 92
2.2.1. Ethylène glycol, phosphate de sodium et benzoate de sodium…… 93
2.3. Mécanisme des reactions éléctrochimiques…… 95
2.4. Description de la double couche…… 97
2.5. Influence de l'hydrodynamique …… 99
Conclusion de la partie .2…… 100
PARTIE 3 - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DES CYCLES THERMIQUES
3. Généralités…… 101
3.1. Effet Synergique de la température et de l'agitation …… 101
3.2. Effet des Cycles Thermiques…… 104
3.2.1. Cycles Thermiques de Courte Durée…… 104
3.2.2. Cycles Thermiques de longue Durée …… 105
Conclusion de la partie.3…… 106
CONCLUSION GÉNÉRALE …… 107
Références Bibliographiques …… 111

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Le thème de la thèse est le comportement à la corrosion des alliages à base d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile.

Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, nombreux programmes de recherches sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères…etc., mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

La corrosion a une énorme importance dans notre société. Dans les pays industrialisés ses coûts représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. Elle provoque de graves accidents et dans certains cas, elle peut contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Compte tenu de l'importance de ses applications, il est nécessaire de le protéger contre la corrosion. Pour prévenir ce phénomène, plusieurs techniques peuvent être utilisées à savoir l'addition des inhibiteurs de corrosion.

La protection contre la corrosion du matériau des moteurs automobiles est habituellement assurée par une formulation adaptée du liquide de refroidissement, les mécanismes de corrosion et de protection sont complexes. Ils dépendent des conditions physico-chimiques de service (nature de l'inhibiteur, température de fonctionnement, cyclages thermiques et l'agitation du milieu) et des caractéristiques du matériau (nature de l'alliage, état de surface). Comme matériau d'étude dans ce mémoire a été choisi un alliage d'aluminium de la série4XXXX ayant d'importantes applications dans l'industrie automobile.

L'objectif de ce travail, est l'étude de l'inhibition de la corrosion d'alliage d'aluminium (Al-Si) par des inhibiteurs (organiques et inorganiques)

A cet effet, nous avons utilisé différentes techniques à savoir : la méthode d'extrapolation des droites de Tafel qui est une méthode électrochimique.

Dans le premier chapitre, revue bibliographie présente synthétiquement le rôle du liquide de refroidissement des moteurs à combustion (part.1), les différents alliages d'Aluminium plus une caractérisation de l'alliage 40000, le phénomène de corrosion et le comportement de l'aluminium et ses alliages à la corrosion (part.2) ainsi que les inhibiteurs employés pour lutter contre ce type de corrosion et qui cadre convenablement avec le sujet proposé (part.3).

Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés (propriétés physicochimiques et mécaniques), des techniques d'analyse électrochimique.

Ensuite nous détaillons les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les essais électrochimiques.

Dans le dernier chapitre on présente l'influence de la température et des cycles thermiques sur le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion spécifiques aux liquides de refroidissement de l'alliage Al-Si dans le milieu sans inhibiteurs de corrosion et aussi en présence de deux types d'inhibiteurs de corrosion organique et inorganique.

Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale

Chapitre I
Revue bibliographe

Part.1

REFROIDISSEMENT DES MOTEURS A COMBUSTION

Introduction

Le développement des applications de l'aluminium et de ses alliages, la croissance régulière et soutenue de la consommation s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant d'atouts décisifs dans le choix des utilisateurs, en particulier dans les transports, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage. L'aluminium, allié à d'autres métaux ou traité à froid, se révèle aussi résistant que l'acier. Il confère aux véhicules une résistance améliorée aux chocs, ainsi qu'une meilleure tenue de route, L'emploi de l'aluminium dans l'automobile s'est fortement accru depuis 1995 en Europe et la tendance est analogue aux Etats-Unis et au Japon. Il permet de compenser et d'inverser la tendance à l'augmentation de poids des véhicules constatés depuis 10 ans et liés à la présence de plus en plus d'équipements de confort et de sécurité [1].

1.2. Les problèmes de corrosion rencontrés dans les systèmes de refroidissement

Les conditions d'utilisation, les évolutions du véhicule, les garanties, les attentes du client sont des motifs pour lesquels il est nécessaire d'étudier et de se préoccuper sans cesse de la corrosion des automobiles.

Les problèmes de corrosion à traiter sur les véhicules sont de différents types:

- corrosion d'aspect pour la carrosserie, les pièces mécaniques et les pièces rapportées: ce que le client voit;
- corrosion de perforation pour les pièces en tôle de carrosserie ou de soubassement: propagation le plus souvent de l'intérieur vers l'extérieur et dont l'état final peut affecter la sécurité. L'initialisation de ce type de corrosion est difficilement détectable;
- corrosion fonctionnelle pour les pièces mécaniques ou rapportées à des fonctionnements, réglage et démontrabilité difficiles, ou à la sécurité affectée [2].

1.2.1. Contexte de l'étude

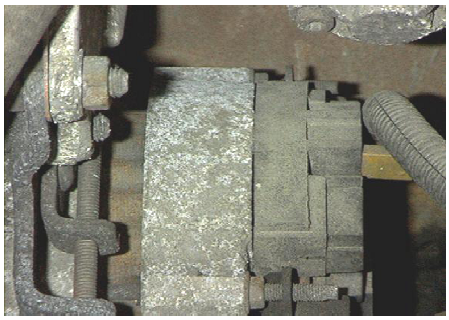
Les raisons qui imposent une évolution permanente de l'étude et du traitement de la corrosion des véhicules sont multiples. Le consommateur veut pouvoir circuler en toute sécurité pendant toutes les périodes de l'année et en toutes régions. Le constructeur d'automobiles doit donc tenir compte des paramètres suivants [2] ;

- Les produits de salage, plus ou moins purs et souvent mélangés à du sable pour une plus grande efficacité,
- La pollution atmosphérique qui entraîne une retombée de pluies acides
- Les conditions climatiques de forte humidité et chaleur de certaines régions.

De plus, un des challenges que doit actuellement résoudre l'industrie automobile concerne l'allégement du véhicule pour réduire la consommation et les pollutions émises.

Toutes ces contraintes orientent les chercheurs du choix des matériaux vers l'utilisation de l'aluminium .Certaines pièces sont sensibles à la corrosion à cause de leur exposition particulière. [3]. Les pièces de fonderie sont massives et à parois épaisses ; la corrosion est alors superficielle et affecte seulement l'aspect, sans modifier la tenue mécanique [4].Dans le cas de l'aluminium l'altération se présente plutôt sous forme d'une piqûration. La figure 1.1 présente la corrosion de certaines pièces usuelles en aluminium.

a) Corrosion d'un support moteur en alliage d'aluminium [2].



b) Corrosion d'un alternateur en alliage d'aluminium [2].

c) Corrosion d'une durite.

d) Corrosion de couvre boite vitesse.

Figure 1.1- *Pièces d'automobile en aluminium corrodées.*

1.3. Fluides automobiles

Les fluides propres au fonctionnement des véhicules sont divers [5] : liquide de batterie, liquide de frein, liquide de refroidissement, carburants et huile.

Les agressions causées par ces liquides sont de deux ordres:

- projections sur les autres pièces environnantes lors de l'utilisation en cas de fuites ou de remises à niveau : détrempe et tachage des peintures carrosserie par les carburants et le liquide lavent glaces, attaque des protections par les liquides de freins et de batterie.
- réactions avec les parois internes des pièces métalliques des circuits.

La corrosion générale de pièces en alliage d'aluminium d'un moteur soumises au liquide de refroidissement est complexe et conduit à une dégradation importante et rapide. Les pièces de fonderie sont massives et à parois épaisses ; la corrosion est alors superficielle et affecte seulement l'aspect, sans modifier la tenue mécanique [4]. Dans le cas de l'aluminium l'altération se présente plutôt sous forme d'une piqûration.

1.4. Le refroidissement des moteurs à combustion interne

Du fait de son principe de base et des frottements entre les pièces en mouvement, le moteur thermique produit beaucoup de chaleur. Il doit donc être maintenu à une température de fonctionnement constante (en général entre 70 et 90°C).

Le bloc moteur et la culasse sont donc aménagés pour permettre la circulation d'un fluide réfrigérant (air ou eau). Les moteurs sont en principe refroidis par air ou par liquide. La plupart des moteurs automobiles sont refroidis par liquide.

Le refroidissement par air

- **Principe**

La culasse et le bloc moteur sont dotés d'ailettes dont la fonction est d'offrir une plus grande surface de contact avec l'air.

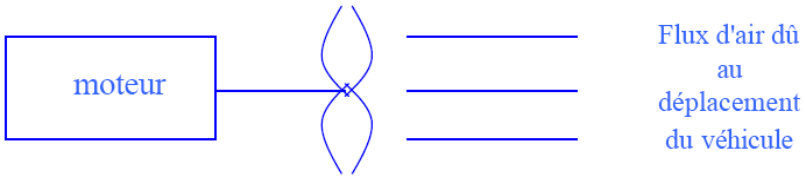


Figure 1.2- *Principe de refroidissement par air*

Le refroidissement par eau

- **Principe**

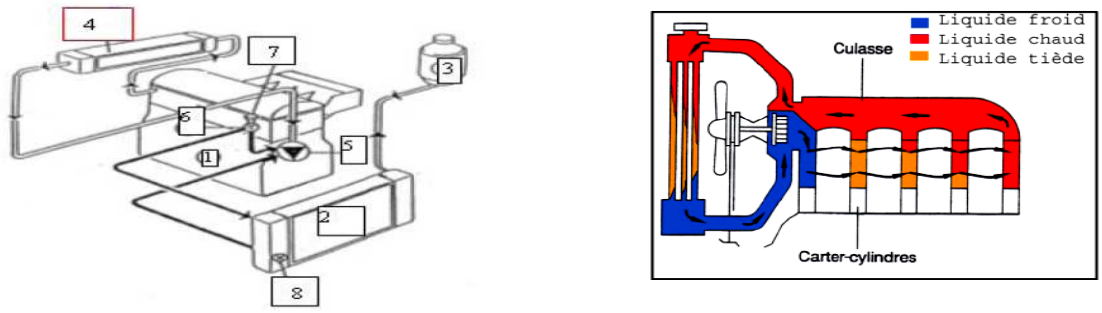
Un circuit de refroidissement liquide est plus compliqué, et donc plus onéreux qu'un circuit de refroidissement à air. Cependant, un circuit de refroidissement liquide présente de nombreux avantages. Un moteur ainsi refroidi est plus silencieux, car les chambres de combustion sont entourées par le liquide de refroidissement (eau plus divers additifs, par exemple antigel) qui fait office d'écran antibruit.

Dans ce système, l'eau sert d'agent de transmission de la chaleur à l'intérieur du moteur et l'air extérieur: c'est le principe de « l'échange de température ».

Le plus chaud cédera des calories au plus froid : le liquide de refroidissement qui se trouve dans les chambres aménagées au sein du moteur doit être refroidi après avoir absorbé la chaleur dégagée par ce dernier, la culasse et le bloc moteur comportent des chambres dans lesquelles circule le liquide de refroidissement (à base d'eau déminéralisée et d'antigel).

Cette circulation est assurée par une pompe à eau et par la différence de masse volumique (thermosiphon).

Le liquide chaud est dirigé vers l'entrée du radiateur et ressort par le bas en se refroidissant.



(a) (b)

Figure 1.3- *Le refroidissement du véhicule : a) représentation organique ; b) représentation schématisée.*

1- moteur ; 2- radiateur ; 3- vase d'expansion ; 4- radiateur de chauffage (aérotherme) ; 5- pompe à eau ; 6- thermostat ; 7- purgeur ; 8- thermo contact Mono ventilateur ; 9- soupape vase d'expansion ; 10- moto ventilateur ; 11- thermo contact ; 12- témoin alerte.

1.4.1. Qualités du liquide de refroidissement

Le liquide de refroidissement (mélange d'eau et de glycol) à une fonction caloportrice mais aussi d'antigel. Son influence est d'autant plus importante qu'il est en contact avec différents métaux (fonte du bloc moteur, acier des canalisations, aluminium de fonderie de la culasse ou de la pompe à eau, aluminium en feuillard des tubes du radiateur de refroidissement) que sa température est élevée, qu'il circule à fort débit [6]. L'entraînement d'ions métalliques à la surface du métal peut aussi conduire à une corrosion galvanique conduisant à la ruine du circuit.

1.4.2. Fonction du circuit de refroidissement

Le fonctionnement du moteur à combustion interne dégage de la chaleur. Ceci est dû essentiellement à :

- La combustion des gaz dans le cylindre
- Aux frottements mécaniques des pièces

L'élévation de température du moteur a pour effet :

- De dilater les pièces
- De modifier les propriétés des matériaux
- D'altérer le lubrifiant
- De modifier les conditions de carburation

Le circuit de refroidissement a généralement 3 fonctions :

- Evacuer les calories
- Réguler la température de fonctionnement du moteur
- Assurer le chauffage de l'habitacle

Le circuit de refroidissement peut aussi être utilisé pour réchauffer le circuit de carburant.

En ce tableau 1-1 on résumé quelques avantages et inconvénients du liquide de refroidissement dans un moteur.

Tableau 1.1 *: Les avantages et les inconvénients du liquide de refroidissement dans un moteur de véhicule.*

Avantages		Inconvénients
• Moteur moins bruyant • Refroidissement mieux contrôlé • Meilleur rendement		• Moteur plus lourd • L'aménagement du circuit de refroidissement rend sa mise en œuvre plus difficile.

1.5. Technologie et construction des organes d'automobiles on contact le liquide de refroidissement

Le liquide de refroidissement circule en permanence à travers les parties fixes du moteur et le radiateur

Bloc-moteur

Le bloc-moteur, appelé également carter-cylindres, est la pièce maîtresse du moteur. Ses fonctions principales sont les suivantes :

- Contenir les cylindres
- Supporter le vilebrequin, la culasse et les accessoires
- Conduire l'huile de lubrification
- Conduire l'eau de refroidissement.

Le matériau utilisé pour sa conception est l'aluminium ou la fonte

Culasse

La culasse délimite le haut de la chambre de combustion et les conduits des gaz (air frais, gaz brûlés). Le liquide de refroidissement traverse à 2cm environ des chambres de combustion, les culasses sont généralement en alliage d'aluminium contenant du silicium, cuivre et du magnésium.

Les joints

Ils sont nombreux, le principal étant le joint de culasse.

Figure 1.4- *Joint de culasse.*

Figure 1.5- *Joint culasse corrodée.*

- **Fonctions**

Le joint de culasse a pour fonctions d'assurer l'étanchéité entre le bloc moteur et la culasse, elles sont de 3 types :

- ❖ Assurer l'étanchéité des chambres de combustion (gaz).
- ❖ Assurer l'étanchéité du circuit de refroidissement (liquide de refroidissement).
- ❖ Assurer l'étanchéité de la circulation de l'huile alimentant la distribution, culbuteurs, arbre à cames, etc.…

- **Composition**

Le joint de culasse est généralement constitué de :

- ❖ Une feuille d'amiante imprégnée de graphite, les bords des cylindres sont renforcés d'un cerclage métallique.

- Une feuille d'amiante prise en " sandwich " entre 2 feuilles de cuivre, d'aluminium ou même d'acier.
- Une feuille métallique nervurée, il est dans ce cas généralement associé à un produit d'étanchéité spécial.

Le radiateur

Le terme de radiateur est utilisé pour les échangeurs liquides –air ambiant, bien que le transfert thermique se fasse par convection. C'est l'élément au sein duquel se passe l'échange de température entre l'air extérieur et le liquide de refroidissement. Il est généralement en alliage d'aluminium et, selon le sens d'écoulement du liquide de refroidissement.

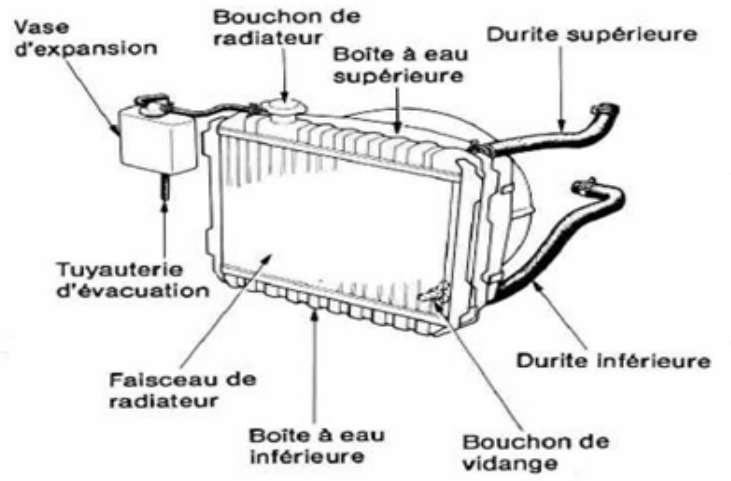


Figure 1.6- *Radiateur de refroidissement avec des accessoires.*

La pompe à eau

La pompe à eau centrifuge fixée sur le bloc-cylindres est entraînée par la courroie de distribution, Elle est en général à aubes et sert à accélérer le mouvement du liquide de refroidissement,

Le thermostat

Il s'agit d'une soupape incorporée au circuit dont l'ouverture ou la fermeture est conditionnée par la température du liquide de refroidissement.

Les durits

Ce sont des tuyaux de liaison entre les différents éléments dans lesquels circule le liquide de refroidissement.

1.6. Les conséquences d'un mauvais refroidissement

Elles sont multiples, mais les plus fréquentes sont:

- Une dilatation des pièces: ce qui provoque une diminution des jeux fonctionnels, une difficulté de lubrification et un serrage moteur.
- Une diminution du taux de remplissage du fait de la dilatation des gaz admis dans la chambre de combustion.
- L'inflammation spontanée du mélange (pour le moteur à essence): auto allumage
- Une déformation des pièces du moteur (fluage, détrempage, fusion).

1.7. Les conséquences d'un excès de refroidissement

Malgré l'absolue nécessité du refroidissement, le moteur a besoin de monter à une certaine température afin de ne pas affecter son rendement.

Une température de fonctionnement trop basse entraînerait:

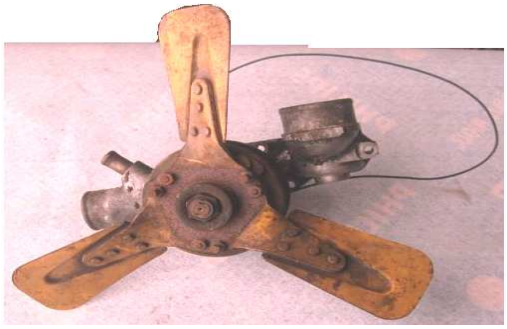
- Une combustion trop lente et incomplète (perte de puissance, pollution)
- Une condensation du mélange gazeux.
- L'essence liquide qui traversera les parois dissoudra le film d'huile protecteur de certains éléments du moteur.

Normalement le niveau du liquide de refroidissement est contrôlé tous les 10 000 km et la vidange doit être effectuée tous les 120 000 km ou tous les 4 ans.

a) Corrosion d'une culasse en aluminium

b) Corrosion d'un bloc moteur

c) Fuite de liquide de refroidissement



d) Corrosion de pompe a eau

e) Radiateur de refroidissement

f) Corrosion a radiateur

Figure 1.7- *Organes d'automobiles corrodés*

Conclusion

Comme il n'y a pas de matériau idéal, il est important de souligner que pour l'industrie automobile, le choix résulte toujours d'un compromis en fonction des propriétés recherchées: densité, ductilité, résistance mécanique, formabilité, résistance à la corrosion, adaptation à l'assemblage et à la production en série, capacité d'absorption d'énergie des pièces, aspect, aptitude au recyclage et, finalement, coût.

Les problèmes liés au liquide de refroidissement sont complexes du fait de sa nature et de sa fonction, la corrosion qu'il engendre est de plusieurs types, soit attaques chimiques des différents métaux avec formations de produits qui se déposent sur le métal pouvant conduire à la corrosion galvanique ou caverneuse, soit un contact du liquide avec les parois très chaudes de pièces bloc moteur et culasse ou les turbulences de la circulation du liquide qui peuvent provoquer des cavitations, soit les vitesses de circulation du liquide trop grandes peuvent provoquer l'érosion des parois métalliques.

Ce problème peut être résolu en modifiant des pièces pour obtenir l'écoulement ou par l'introduction d'inhibiteurs efficaces dans le liquide de refroidissement. Les inhibiteurs de corrosion sont beaucoup utilisés dans l'industrie automobile pour protéger les parties métalliques et ils sont ajoutés dans les fluides pour prévenir la corrosion.

Part. 2

COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

Généralités

De nombreuses pièces utilisées d'alliages d'aluminium dans l'industrie automobile comme : carter, bloc-moteur, radiateur, jantes etc. L'aluminium suscite un net intérêt, en particulier pour les châssis et les carrosseries, allègement étant synonyme d'économie de carburant pour l'utilisateur. Les véhicules industriels, les transports publics (routiers et ferroviaires) font largement appel à l'aluminium [7].

L'utilisation de l'aluminium dans l'automobile devrait doubler dans les 10 prochaines années en raison des principaux avantages que ce métal présent :

Légèreté

L'aluminium est léger et de plus présente des caractéristiques mécaniques très élevées. Il est très utilisé dans les transports, et de plus en plus dans l'automobile.la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2% de celles des aciers.

Conductivité électrique et thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus dans les lignes à haute tension [8].

Aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels :

- la protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion «naturelle» est jugée insuffisante,
- la pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûres ou le noircissement,
- la modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle,

❖ la décoration du métal par anodisation puis colmatage pigmentaire.

Recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusions de l'aluminium ne représente que 5% de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai [9].

Figure 2.1- *Évolution du taux de recyclage obligatoire des véhicules [10].*

2.1. Les différents alliages d'aluminium

Dans ses principales applications, l'aluminium est utilisé sous forme d'alliages, ce qui augmente sa résistance mécnique, mais souvant au détriment d'autres propriétés telles que la ductilité. Pour trouver le meilleur compromis entre les propriétés pour un usage donné , les métallurgistes agissent sur la composition de l'alliage, mais aussi sur les traitements thermiques ou thermo-mécaniques [11]. On distingue deux grandes classes d'alliages d'aluminium :

1. **Les alliages corroyés** : produits obtenus par des procédés des déformations plastiques à chaud ou à froid tels que le filage et le laminage .
2. **Les alliages de moulage** : obtenus par fonderie seulement.

- **Désignation des alliages de moulage.**

Parmi les nombreux modes de désignation qui existent , nous citons deux principales :

- **Désignation numerique**

Elle depend essentiellement de l'élément d'alliage principal comme intiqué sur le tableau [11]**.**

Tableau 2.1 *: Familles du d'aluminium moulé [11].*

Famille	**Désignation**	**Element d'alliage principal**
Série 20000	2xxxx	Cuivre (Cu)
Série 40000	4xxxx	Silicium (Si)
Série 50000	5xxxx	Magnésium(Mg)
Série 70000	7xxxx	Zinc(Zn)

- **Désignation chimique**

Elle est dite chimique ou symbolique ,car elle est basée sur les symboles des éléments alliés. Cette désignation reprend les symboles des constituants de l'alliage , suivis, de leurs proportion dans l'alliage . ces dernieres sont indiquées en pourcentage massique **.**

2.1.1. Alliages Al-Si

Ces alliages sont industriellement de loin , les plus importants parmi les alliages moulés .bien que leurs teneurs en Si varient de 5à 20%,la plus grande majorité de ces alliages presentent une composition eutectique ou hypo-eutectique .cette derniere leur confère une excellente coulabilité. Par ailleurs , ces alliages présentent une bonne résistance à la corrosion .Les moulages obtenus sont meilleurs sachant que ces alliages peuvent être coulés en sable , en coquille, ou sous pression ; leurs caracteritiques mecaniques dependent de leur composition chimique , mode d'élaboration et de coulée ainsi que des traitements thermiques ou mecaniques [12].

2.1.2. Structure des alliages de fonderie

Cette structure comprend des solutions solides sous forme de dendrites (hypoeutectiques), des eutectiques plus ou moins complexes (binaires, ternaires) et des constituants intermétalliques.

Nous y reviendrons par la suite. Dans le système Al-Si, les cristaux solides d'aluminium se forment sur les parois du moule (plus froides que le cœur) et croissent vers l'intérieur. Leur composition en Si est inférieure à celle du liquide qui les entoure car la solubilité de Si dans Al décroit avec la température. Donc, le silicium est rejeté à la surface des cristaux en cours de croissance et abaisse la température de solidification du liquide à cet endroit par effet cryoscopique (dit surfusion). Ceci ralentit la solidification car plus de chaleur doit être évacuée pour solidifier le liquide de cette couche.

Mais si un germe du cristal en croissance parvient à traverser cette couche de liquide en surfusion, il se retrouve dans un milieu non enrichi en silicium et peut se solidifier, ce qui est thermodynamiquement favorable. Cette protubérance est instable et croit rapidement, ce qui explique que les cristaux d'aluminium se développent non sous forme de sphères ou d'aiguilles mais sous forme d'arborescences appelées *dendrites*, dont les bras secondaires sont espaces de quelques dizaines de micromètres, cette distance est appelée espacement des bras de dendrite. Nous utiliserons par la suite l'acronyme anglais classique, DAS (Dendrite ArmSpacing),ouSDAS (Secondary Dendrite Arm Spacing)

Figure 2.2- *Schéma d'une dendrite [13]*.

Les alliages d'aluminium de fonderie constituent plusieurs familles de matériaux dont la composition est un compromis entre les propriétés de moulage (coulabilité, usinabilité, absence de criquabilité, retrait volumique) et les propriétés d'usage de la pièce (propriétés mécaniques, aspect de surface, aptitude au polissage, résistance à la corrosion ...).

L'obtention d'un type de propriété mécanique dépend aussi du procède de moulage (sable, coquille, cire perdue, coulée sous pression ...).

Le coût de ces moulages reste élevé, leur utilisation reste marginale car hormis les propriétés mécaniques, le choix de la méthode de fonderie dépend souvent de considérations économiques liées à la taille des pièces ainsi qu'à l'importance des séries.

- **Les alliages de fonderie sont obtenus de deux façons**

- soit à partir d'aluminium provenant directement des cuves d'électrolyse auquel on ajoute les éléments d'addition de l'alliage (alliages dits de première fusion) ;
- soit à partir de rebuts récupérés, assortis et purifiés. Ils sont dits de deuxième fusion et assurent pratiquement 50% de la production totale des pièces de fonderie.

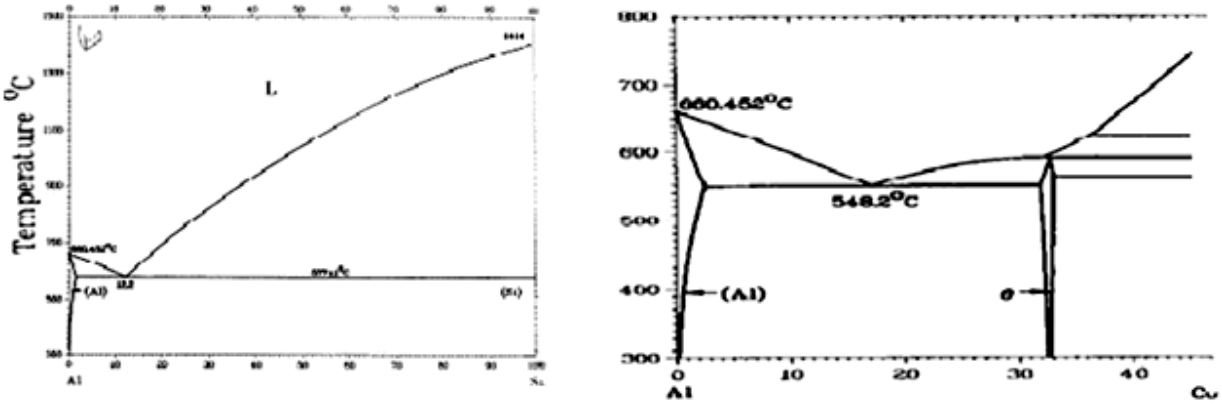
Il existe, en plus de l'aluminium non allié, quatre grandes familles d'alliages d'aluminium de fonderie, qui sont fonction des éléments d'alliages ajoutés. Ceux-ci se retrouvent soit en solution solide soit sous forme de précipités. Ces familles sont les alliages au silicium, au cuivre, au magnésium et au zinc. On distinguera les additions principales déterminantes pour les propriétés du matériau et les additions secondaires, en plus faible quantité, qui a une action spécifique, [13]:

Le silicium (figure 2.3 (a)) confère à l'alliage d'excellentes propriétés de fonderie, telles qu'une augmentation de la coulabilité, une diminution de la criquabilité et de l'aptitude à la retassure (il se dilate à la solidification). On note aussi une augmentation de la résistance à l'usure (le silicium est très dur), de l'étanchéité des pièces, mais une diminution de l'allongement à rupture ;

Le cuivre (figure 2.3 (b)) augmente les propriétés mécaniques par durcissement structural, principalement la dureté (donc l'usinabilité) et la tenue à chaud sans perte au niveau de la coulabilité mais diminue la résistance à la corrosion et augmente l'aptitude à la crique;

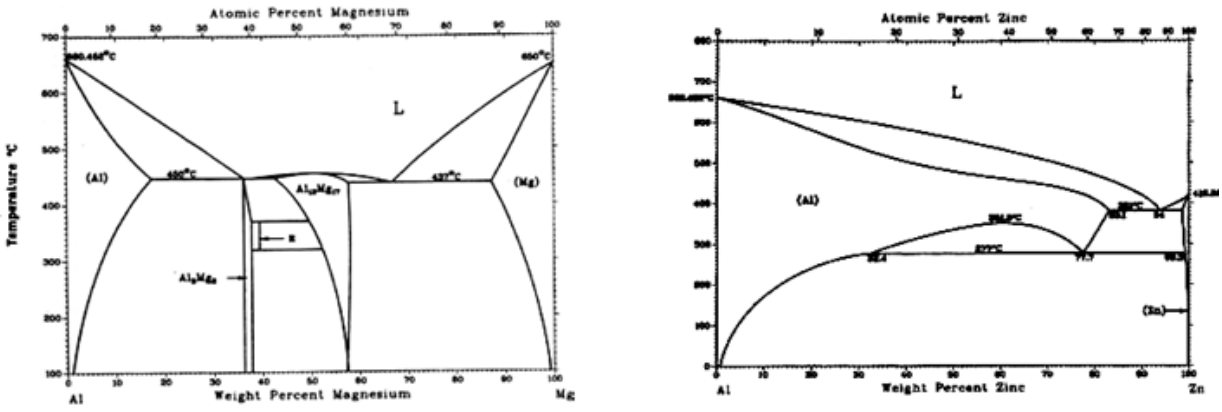
Le magnésium (figure 2.4(a)) augmente la résistance à la corrosion, aux dommages, l'allongement à la rupture et engendre un nouveau système durcissant après traitement thermique (Mg_2Si) mais diminue les propriétés de fonderie et d'usinabilité (les copeaux ont tendance à coller aux outils, ce qui augmente leur usure).

Le zinc (figure 2.4 (b)) très peu utilisé à cause de ses médiocres capacités en fonderie et ses faibles propriétés mécaniques, il se trouve sous forme de ternaire Al-Zn-Mg, ce qui donne un alliage à durcissement structural avec des précipites $MgZn_2$, atténue le gazage de l'alliage, améliore la coulabilité (faiblement), diminué l'allongement, augmente la tendance à la microretassure et l'agressivité chimique de l'alliage fondu. L'influence du Zn sur les propriétés de fatigue est reportée dans [14].



a) **b)**

Figure 2.3- *Diagramme de phase des binaires (a) Al-Si (% en poids de Si), (b) Al-Cu (% en poids de Cu), [15].*



a) **b)**

Figure 2.4- *Diagramme de phase des binaires (a) Al-Mg (% en poids de Mg), (b) Al-Zn (% en poids de Zn), [15].*

2.1.3. Influence des impuretés

Les impuretés contenues dans ces alliages sont importantes car elles modifient, volontairement ou non, les diverses propriétés du matériau. On trouve principalement comme impuretés :

Le fer : c'est une impureté naturelle du silicium et de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composes intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure par décohésion lors d'une sollicitation mécanique. Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans les alliages de première fusion dits à haute pureté ; le *chrome* et le *manganèse* ont sensiblement les mêmes effets.

Le nickel : améliore légèrement les propriétés à chaud mais coûte cher.

Le plomb : au delà de 0.05% il neutralise la modification au strontium et diminue les propriétés mécaniques de l'alliage (voir par exemple [16] sur un Al-Sn-Si-Cu pour paliers de bielle de moteur diesel).

L'étain : abaisse les caractéristiques mécaniques, augmente la porosité, améliore très peu la coulabilité.

Le phosphore : est un poison pour les alliages hypo-eutectiques car il constitue un site de germination du silicium, par contre, ce sera un élément affinant pour les alliages hypereutectiques (hyper-silices). En effet dans ces alliages, ce sont les plaquettes de Si qui germent en premier et il n'y a donc pas de dendrites d'aluminium. Industriellement, les alliages Al-Si sont les plus utilisés pour leurs propriétés de fonderie, Leur aptitude au soudage, leur bonne stabilité dimensionnelle et leur faible température de fusion.

2.2. Comportement vis-à-vis de la corrosion

Généralités

Les premiers essais de corrosion connus sur l'aluminium ont commencé vers 1890, à partir du moment où ce métal fut disponible en quantité suffisante pour envisager des applications dans le bâtiment et dans les ustensiles de cuisine. C'est ainsi que les premiers essais de tenue à l'eau de pluie, au contact de plusieurs liquides alimentaires : bière, café, thé, furent entrepris dès le début de la décennie 1890 [17].

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu, lors de son utilisation [18,19].

Les différentes formes de corrosion peuvent apparaître sur un diagramme expérimental obtenu par mesures de chaque type de potentiel (corrosion, piqûration, passivation) en fonction du pH [20]. Le diagramme de Pourbaix du potentiel E en fonction du pH est tracé pour un équilibre aluminium / eau [21], et n'est donc pas représentatif des phénomènes apparaissant en milieu chloruré.

Du point de vue des propriétés électrochimiques bénéfiques il peut être retenu d'une manière générale que les éléments : Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments : Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes. Si, Ti, Zn, Sb, Cd, Zr sont sans effet, Les éléments d'alliages existent sous deux formes dans l'aluminium : en solution solide, sous forme de précipités intermétalliques.

Dans ce dernier cas les particules intermétalliques ont un comportement plus ou moins nobles par rapport à l'aluminium, et peuvent conduire à la formation de micropiles par bimétallisme et donc au développement d'attaques localisées [22] (tableau 2.2.).

Tableau 2.2 : *Potentiel de corrosion de quelques particules intermétalliques en milieu chloruré [23].*

	Particule intermétallique / Seconde phase	E_{CORR} (mV_{ECS})
particules cathodiques	Si	-170
	Al_3Ni	-430
	Al_2Cu	-440
	Al_3Fe	-470
	Al_6Mn	-760
	Al	**-840**
particules anodiques	Al_2CuMg	-910
	$MgZn_2$	-960
	Al_3Mg_2	-1150
	Mg_2Si	-1190
	Al_8Mg_5	-1240

L'addition d'éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique, les Parmi ceux-ci, le manganèse peut actuellement améliorer la résistance à la corrosion des alliages forgés et coulés.

D'autre part, l'aluminium pur est immunisé contre la corrosion sous tension. Des alliages à 5 ou 7% Mg-Al contraints ou écrouis se fissure aussi par corrosion sous tension dans l'air humide. Il peut y avoir plusieurs éléments d'additions dans un alliage, et dans quelques cas, leur teneur peut dépasser 1%, on montrera que tous les éléments d'alliage peuvent être éléments d'addition dans une autre famille.

2.4. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés dans le tableau 2.3 :

Tableau 2.3 *: Les facteurs influençant la corrosion*

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	❖ Concentration du réactif ❖ Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO_2, NH_3, H_2S, …) ❖ Acidité du milieu, salinité, résistivité ❖ Température, pression ❖ Présence de bactéries.
Facteurs Métallurgiques	❖ composition d'alliage, hétérogénéités cristallines ❖ Procédés d'élaboration ❖ Impuretés dans l'alliage, inclusions ❖ Traitements thermiques, mécaniques ❖ Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	❖ Etat de surface, défauts de fabrication ❖ Formes de pièces ❖ Sollicitations mécaniques ❖ Emploi d'inhibiteurs ❖ Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.) ❖ Croûte d'oxydes superficiels ❖ Force électromotrice extérieure (électrolyse)
facteurs dépendants du temps	❖ Vieillissement ❖ Tensions mécaniques internes ou externes ❖ Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout ❖ Modification des revêtements protecteurs ❖ Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

2.5. Rôle de la réactivité de la surface de l'aluminium dans les solutions aqueuses

Plusieurs situations doivent être considérées :

Dans un premier cas, nous ignorons la présence du film d'oxyde et considérons l'aluminium comme une surface nue homogène mise au contact de la solution (Figure 2.5.a), La théorie électrochimique s'applique à une interface métal/solution parfaite, susceptible d'être polarisée. Cette représentation sera utilisée pour la présentation des concepts électrochimiques élémentaires appliqués à la surface de l'aluminium [24], [25].

La seconde représentation correspond à la formation d'un film d'oxyde isolant recouvrant intégralement le substrat d'aluminium. Du fait de l'isolation électrique, l'activité électrochimique est triviale : il n'y en a pas (Figure 2.5.b), le substrat métallique d'aluminium n'étant pas atteint.

Dans la troisième représentation (Figure 2.5.c), nous considérons que l'aluminium est recouvert d'une couche d'oxyde dont certaines parties sont pour diverses raisons, altérées, et où le contact entre le métal et la solution devient possible. Cette représentation sera utilisée pour expliquer certaines différences de polarisation en solutions aqueuses.

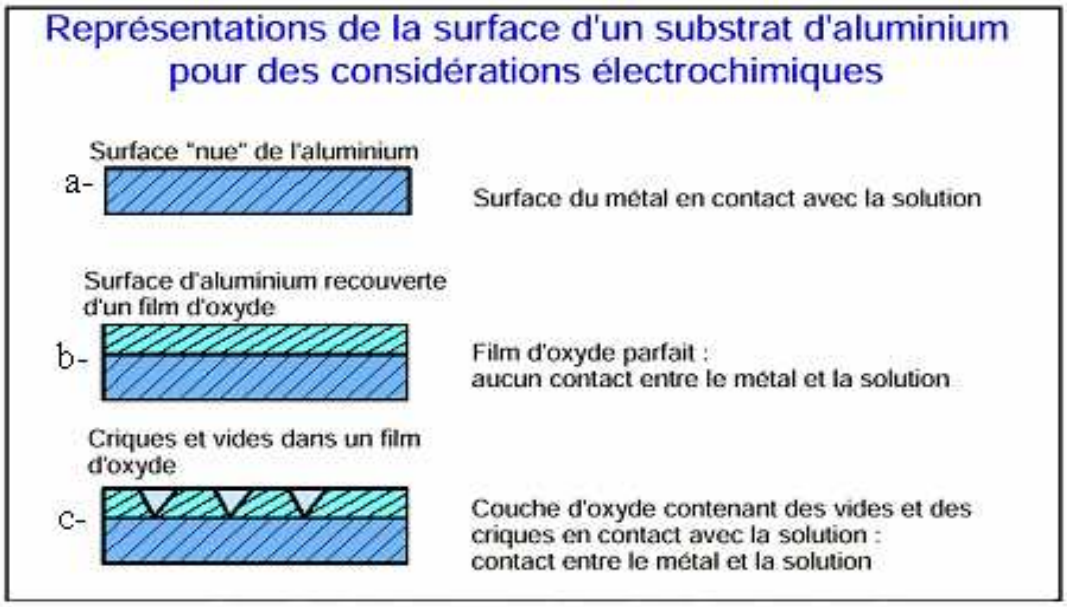


Figure 2.5 - *Représentations idéalisées de la surface d'un substrat d'aluminium [26].*

- **La surface de l'aluminium en condition d'équilibre**

Considérons la situation où une surface d'aluminium est plongée dans une solution aqueuse contenant des ions Al^{3+}. L'aluminium possède deux états d'oxydation :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^- \qquad -1{,}5\ V/ECS\ production\ d'Al^{3+}$$

$$Al + 4OH^- \rightarrow H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \qquad -2{,}1V/ECS\ production\ d'ion\ aluminate$$

Du fait de la valeur très négative de ces potentiels, l'aluminium est un métal très réactif. Cette forte réactivité conduit dans la plupart des milieux à la formation d'un film d'oxydation passif. Dans cet état, l'aluminium passivé présente les caractéristiques d'un métal«noble».

- **Diagramme de Pourbaix**

Nous avons considéré jusqu'au ici l'équilibre Al^- ions Al (aluminate). On va considérer maintenant que la solution aqueuse contient d'autres ions. La stabilité de la surface de l'aluminium, en fonction du pH, peut être extraite du diagramme E-pH, également nommé diagramme de Pourbaix (Figure 2.6.) [27].

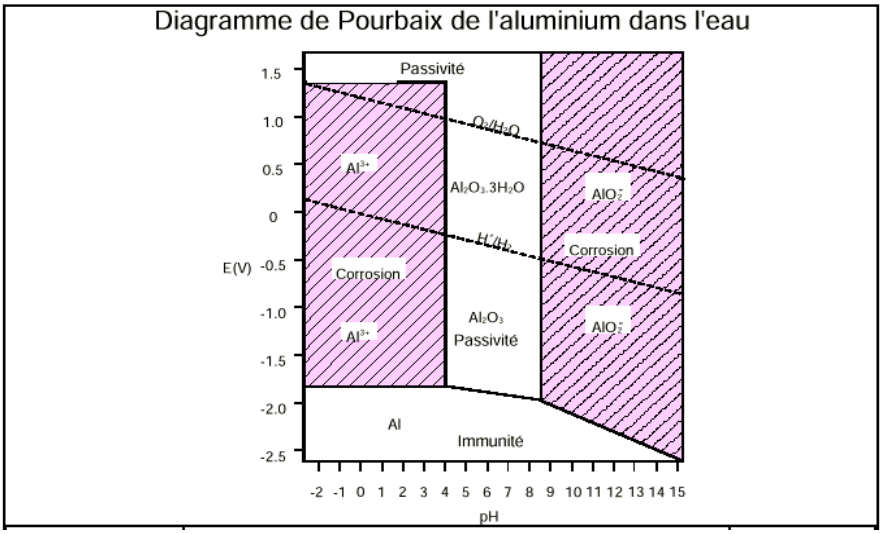


Figure 2.6 - *Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau [27].*

Le diagramme E-pH de l'aluminium illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts :

- corrosion, s´il existe un produit de corrosion soluble,
- passivation, si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble,
- immunité, s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions M^{n+}est $<10^{-6}$M).

Dans les solutions aqueuses (4<pH<9), un film d'oxyde d'une épaisseur de 50Å protège le métal (passivation).

L'aluminium n'est corrodé de manière homogène que dans une solution très acide, avec formation d'Al^{3+}, ou dans une solution alcaline, avec formation d'aluminates (AlO_2). La résistance et la stabilité de la couche d'oxyde dépendent du milieu ambiant, de la composition de l'alliage et de la structure microscopique du métal (en fonction des traitements thermiques appliqués).

Le comportement électrochimique de l'aluminium n'est influencé que par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion de l'aluminium [28].

La corrosion par piqûres, en revanche, se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. Un mécanisme en dix étapes a toutefois été proposé pour expliquer son développement [29] :

- Adsorption des ions chlorures dans les microdéfauts du film d'oxyde d'aluminium Al_2O_3, assistée par un fort champ électrique à travers cette couche passive ;
- Réduction lente du dioxygène sur la surface cathodique ;
- Rupture diélectrique du film d'alumine aux microdéfauts ;
- Oxydation rapide de l'aluminium exposé à l'électrolyte ;

- Repassivation de la majorité des piqûres : à ce stade, la densité de micropiqûres (0,1-1 µm) est forte (106/cm2) ;
- Propagation de quelques micropiqûres.
- Acidification de la solution (pH<3) dans les piqûres propagées ;
- Précipitation sous forme de dôme de l'hydroxyde d'aluminium au-dessus des piqûres ;
- Corrosion de l'aluminium dans les piqûres, sous l'action agressive de la solution ; production de dihydrogène gazeux et dégagement sous forme de bulles ;
- Repassivation des piqûres, reformation du film d'alumine en surface et dilution de la solution dans les piqûres jusqu'à la composition de l'électrolyte.

La figure 2.7, schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûres servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

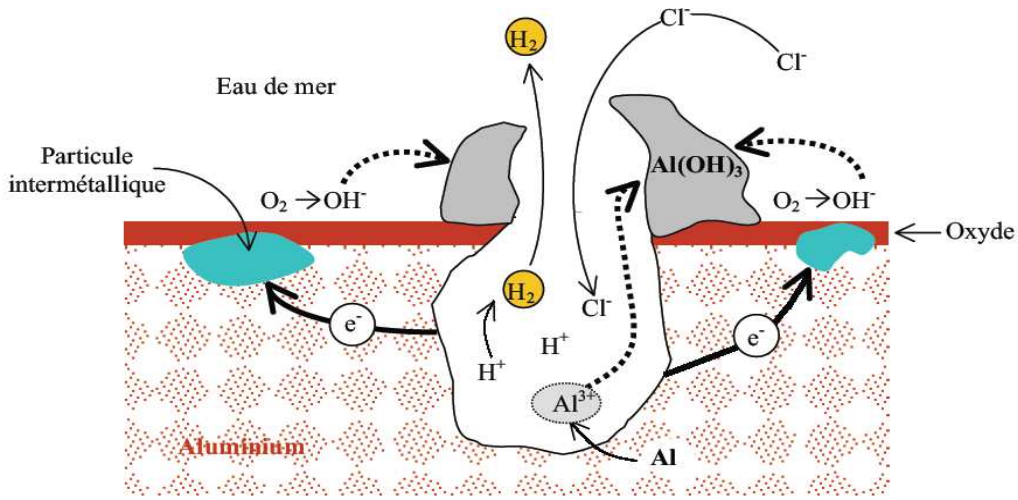


Figure 2.7- *Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium [23].*

- **Vitesse de propagation de la piqûre**

L'expérience montre que, dans la plupart des cas, la vitesse de pénétration des piqûres au contact des eaux : (l'eau douce, l'eau de mer), augmente rapidement au départ, puis ralentit avec le temps [30]. Des essais menés au début des années 1950 dans 25 eaux différentes du Canada [31], ont montré que la vitesse d'approfondissement des piqûres suit la loi :

$$d = k\sqrt[3]{t} \qquad (2\text{-}1)$$

d : profondeur de la piqûre

t : temps

k : constante dépendant de l'alliage et des conditions de service (température, nature du fluide,nature de l'alliage, etc.)

En effet, dans le cas d'une piqûre hémisphérique de rayon r idéale, la quantité de métal dissout pendant un temps t est :

$$C = \frac{2\pi r^3}{3t} \qquad (2\text{-}2)$$

Pour les alliages d'aluminium, l'intensité de la corrosion par piqûres décroît en général avec le temps.

2.6. Les formes de corrosion de l'aluminium

La corrosion de l'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu : corrosion généralisée ou uniforme, corrosion par piqûres, corrosion sous contrainte, etc. La prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal, au milieu et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de forme de corrosion spécifique de l'aluminium et de ses alliages.

Corrosion uniforme

Pour les alliages d'aluminium, les problèmes de corrosion généralisée sont intimement liés au pH du milieu. Lorsque le pH s'écarte en effet du voisinage immédiat de la neutralité (4<pH<9), la corrosion générale se traduit par une attaque rapide.

Il existe, naturellement, un certain nombre d'exceptions à cette règle. L'aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple, l'acide nitrique fumant). De même, l'aluminium et ses alliages peuvent résister en milieux alcalins grâce à certains effets d'inhibition (par exemple, l'ammoniaque concentrée, les bases organiques faibles, les silicates, le béton).

Dans les milieux neutres, la vitesse de corrosion générale des alliages d'aluminium passifs est certes très réduite, mais elle n'est néanmoins jamais totalement nulle. Elle garde ainsi une valeur de l'ordre de 5µm par an, ce qui peut entraîner à la longue une évolution progressive de l'état de surface vers un aspect inesthétique du à une variation de la rugosité (peau d'orange) [23].

Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive elle nécessite la présence d'anions agressifs tel que Cl^-, Br^-, et I^-, et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme de piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales (figure 2.8)

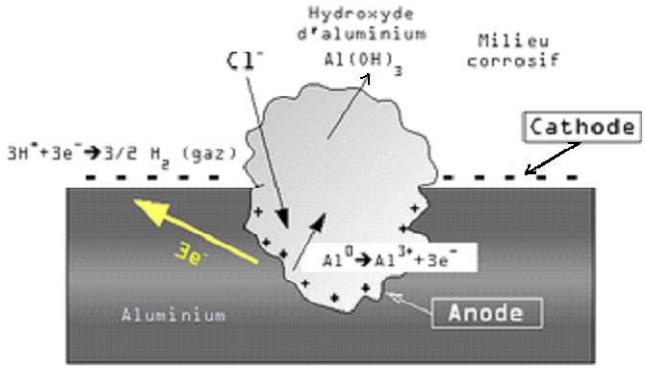


Figure 2.8- *Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium [32].*

Corrosion caverneuse

Pour les alliages d'aluminium, la corrosion caverneuse est essentiellement une manifestation particulière de la corrosion par piqûres. L'acidification du milieu corrosif emprisonné dans une caverne interdit en effet, dans ce cas, la répartition homogène des piqûres, et concentre ainsi en un seul point , la pénétration de la corrosion. Les alliages dénués de cuivre sont en pratique relativement assez résistants à cette forme de corrosion.

Là encore, l'anodisation préalable des pièces permet souvent d'assurer une résistance à la corrosion satisfaisante (par exemple, visserie, boulonnerie).

En outre l'anodisation permet également l'obtention d'une couche superficielle dure, de nature diélectrique, ou encore d'une couche colorée à vocation esthétique.

Corrosion – érosion

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orienté dans une même direction. La figure 2.9 illustre le mécanisme de formation des creux par érosion

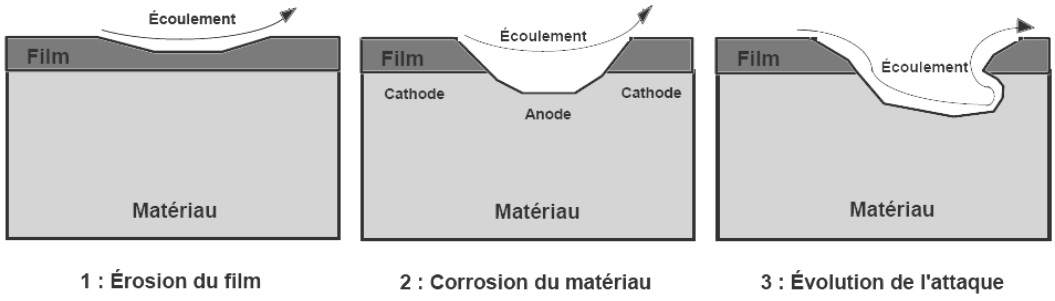


Figure 2.9- *Principe des tourbillons turbulents conduisant à la formation de creux de corrosion par érosion [33]*.

Ce type de corrosion étroitement lié à l'hydrodynamique du fluide peut être rencontré dans le cas des circuits de chauffage. Le meilleur moyen de luttes contre ce type d'attaque est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

Corrosion galvanique

Pour chaque solution, il est possible d'établir une « série galvanique » (classement des différents métaux et alliages en fonction de leur potentiel de corrosion mesuré). Le tableau 2.4 présente une classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l'eau de mer (les métaux sont classés ici par ordre croissant d'activité).

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est anode, l'autre cathode. L'aluminium étant anodique par rapport à la plupart des métaux usuels, il est habituellement la victime dans des assemblages mixtes [34], [35]. Néanmoins comme souligné auparavant, même si l'aluminium est dans une position défavorable dans l'échelle galvanique il se rencontre le plus souvent recouvert de son film passif, ce qui l'anoblit considérablement et le rend beaucoup moins sensible au bimétallisme.

Tableau 2.4 *: Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C [[36], [37].*

Matériau protégé (cathodique ou plus noble)

E_{CORR} ↑

Platine
Or
Graphite
Hastelloy C
Acier inoxydable
Titane
Argent
Inconel base 600
Nickel
Alliages de cuivre
Etain
Bronze
Laiton
Cuivre
Plomb
Fer
Acier bas carbone
Alliages d'aluminium, série 2000
Cadmium
Aluminium, série 1000
Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
Acier galvanisé
Zinc
Magnésium et alliages de magnésium

Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

La vitesse de corrosion est fonction de la surface des deux électrodes formées. Plus la surface de la cathode est grande par rapport à l'anode plus la corrosion est rapide ; c'est pourquoi il est dangereux de réaliser des assemblages avec des matériaux moins nobles que la structure. Si de tels assemblages doivent être faits, les éléments doivent être isolés électriquement. La loi de Faraday donne **[**38] :

$$\text{Perte de métal en g} = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \qquad \text{(II-3)}$$

t : temps en secondes

I : courant en Ampères

n : valence du métal

A : masse atomique en grammes

F : nombre de Faraday = 96493.

Corrosion feuilletant

La corrosion feuilletant (ou exfoliante) comme la corrosion intergranulaire est une conséquence du « passé » thermomécanique des pièces. Seuls les alliages à haute caractéristiques mécaniques sont concernés : ces phénomènes sont liés à la structure métallurgique particulière des alliages laminés. Cette forme de corrosion qui affecte seulement quelques alliages (ceux des séries 2000, 5000 et 7000) se développe si les conditions de traitements thermiques ou de soudage sont mal adaptées [39]. La corrosion feuilletant est caractérisée par une déformation locale de feuillets métalliques et fait apparaître des cloques à la surface du matériau [40]. Il s'agit d'une attaque qui se propage généralement de façon intergranulaire selon des plans parallèles à la surface, séparés par de fins feuillets métalliques. Le déchaussement des grains est dû aux produits de corrosion formés, qui sont plus volumineux que les espèces initialement non corrodées. Le mécanisme de propagation est généralement assimilé à une corrosion intergranulaire, dirigé préférentiellement par les contraintes exercées par les produits de corrosion [41]. Dans certains cas, la propagation est de type transgranulaire [42].

- **L'aluminium dans l'eau dépend de la température**

Dans les eaux douces, jusque vers 60-70°C, c'est la tendance à la corrosion par piqûres qui domine. Quand la température s'élève, la profondeur des piqûres diminue fortement, la densité pouvant par contre augmenter dans certains cas. Au-delà de 70°C et jusque vers 150°C, la tendance à la corrosion par piqûres disparaît progressivement [43].

Tableau 2.5 : *Température et formes de corrosion de l'aluminium [43].*

Domaine de température	**Formes de corrosion**
< 100 °C	Corrosion par piqûres (dans les eaux douces, la tendance à la corrosion par piqûres diminue à partir de 60-70°C)
100-150 °C	Corrosion uniforme
150-250 °C	Corrosion uniforme et corrosion intercristalline
> 250 °C	Corrosion intercristalline avec destruction du métal

Que se soit dans l'eau distillée, dans l'eau douce ou dans l'eau de mer, on observe à partir de 60-70°C, la formation de couches aux reflets plus ou moins colorés dont la structure s'apparente à celle de la boehimite. L'épaisseur de ces couches d'oxyde croit avec la température et avec le temps. Elles peuvent atteindre une valeur de plusieurs micromètres vers 100°C dans l'eau distillée.

Globalement, la tenue à la corrosion de l'aluminium dans l'eau douce est meilleure aux niveaux de température 70-100°C qu'à la température ambiante. Au-dessous de 150°C, quelle que soit la nature de l'eau, la corrosion intercristalline se développe rapidement en surface et en profondeur. Aussi l'élévation de la température peut modifier les potentiels de dissolution et accélérer la corrosion galvanique [43].

2.7. Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium

La corrosion des alliages d'aluminium ne présente pas en générale de réels problèmes en atmosphère, eau douce, eau de mer et pour la plupart des sols. Une «bonne résistance à la corrosion» sous-entend que l'aluminium peut être utilisé de façon durable sans protection de surface. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation. Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons voir le dans la Figure 2.10**,** [44], [45].

Dans le cas particulier du radiateur du chauffage, la solution mise en jeu concerne l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion, dont l'étude fera l'objet des chapitres suivants.

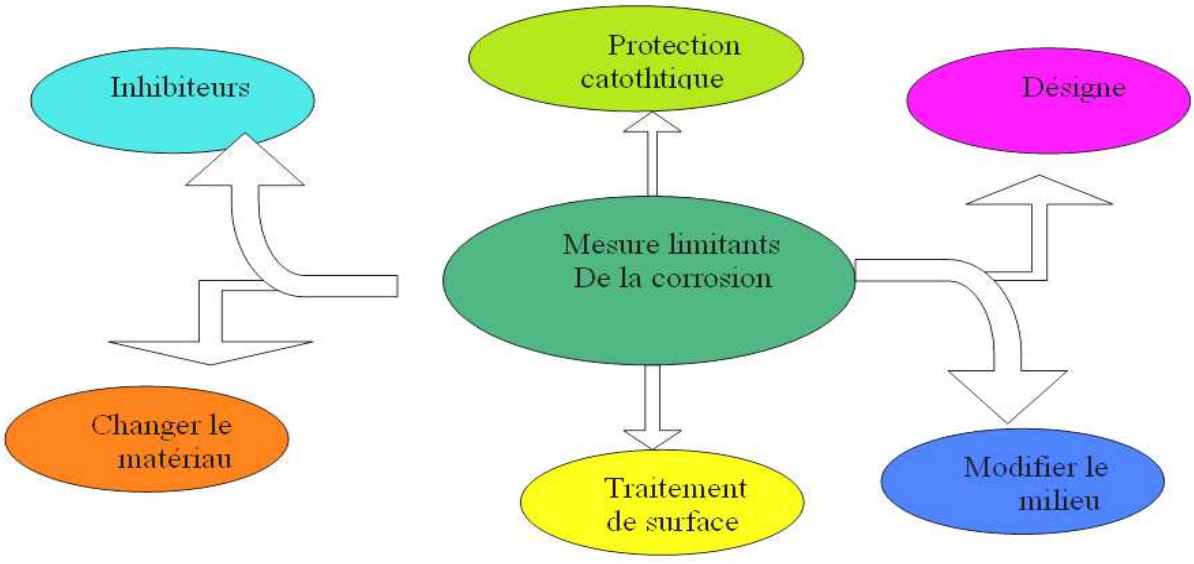


Figure 2.10-*Moyens de prévention de la corrosion.*

Conclusion

Pour répondre aux demandes sans précédent du transport mondial actuel, de plus en plus d'exploitants et d'opérateurs de tous horizons optent pour l'aluminium [46]. Ses caractéristiques uniques alliant force, durabilité et cyclabilité, en font un matériau fiable, sûr et économique qui seul peut répondre aux nouvelles exigences de performance et de protection de l'environnement. Parmi les avantages, on peut citer le gain de poids, la résistance à la corrosion, une sécurité accrue [47].

Pour toutes ces raisons, l'emploi de l'aluminium dans l'automobile est désormais commun et est appelé à encore croître d'une manière importante.

Il est souvent attribué à l'aluminium le comportement électrochimique de l'alliage. Cependant pour certains éléments la résistance à la corrosion peut être influencée [48].L'aluminium est un métal thermodynamiquement réactif, mais il montre une excellente résistance à la corrosion du fait de la formation naturelle d'un mince film d'oxyde, extrêmement stable. La tenue à la corrosion de l'aluminium est régie par le film d'oxyde naturel. L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu.

L'aluminium est un métal passif, donc sujet à la corrosion localisée [49], comme moyen de protection très répandue on peut citer l'emploi d'inhibiteurs de corrosion qui font l'objet de cette thèse.

Part. 3

PROTECTION PAR INHIBITEURS DE CORROSION

Généralités

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engin (NACE) **"un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration"** [50].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [51].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage, décapage, nettoyage) [52].

3.2. Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Baisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation;
- Être efficace à faible concentration;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité;
- Être peu onéreux.

3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera [53]. Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;
- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal ou dans la zone contiguë à celle-ci)

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter- faciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de pH du milieu.

3.4. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couche de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

3.4.1. Adsorption des inhibiteurs organiques

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de liaison par l'intermédiaire d'électrons de la molécule d'inhibiteur, ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface.

- Liaison électrostatique

Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

- Charge de la surface

Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (*Ezc*) : à ce potentiel, il n'y a pas de double couche ionique à la surface du métal, la charge de celui-ci est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on s'éloigne de *Ezc* vers des potentiels respectivement positifs ou négatifs [26].

La connaissance de *Ezc* doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, suivant leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être, dans certaines limites, fonction de la quantité *Ecorr-Ezc*, où *Ecorr* est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

- Charge de l'inhibiteur

L'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique dans le milieu corrosif. La forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule : (φ - COOH$\leftrightarrow\varphi$ - COO^-+H^+) ou de sa protonation ($R\text{-}NH_2 + H^+\leftrightarrow RNH_3^+$).

L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire), une molécule non polaire ne pouvant s'adsorber électrostatiquement.

L'adsorption d'ions (en générale des anions) sur une surface métallique, modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (en général des cations).

Une caractéristique importante de l'adsorption électrostatique est sa « quasiréversibilité ». Un inhibiteur agissant de cette façon pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergique de la surface, etc.

- Liaison chimique

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur. Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote).

Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcé la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O

a : Adsorption simple par l'extrémité hydrophile

b : Chélation de surface

c : Pontage de surface

d : Adsorption en multicouche

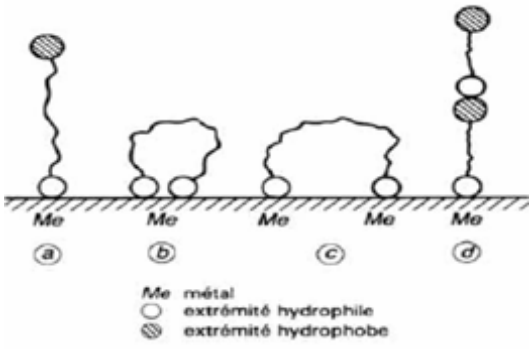


Figure 3.1- *Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques.*

- Liaison π

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons **π**) ou négativement (cation).

- Complexes de surface

Les complexes de surfaces se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène…) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage : figure 3.1)

- Liaison hydrogène

Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc à envisager en milieu pas trop acide.

3.4.2. Mécanisme de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées:

- ❖ un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes ;
- ❖ un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles, l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox (inhibiteur secondaire).

- Blocage non réactif de la surface

Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces

réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre). Le taux de recouvrement θ ($0 \leq \theta \leq 1$) est alors :

$$\theta = \gamma / \gamma s \qquad (3\text{-}1)$$

Où **γ** représente le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, et **γs** le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation)

L'intensité ou la densité du courant anodique ou cathodique mesurée dans des conditions de surtension données appliquées à l'électrode métallique en présence d'inhibiteur est fonction de l'intensité ou de la densité de courant mesurée dans les mêmes conditions de surtension en l'absence d'inhibiteur et de la proportion de surface non recouverte : ($i\pm$) in h = (1- θ) $i\pm$ (1)

L'effet de blocage peut, dans d'autres cas, être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques et l'on écrira par exemple dans le premier cas :

$$\theta = \gamma / \gamma a, s \text{ avec } \gamma a, s < \gamma s \qquad (3\text{-}2)$$

Dans ce cas, l'aire de la portion de surface active n'étant pas connue, des relations telles que (1) pourront être écrites en intensité, mais pas en densité de courant.

- Détermination du taux de recouvrement θ par l'inhibiteur

Une des conséquences intéressantes de la non- modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence d'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondant à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface et de la possibilité d'appliquer la relation (III-1) qui permet la détermination de θ.

Á partir des valeurs de θ, il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur [54].

- Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes

- Langmuir

Les constantes de vitesse des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ. Il n'y a pas d'interaction entre espèces adsorbées à la surface.

L'équation de l'isotherme est : $$\frac{\theta}{1-\theta} = BC_i \qquad (3\text{-}3)$$

Avec :

B constante d'équilibre d'adsorption ; θ taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0< \theta<1$);

C_i : concentration de l'inhibiteur.

- Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ. Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées.

L'équation de l'isotherme est **:**

$$\frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} = BC_i \qquad (3\text{-}4)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, il est en générale très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

3.4.3. Action de l'inhibiteur par modification des cinétiques réactionnelles

Lors de son incorporation dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution des charges, donc des potentiels, en particulier du potentiel Φ2 (potentiel au plan externe d'Helmholtz)

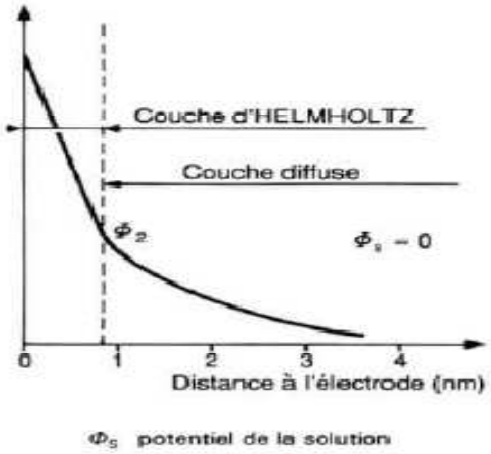


Figure 3.2-*Potentiel au plan externe d'Helmholtz.*

Toute modification de Φ2 entraînera une modification du courant de réduction des H^+ à la cathode, ainsi si l'inhibiteur est adsorbé sous forme cationique, il déplacera Φ2 vers des valeurs positives, la surtension cathodique sera augmentée et le courant diminué. En revanche, un anion augmentera le courant et se comportera comme un accélérateur de corrosion [55]. L'inhibiteur intervient aussi au niveau de l'intermédiaire réactionnel accompagnant les différentes étapes de la dissolution d'un métal [56].

L'inhibition des réactions dépend de 4 effets :

- Un effet cinétique: variation des constantes de vitesse k liée à l'adsorption de l'inhibiteur sur des sites énergétiquement favorables;
- Un effet de double couche électrique: variation du potentiel Φ2 liée à l'adsorption de l'inhibiteur;
- Un effet électrochimique: modification de la polarisation d'électrode liée à la variation de E_{corr} ;
- Un effet de blocage mécanique de la surface (recouvrement θ).

Il faut noter que ces effets ne sont pas indépendants les uns des autres, et que certains peuvent être largement prédominants, en particulier l'effet de blocage et l'effet de double couche.

3.5. Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par

lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde.

- Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde

Ce type d'inhibition est plus spécifique d'inhibiteurs connus sous le nom de « passivant » (nitrites, chromates et certains composés ayant un anion de type *Me* O_n^{x-}). La passivation d'une surface métallique peroxydée à l'air peut résulter :

a) d'un ralentissement du processus anodique, ayant pour effet de modifier les caractéristiques du pic d'activité (potentiel du pic plus négatif, densité de courant critique de passivation plus faible (figure 3.3)

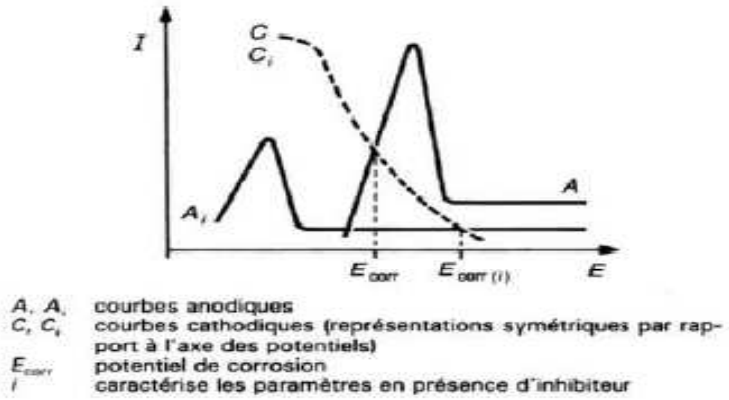


Figure 3.3- *Courbes élémentaires électrochimiques I=f (E) expliquant le fonctionnement d'un inhibiteur passivant par action sur la réaction anodique*

D'une accélération du processus cathodique, ayant pour effet d'amener le potentiel de l'électrode dans da zone des potentiels passifs du métal (figure 3.4) [57].

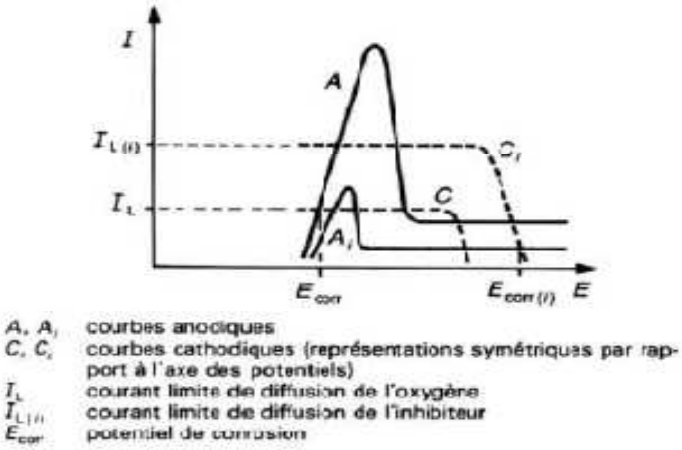


Figure 3.4-*Courbes élémentaires électrochimiques I=f(E) expliquant le fonctionnement d'un inhibiteur passivant par accélération de la réaction cathodique.*

- Formation de Produits insolubles

Deux cas sont à distinguer, suivant que la précipitation se fait plutôt aux anodes ou plutôt aux cathodes.

1. Colmatage des zones anodiques

Il s'agit d'inhibiteurs inorganiques non oxydants (phosphates, borates, silicates, carbonates) qui ont pour effet d'alcaliniser le milieu et de déplacer le potentiel de passivation du fer vers des valeurs plus électropositives.

2. Précipitation sur les zones cathodiques

L'accumulation d'ions OH^- résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau au voisinage des cathodes entraîne précipitation d'hydroxydes tels que $Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ en présence de leurs sels respectifs.

Ces hydroxydes créent des couches isolantes peu conductrices diminuant la vitesse de corrosion.

3.6. Classification des inhibiteurs

3.6.1. Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme des inhibiteurs. A partir d'une molécule «mère» possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dont le but :

- ❖ d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition…..).
- ❖ de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile.

Les composants organiques susceptibles de fonctionner comme des inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P

- Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de base comme l'ammoniaque, la pyridine….). En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

- ❖ effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif.
- ❖ action filmant à la surface du métal.

- Les composés organiques azotés sont plus particulièrement utilisés dans le domaine de décapage acide des métaux et dans celui de l'industrie pétrolière.

  On distingue :
- les amines primaires (R-NH2) utilisées pour les décapages acides des métaux sont de nature très diverse.
- alkylamines (10 à 12 carbonnes).
- arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, etc.).
- diamines.
- les amines éthoxylées, saturées ou non saturées.
- les amines tertiaires (R1R2R3N) la plus connue est l'hexaméthylènetétramine $(CH_2)_6N_4$.
- La série des triazoles, caractérisée par un groupement N═N─N entrant dans un cycle le plus souvent pentagonal, est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition du cuivre et de ses alliages : benzotriazole ($C_6N_3H_5$), tolytriazole ($C_7N_3H_8$) etc.…cependant, l'utilisation principale des ces produits concerne les milieux aqueux naturels.
- dans les hétérocycles azotés aromatiques : ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine.
- les autres formations azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes (R1R2C═N─OH), les nitriles (RC≡N), les composés nitrés (RNO_2).

Tandis que les composés azotés inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

De plus, les inhibiteurs utilisés ne doivent pas réagir chimiquement avec d'autres additifs des milieux (eau, hydrocarbures). Parmi les composés utilisés dans ce domaine on cite :

- les amides (R─CO─NH_2).
- imidazolines
- les sels d'ammonium quaternaire $(R1R2R3R4N)^+ X^{--}$; X^-est un ion halogénure)
- les composés azotés hétérocycliques : ce sont en général des dérivés de pyridine (C_5H_5N) ou de la pipéridine ($C_5H_{11}N$).
- les amines, amides et imidazolines polyoxyalkylés ont pour but de modifier la solubilité ou la dispersibilité des inhibiteurs.

- Composés organiques soufrés

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N{-}CS{-}NH_2$).

Sont également utilisés :

- ❖ les mercaptans (R─S─R');
- ❖ les composés sulfonium (RR'R''S) ;
- ❖ les sulfoxydes (RR'SO) ;
- ❖ les thiocyanates (RSCN);
- ❖ les thiazoles (C_3H_3NS).

- Composés organiques oxygénées

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés et soufrés. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

- ❖ alcools acétyléniques ($R{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$).
- ❖ acides carboxyliques et carboxylates.

Le plus simple et le plus connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium $C_6H_5{-}COONa$ .C'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, l'aluminium et le cuivre.

Il a L'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à trop faible concentration. Enfin il ne présente pas de toxicité apparente.

3.6.2. Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivants qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants et en inhibiteurs passavants.

Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante.

On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule.

- Inhibiteurs passivant

composés de type MeO_4^{x-} (x=1,2ou 3)

Ces composés dont le plus représentatif est l'anion chromate, sont parfois appelés de manière impropre : inhibiteurs oxydants. Parmi ces composés à anions d'oxyde métallique structurellement voisins, on trouve les chromates (CrO_4^{2-}), bichromates ($Cr_2O_7^{2-}$), molybdates (MoO_4^{2-}), tungstates(WO_4^{2-}), les vanadates ortho (VO_4^{3-}) et méta (VO^{3-}) .

Nitrites

Les nitrites, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux parce que conduisant fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres .Ce risque ne devrait pas exister si la concentration en nitrite est maintenue à un niveau suffisant. L'ion SO_4^{2-} a été trouvé plus néfaste que l'ion Cl^- dans le chlorure de sodium, la concentration efficace de Na NO_2 doit être telle que Na NO_2 / NaCl = 0,4 à 0,7.

Les conditions optimales d'utilisation sans risques des nitrites inorganiques sont une faible salinité de l'eau et un pH alcalin (>8.5). En présence de nitrite de sodium, le potentiel en circuit ouvert du fer se trouve déplacé vers des potentiels plus électropositifs, jusqu'à la zone de passivité du métal. Le déplacement du potentiel est dû à l'absorption des ions NO^{2-}, l'absorption qui facilite la formation d'un oxyde protecteur du Fe (III).

- Inhibiteurs non passivants formants des composés peu solubles

Il s'agit généralement des sels d'acide faible et de base forte

❖ Les Phosphates et poly phosphates.

Seuls le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) présentent de véritables propriétés inhibitrices.

En milieu basique il se forme des couches protectrices qui sont des mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3.

❖ Les phosphonates dans la pratique, ils sont souvent utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs (phosphates, sels de zinc).

Ce sont des inhibiteurs préférentiellement cathodiques.

❖ Sel de zinc

En milieu corrosif, à pH voisin de la neutralité, il se forme une couche de protection en l'occurrence $Zn(OH)_2$ sur un métal ferreux ou sur l'acier galvanisé.

3.6.3. Inhibiteurs particuliers

- Inhibiteur des revêtements organiques

Il s'agit essentiellement des inhibiteurs ajoutés aux peintures. L'incorporation d'un pigment ayant des propriétés inhibitrices dans le primaire de revêtements assure l'essentiel de la résistance à la corrosion fournie par le revêtement.

❖ *Pigments inhibiteurs actifs*

Le pigment partiellement soluble dans l'eau présente à la surface du métal sous le revêtement, assure une protection active du métal. Ce sont des formulations à base de zinc et de plomb.

❖ *Pigments inhibiteurs inactifs*

Ce sont essentiellement des oxydes de fer, naturels ou synthétiques, dont le rôle est seulement d'ajuster la concentration volumique pigmentaire au voisinage de la concentration critique.

3.7. Caractérisation de l'efficacité d'un inhibiteur

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- **le taux d'inhibition**, le plus souvent utilisé :

$$\tau\% = \frac{uo - u}{uo} x100 \qquad \text{(III-5)}$$

Où *uo* est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et *u* la mesure en présence d'inhibiteur ;

- le coefficient d'inhibition:

$$\gamma = \frac{uo}{u} \qquad \text{(III-6)}$$

Qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ;

- **la concentration minimale efficace** (cme), qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été définie [58].

Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection à part entière contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis longtemps, à ces composés ont abouti à proposer des produits, des mélanges de produits précis correspondants à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Chapitre II
Matériau et techniques expérimentales

MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Qui consiste à la recherche est trouver des inhibiteurs de corrosion afin d'assurer une plus grande longévité aux pièces automobiles tel que radiateur de chauffage, radiateur de refroidissement pompe à aux, climatisations….etc.

Comme matériau d'étude dans ce mémoire a été choisi un alliage d'aluminium de la série4XXXX ayant d'importantes applications dans l'industrie automobile.

1.2. Matériau : Alliage d'aluminium

1.2.1. Composition chimique de l'aluminium AS9U (% massique)

Tableau 1.1 : *Composition chimique d'alliage AS9U.*

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Al
10,0 à 12,0	1,10 (0,45 à 1,0)	1,5 à 2,5	0,55	0,30	0,15	0,45	1,70	0,25	0,25	0,25 à 0,20	rest

1.2.2. La microdureté

La microdureté représente l'un des essais mécanique non destructifs prévus pour déterminer les caractéristiques des métaux et alliages. Les résultats obtenus par cet essai ont une relation directe avec la structure du matériau et permettent de prévoir son comportement dans les conditions réelles d'utilisation. Le microduromètre permet une étude très localisée de la surface des matériaux. Le pénétrateur est généralement de type Vickers.

- La vitesse de mise en charge ;
- La charge appliquée ;
- Le mode de polissage de la surface.

Tableau 1.2 : *Quelques lectures de micromètre.*

Lecture	98	101	70
La charge (g)	100	100	100
D (mm)	29,4	30,3	21
Hv	214,49	201,94	420,40

Sachant que $Hv = 1854.P/d^2$

1.2.3. Préparation de l'électrode de travail

Pour les mesures électrochimiques (tracé des courbes potentiodynamiques I=f(E) ou Logi=f(E), les mesures de la résistance de la polarisation et le suivi du potentiel d'abandon en fonction de temps), nous avons utilisé des échantillons en aluminium de $1cm^2$ de surface, relié par un file conducteur (cuivre) couvert par un tube en plastique. L'échantillon est enrobé à froid par une résine synthétique. Avant d'entamer les essais, la surface à étudier subit une succession d'opération afin d'obtenir une reproductibilité satisfaisante des résultats :

- *Polissage* : c'est une opération qui rend la surface lisse et brillante en supprimant les fissures et aspérités .La surface de l'électrode à étudier subit le traitement de surface par polissage à l'aide d'un papier abrasif (600, 800,1000, 1200,4000).
- *Rinçage à l'eau distillée* **:** pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique
- *Dégraissage à l'acétone* : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables et rend la surface hydrophile
- *Rinçage à l'eau distillée*: pour élimine les traces de l'acétone.
- *Séchage à l'air pulsé* **:** afin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.

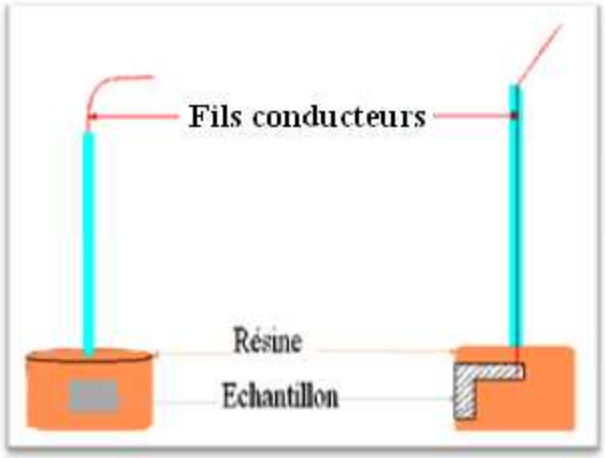


Figure 1.1- *Schéma d'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.*

- **Microscopie optique**

Information générale sur le matériau ,cet alliage composé d'aluminium et de silicium (parfois appelé silumin), est destiné à la fonderie car la présence de silicium permet d'améliorer la coulabilité du métal, ce qui est utile pour les pièces moulées. Il diminue en revanche l'usinabilité.

1.3. Milieux d'étude : Antigel et liquides de refroidissement

La majorité des véhicules automobiles est équipée de moteurs refroidis par la circulation d'un fluide appelé liquide de refroidissement.

Les liquides de refroidissement modernes, trop souvent considérés comme de simples antigels, par référence à leur fonction historique (anticongelante) en période hivernale, sont en fait des produits complexes qui nécessitent de nombreux moyens d'évaluation en laboratoire pour leur mise au point.

Dans la suite de ce document, les définitions suivantes seront adoptées:

- antigel : produit concentré destine à la préparation des liquides de refroidissement par mélange avec l'eau;
- liquide de refroidissement : produit dilué prêt à l'emploi destiné à garnir le circuit de refroidissement des moteurs.

1.3.1. Constitution des liquides de refroidissement

La constitution de liquide de refroidissement a suivi l'évolution des techniques.

Historiquement à base d'eau maintenant utilisée sur véhicules sont composés de trois types de produits :

- de l'eau (50 à 70 %)
- de glycols (30 à 50 %)
- d'additifs (quelques %)

Eau

L'eau présente l'avantage d'avoir le pouvoir réfrigérant le plus élevé, mais elle présente un certain nombre d'inconvénients:

- elle solidifie à 0 °C avec une augmentation de volume d'environ 9 % ;
- elle favorise la corrosion (phénomènes électrochimiques entre les métaux) et ce d'autant plus qu'elle contient des impuretés ; les chlorures, par exemple, ont des effets catastrophiques vis-à-vis de l'aluminium ;

❖ elle peut contenir des sels minéraux (calcium, magnésium, etc. .) qui favorisent la corrosion et formation de dépôts et des produits insolubles.

La qualité de l'eau utilisée pour la formulation d'un liquide de refroidissement est donc fondamentale ; il est vivement recommandé d'utiliser de l'eau déminéralisée

- *Glycols*

Afin d'abaisser le point de congélation de l'eau, il est nécessaire d'ajouter des produits solubles en milieux aqueux, ce qui a toutefois pour effet de dégrader les propriétés de transfert de chaleur.

Comme pour l'eau, la pureté des glycols est également un facteur indisponible à l'élaboration d'un liquide de refroidissement de qualité.

❖ *Monoéthylène glycol (MEG)*

Encore appelé éthylène glycol ou glycol technique, il est actuellement le produit le plus utilise à des teneurs de 30 à 50 %, ce qui permet son emploi aux températures comprises entre -15 et -30 °C .Il présente l'inconvénient d'être toxique par ingestion, mais il a l'avantage d'être facilement biodégradable.

❖ *Monopropylène glycol (MPG)*

Appelé aussi propylène glycol, c'est un substitut du monoéthylène glycol. Il présente l'avantage d'être moins toxique mais moins biodégradable; son prix- comme celui du monoéthylène glycol –étroitement lié à la conjoncture économique sur les produits pétroliers et il est parfois compétitif vis-à-vis de celui du monoéthylène glycol.

- *Additifs*

De nos jours, un liquide de refroidissement contient de nombreux inhibiteurs, ce qui implique un travail de formulation complexe. Les grandes familles de produits sont en constante évolution.

- *L'eau déminéralisée* : la composition chimique de l'eau déminéralisée est représentée dans le tableau:

Tableau 1.3 *: La composition chimique de l'eau déminéralisée [59]***.**

Structure chimique de l'eau déminéralisée	
PH	7,59
Conductivité (µs/cm)	< 0,2
TH(°F)	0
TA (°F)	0
TAC (°F)	3
Dureté	Traces
Fe^{+2} ppm	<0,027
Cu^{+2} ppm	<0,007
SiO_2 ppm	0,02
Cl^- ppm	35,5
SO_4^{-2} ppm	23,9
Ca^{+2} ppm	0
CO_2 ppm	0,26

1.3.2. Les Formules chimiques des Inhibiteurs utilisés

- *Ethylène glycol: antigel*

L'éthylène glycol fait partie du groupe le plus simple des produits chimiques organiques de la famille des glycols caractérisés par deux groupes hydroxyles (OH) dans des positions adjacentes d'une chaîne d'hydrocarbure

L'éthylène glycol de formule $HOCH_2CH_2OH$ est un liquide incolore, non volatil et visqueux.

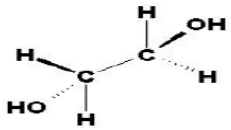
Il est soluble dans l'eau, l'éthanol, l'acétone, l'acide acétique, la glycérine et la pyridine, il est insoluble dans l'oxyde d'éthyle, le sulfure de carbone, les hydrocarbures halogènes, les huiles et se décompose en aldéhyde acétique vers 500-600 °C.

Il a pris une grande importance avec le développement de l'industrie automobile: c'est un antigel, suivant sa concentration, la température de congélation du liquide de refroidissement peut atteindre -40°C.

Suivant le climat, en Algérie, on a maintenu sa concentration stable (15%) dans tous les essais, pour avoir - 5°C.

Le monoéthylène glycol est un solvant organique qui peut avoir aussi un effet inhibiteur sur la corrosion d'aluminium par croissance de la viscosité du milieu. Ses caractéristiques physiques sont les suivantes:

Tableau 1.4 : *Caractéristiques physiques de l'éthylène-glycol [60].*

Structure chimique de l'éthylène-glycol 

Masse molaire	62.07 g/mole
La pureté	99,5 %
Point de fusion	-13 °C
Point d'ébullition	197,5 °C
Densité D_4^{20} à 20 °C	1,1135 g/ml
	1,33 kPa à 90,6 °C
Tension de vapeur	5,32 kPa à 118,7 °C
	13,3 kPa à 140 °C
	199,5 kPa à 221 °C
Température d'auto-inflammation	410 °C

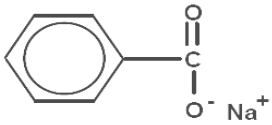
- *Benzoate de sodium*

Le plus simple et le plus connu des inhibiteurs organiques oxygénés est le benzoate de sodium C_6H_5-COONa, c'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, l'aluminium et le cuivre.

Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à trop faible concentration.

Enfin il ne présente pas de toxicité apparente. Le produit est stable et réactif avec les acides, légèrement réactif avec l'eau et les métaux. C'est un produit blanc, inodore partiellement soluble dans l'eau froide (55g/100ml), méthanol; insoluble dans l'acétone et le benzène.

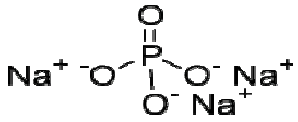
Tableau 1.5 *: Caractéristiques physico-chimiques du benzoate de sodium [61].*

Structure chimique du benzoate de sodium	
Etat physique	Solide (granules cristallines)
Couleur	Blanc
Goût et odeur	Odeur et de goût désagréables
Teneur (base sèche)	99,0-100%
Alcalinité (comme NaOH)	0,04 %max
Métaux lourds	10 mg/kg max
Eau	1,5% max
Poids moléculaire	144,11 g/mole
PH	7 à9 (5% p/v)
Point de fusion	> 300 °C (572 °F)
Pression de vapeur	0kPa (0mm Hg) (à 20°C)
Densité	0,74-0,80 g/ml

Il est aussi utilisé dans l'industrie alimentaire comme agent de conservation et agent antimicrobien.

- *Phosphate de sodium*

Tableau 1.6 *: Caractéristiques physico-chimiques du Phosphate de sodium [62].*

Structure chimique du phosphate de sodium	
Général	
Synonymes	phosphate trisodique
N° CAS	7601-54-9
N° EINECS	231-509-8
N° E	E339 (iii)
Propriétés chimiques	
Formule brute	Na_3PO_4
Masse molaire	163,9407 ± 0,0012 g·mol^{-1} Na 42,07 %, O 39,04 %, P 18,89 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	73,5 °C décomp. (dodécahydrate)
Solubilité	Librement sol. dans l'eau, insol. dans l'éthanol.

1.4. Conditions expérimentales

Montage expérimental

Le montage expérimental employé est un montage classique à trois électrodes comprenant.

1- La cellule d'étude

Une cellule d'étude constituée de :

- ***Une électrode de travail*** : il s'agit de l'échantillon à étudier est constitué d'une plaque d'aluminium enrobée, en laissant une surface libre de 1 cm^2.
- ***Une électrode de référence*** : les tensions sont mesurées par rapport à une électrode de référence. Celle la plus souvent utilisée en laboratoire est saturée en chlorure de potassium (ECS). Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule par l'intermédiaire d'un fritté, calomel (KCl) saturée (ECS) (E=0,248V/ENH).

Réactions:

$$2\,Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2é$$

$$Hg^{2+}{}_2 + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$$

Soit :

$$2Hg + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$$ donc le couple redox est Hg_2Cl_2 / Hg / kcl sature.

- ***Une électrode auxiliaire* :** un fil de platine est utilisé comme contre-électrode dans les études où des perturbations en tension ou en courant sont imposées au système

2- Potentiostat-galvanostat: Les essais de corrosion ont été réalisés par un équipement de mesure des essais de corrosion (EGG) :

- un potentiostat- galvanostat modèle 273A, couplé à un micro-ordinateur modèle DELL, logiciel M352 soft corr3.

3- Mesures électrochimiques

Le dispositif utilisé pour notre étude du comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium est constitué d'une cellule d'essai et d'un dispositif permettant les caractérisations électrochimiques, le schéma global de l'installation est le suivant :

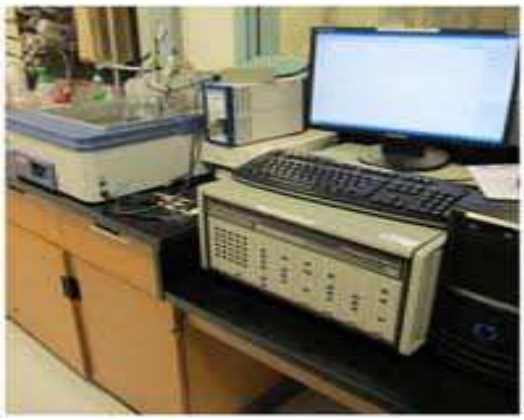


Figure 1.3 - *Photographie du montage.*

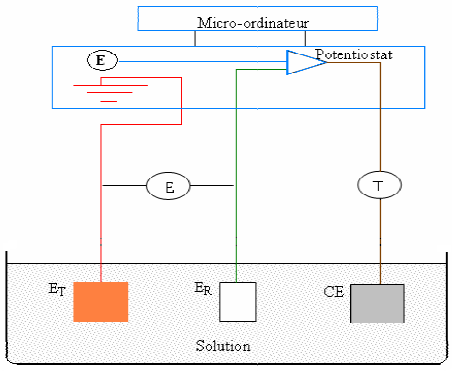


Figure 1.4 - *Montage électrochimique.*

4 - Conditions des essais

- Les courbes ***I = f (E)*** ont été réalisées dans l'eau déminéralisée sans et avec inhibiteur, et avec agitation normalement aérée.

Tous les essais ont été effectués avec une vitesse de balayage du potentiel de 12mV/s et aux températures suivantes : 25, 50 et 75°C.

- Après avoir déterminé le potentiel d'abandon pour l'électrode de travail, nous avons effectué le balayage en potentiel comme suit: le potentiel de départ est de -400mV et le potentiel final est de +800mV et la vitesse de balayage moyenne.

1.5. Techniques d'analyse électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [63].

Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ....), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [35].

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [64], [65] et [66].

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : potentiel libre ou d'abandon.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température……) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface.

Le potentiel d'abandon de l'électrode est exprimé par la loi de Nernst.

Ainsi pour l'équilibre:

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M$$

$$E = E^0 M^{n+}/M + (RT/nF)\, Ln\, [M^{n+}]$$

E^0M^{n+}/M = Potentiel standard du couple (M^{n+}/M)

R= Constante des gaz parfaits (R=8,32J/mol/K)

T= Température absolue de l'électrolyte en Kelvin

n= nombres d'électrons échangés

F= Constante de faraday (F=96500C).

$[M^{n+}]$= activité de l'ion métallique à l'interface métal/solution.

L'interprétation repose sur le diagramme dit d'Evans qui exprime graphiquement que le courant global correspond à la somme algébrique des composants anodiques et cathodiques. La figure 1.5, Ci–dessous illustre ce principe [67].

Bien qu'il s'agisse d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, sa valeur peut être interprétée à l'aide des diagrammes potentiel — pH- température de Pourbaix qui définit pour chaque couple métal- milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique**),** du cation en solution (Corrosion active), de composés solides en surface (passivation**)** [68].

Il faut toutefois garder présent à l'esprit qu'il s'agit là d'une information issue de la thermodynamique qui ne donne donc aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité – potentielle, ou courant-tension [69].

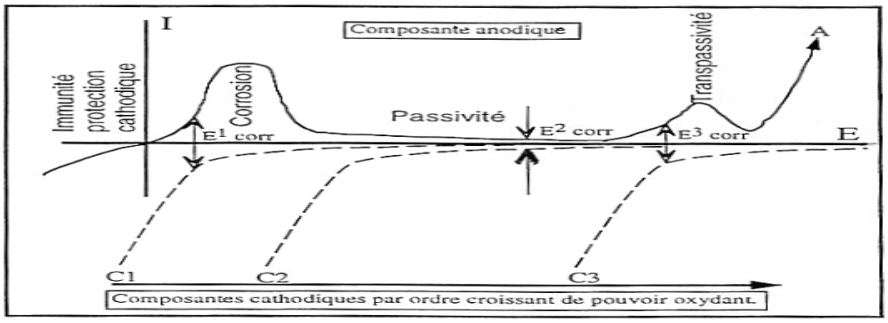


Figure 1.5 - *Position du potentiel de corrosion E_{corr} et conditions de corrosion selon les processus cathodiques [35].*

Les courbes de (figure 1.6) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation.

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-à-dire, formation d'une couche protectrice passivant.

Courbe b : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Courbe c : le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque continue du métal.

Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps.

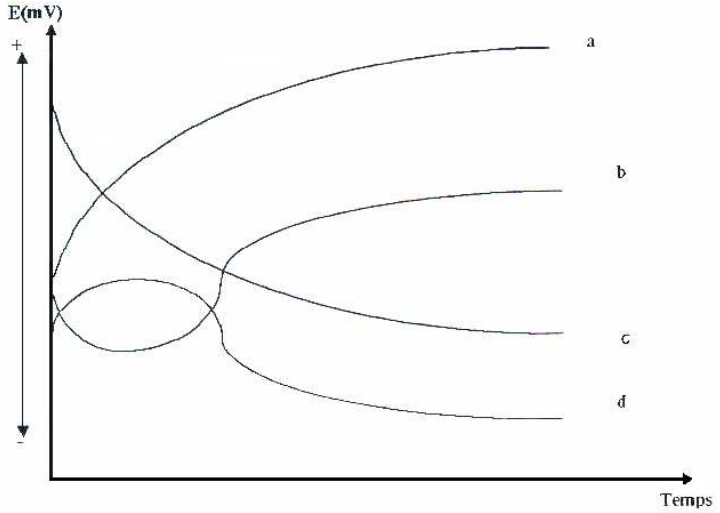


Figure 1.6 - *Les courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps E=f(t).*

Tracés des courbes intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et le contre électrode.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, Log (I) exprimé en A/cm^2, en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en mV/ (ECS).

Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de -200mV à -800mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de balayage de 12mV/s.

La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte présente deux branches : la branche anodique et la branche cathodique (Figure 1.7)

- une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations:

$M \longrightarrow M^{n+} + ne^-$ corrosion du métal par exemple

- une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction :

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$ réduction de l'oxygène dissous par exemple

La densité de courant est négative dans le domaine cathodique ; elle correspond à une réaction de réduction ; dans le domaine anodique, la densité de courant correspond à une réaction d'oxydation, elle est positive.

Une mesure de la résistance de polarisation (R_p) est effectuée pour différentes durées d'immersion et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

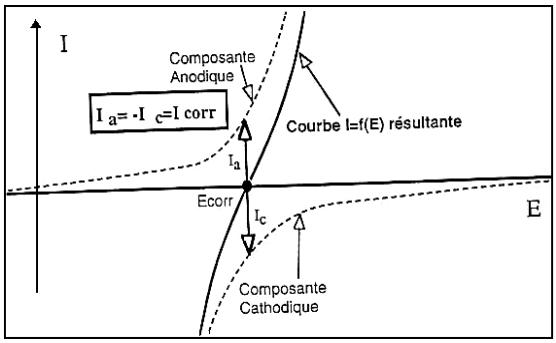


Figure 1.7- *Courbe de polarisation I=f(E).*

Les droites de Tafel

Cet essai détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion.

Les courbes logi=f(E) qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel " (figure 1.8).

• *Détermination de la vitesse de corrosion*

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel. Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr}, intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure. 1.8. ci dessous), peut être estimé directement [69] et [70].

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I_{corr} a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont beaucoup ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et coll. [71] qui a laissé son nom à deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique.

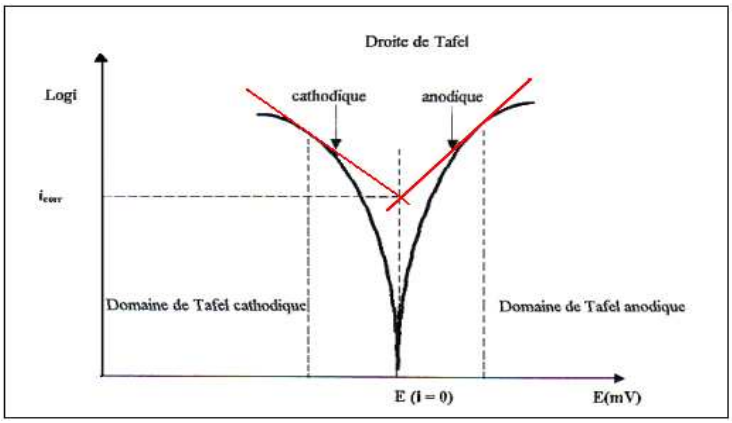


Figure 1.8 - *Courbe courant – tension donnant les droites de Tafel.*

Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global.

La l ère méthode est une méthode d'extrapolation, la 2ème une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires I = f(E) : la loi de Tafel [72].

- *La première méthode de Stern*

II s'agit d'une technique d'extrapolation dont le principe est présenté sur la figure 1.9.

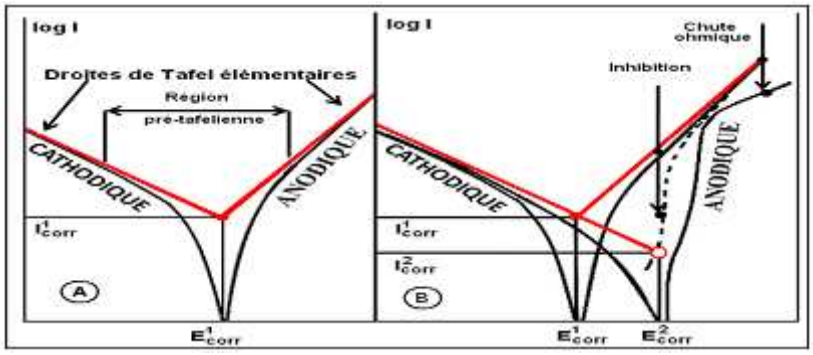


Figure 1.9 - *Première méthode de Stern.*

A : détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodiques et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan (log I, E).

B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafelienne ou par la chute ohmique à surtension élevée seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr}.

L'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel dans le plan (log I, E) aboutit au point (I_{corr}, E_{corr}). L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous). L'ensemble de conditions est cependant assez contraignant : lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant de composante anodique parasite [73].

Il est désormais clair que les difficultés de mise en œuvre s'expliquent par la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement d'activité de la surface et de répartition entre les aires anodique et cathodique en fonction du potentiel, la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation. L'idée qui préside à la seconde méthode de Stem est précisément de s'affranchir de ces obstacles en n'exploitant qu'un domaine très étroit de potentiel au voisinage immédiat d'E_{corr} [72].

- *La seconde méthode de Stern*

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat d'E_{corr} :

$$Rp = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \qquad (1\text{-}1)$$

$$I_{corr} = \frac{1}{Rp(Ba + Bc)} \qquad (1\text{-}2)$$

Où Ba et Bc sont les exposants des lois de Tafel écrites sous forme :

Anodique: *Ia= Icorr exp Ba (E-Ecorr) et* Cathodique: *Ic=-Icorr exp Bc (E-Ecorr) avec Bc<0*

La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de Icorr selon

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} . W_a . t}{10 . F} \quad (mg/dm^2.jour^{-1}) \qquad (1\text{-}3)$$

I_{corr} : la densité du courant de corrosion ($\mu A/cm^2$).

t : la durée de l'essai (86400 s).

W : l'équivalent électrochimique du métal.

F: le faraday, (96483 C).

Mesure de l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps

La mesure de la résistance de polarisation Rp est une technique peu, voire non «perturbatrice» de l'interface métal/milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon. La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation I = f (E), au voisinage de E c o r r.

$$R_p = \Delta E/\Delta i \qquad (1\text{-}4)$$

Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation d'une électrode.

Concrètement pour calculer une Rp. on effectue une mesure potentiodynamique avec une variation de potentiel courbe de Tafel (IP :-250 mV/OC, FP : +250mV/OC) autour du potentiel de corrosion, à une vitesse d'agitation moyenne (200 à 400 tours /minute) et on mesure la densité de courant résultant.

Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

La mesure de la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité – potentielle au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (figure 1.10), en faisant un balayage du potentiel de quelques millivolts autour du potentiel d'abandon. Au voisinage du potentiel d'abandon, on peut assimiler la courbe I= f (E) à une droite.

La résistance de polarisation représente la pente de cette droite; elle est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion, et peut être calculée par la relation de "Stern et Geary [73] :

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}303(\beta_a+\beta_c) i_{corr}} \ (\Omega.cm^2) \qquad (1\text{-}5)$$

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \qquad \text{et} \qquad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \qquad (1\text{-}6)$$

B_a, B_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique,
Où T - température [K], R - constante des gaz parfaits, 8,314 J/mol.K, α - coefficient de transfert de charges (0<α<1), F - constante de Faraday, 96500 C/mol, z - valence du métal,
Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles.

Tandis que R_p est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion.

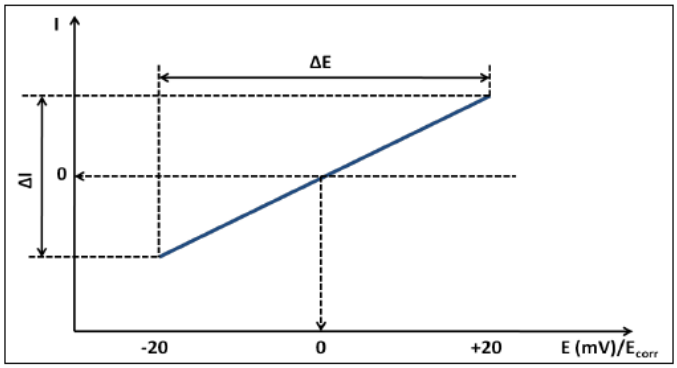


Figure 1.10 -*Tracé pour la détermination Courbe de la Résistance de Polarisation.*

Chapitre III
Résultats et interprétations

Part .1

COMPORTEMENT A LA CORROSION EN MILIEU AQUEUX NON INHIBE

1.1. Etude électrochimique à la température ambiante

Avant les essais électrochimiques, la surface de l'électrode de travail subi un polissage aux papiers abrasifs jusqu'au 4000, un dégraissage à l'acétone et enfin un lavage à l'eau distillée.

- **Mise en évidence des microstructures**

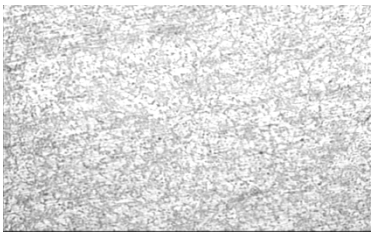
On effectue une attaque chimique pour révéler la structure, notamment les joints des grains. On utilise fréquemment des acides forts ou des procédés électrochimiques, dans des conditions telles que la réaction soit plus rapide ou plus forte aux joints de grain (en raison de la tension superficielle).

Pour ce qui est des alliages aluminium-silicium, on a utilisé le réactif dit de Keller, pour mettre en évidence les phases de l'alliage.

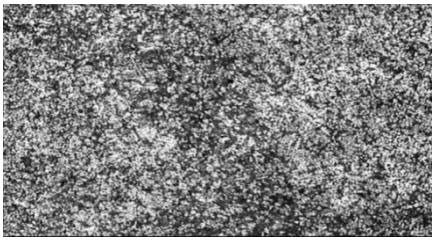
La composition chimique du réactif utilisé est représentée dans le tableau suivant :

Tableau 1.1 *: Composition chimique du réactif de Killer*

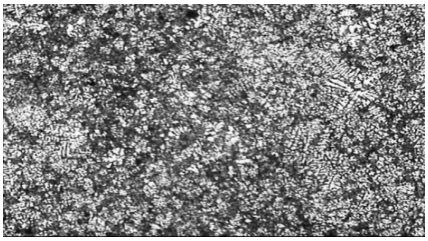
Désignation	**Composition**	**Utilisation**
KELLER	2ml d'acide fluorhydrique 3 ml d'acide chlorhydrique 5 ml d'acide nitrique 190 ml d'eau	Trempé 5 à 10s diluer 04 fois pour coloration des constituants



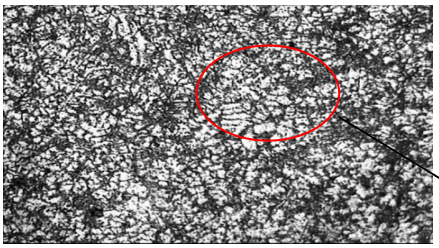
Sans attaque chimique (200X)



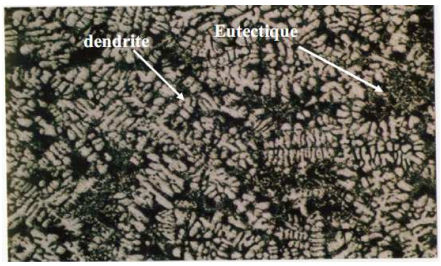
(60X)



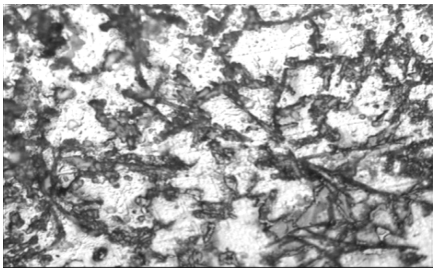
(100X)



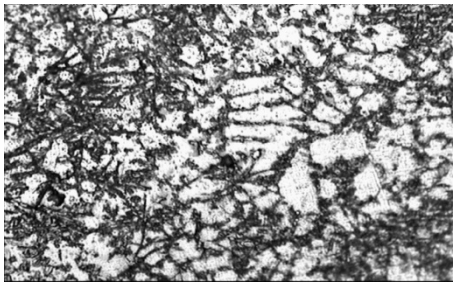
(200X)



(200X)



(1200X)



(600X)

Après l'attaque chimique

Figure 1.1- *Micrographies optiques des échantillons AS9U.*

Observations des microstructures

Les micrographiques optiques de la figure 1.1 montrent un structure typique de coulé : constituée essentiellement de dendrites orientée et d'un eutectique.

1.2. Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion est un premier indice pour estimer l'évolution de la dégradation pendant l'immersion en fonction du temps.

Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion dans l'eau déminéralisée. Les relevés ont été effectués toutes les 5min.

Courbe E = f (TEMPS).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.2 et illustrés par la figure 1.2

Tableau 1.2 -*Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.*

Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)	Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)
0	-498	35	-425
5	-456	40	-425
10	-447	45	-426
15	-435	50	-427
20	-433	60	-427
25	-430	..	..
30	-429	..	..

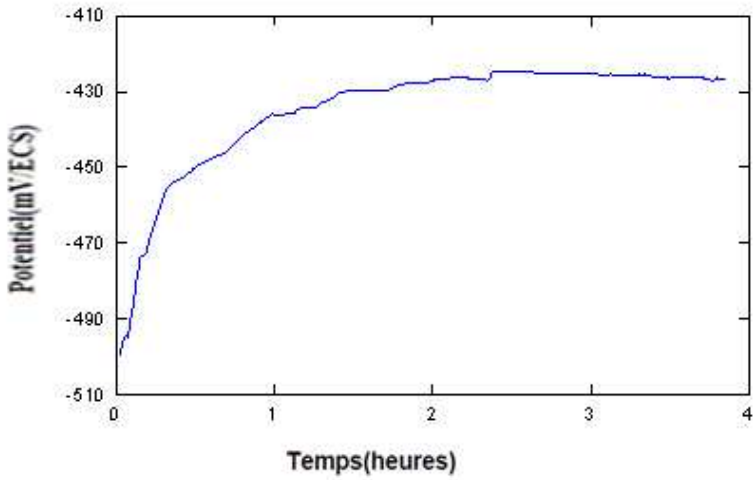


Figure 1.2- *Évolution du potentiel d'abandon d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.*

Il apparaît clairement que le potentiel d'alliage l'aluminium trempé dans l'eau déminéralisée augmente d'abord puis manifeste une certaine stabilité relative à -427 mV/*ECS* au-delà de moins d'une heure d'immersion.

L'aluminium se dégrade d'abord en libérant les ions Al^{+3} dans la solution. Ces derniers réagissent avec le milieu en formant le film passif composé de produits insolubles d'oxydes. La surface du matériau est alors anoblie. C'est un matériau dit « passivable ».

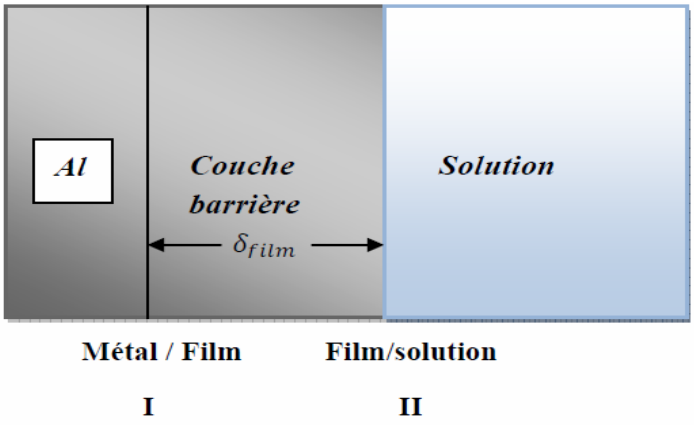


Figure 1.3 - *Modèle schématique de l'état passif de l'aluminium selon [74].*

- Le film d'oxyde (couche –barrière) atteint une structure cristalline qui contient une concentration élevée de défauts ponctuels, principalement Vo^{-} (site satiation cationique) et $V_M^{x'}$ (site vacant anionique).
- Ces sites vacants, sont à l'équilibre aux interphases métal/film (m/f) et film /solution (f / S) .Cette situation définit un gradient de concentration pour chaque espèce dans le film d'oxyde.
- La cinétique de croissance du film d'oxyde est sous contrôle de transport de sites vacants à travers le film.

I: **m/f**

$$m = M_M + x/2V_O{}^{-} + x\,e^{-} \quad (1)$$

$$m + V_M{}^{x'} = M_M + x\,e^{-} \quad (2)$$

II: **f/s**

$$V_O{}^{-} + H_2O = 2H^{+} + O_0 \quad (3)$$

$$M_M = V_M{}^{x'} + M^{x+} \quad (4)$$

$$M^{x+} + xH_2O = M(OH)_x + x\,H^{+} \quad (5)$$

Pour les solutions chlorurées :

$$M(OH)_p + m\,Cl^{-} = M(OH)_{p-m}\,Cl_m\,(\text{soluble}) + m\,OH^{-} \quad (6)$$

Apparemment, les sites (Vo^{-}) sont produits à l'interphase I et consommés à l'interphase II (équation (2) et (3) alors que les sites vacants de cation ($V_M{}^{x'}$) se répandent de l'interphase II à I (équation (2) et (4).de cette série de réaction, on peut également envisage que dans les solutions non agitées, la combinaison des équations (5) et (6) mène locale à l'interphase **f/s**

1.3. Courbes de polarisation I=f(E)

Les courbes de polarisation I=f(E) ont été tracées pour le milieu d'étude (eau déminéralisée) après stabilité du potentiel d'abandon dans un domaine de balayage compris entre (-800 et -200mV/*ECS*) avec une vitesse de balayage de moyenne (figure I.4). Les valeurs des potentiels de corrosion, densités du courant, de la résistance de polarisation et de la vitesse de corrosion, sont regroupées dans le tableau 1.3

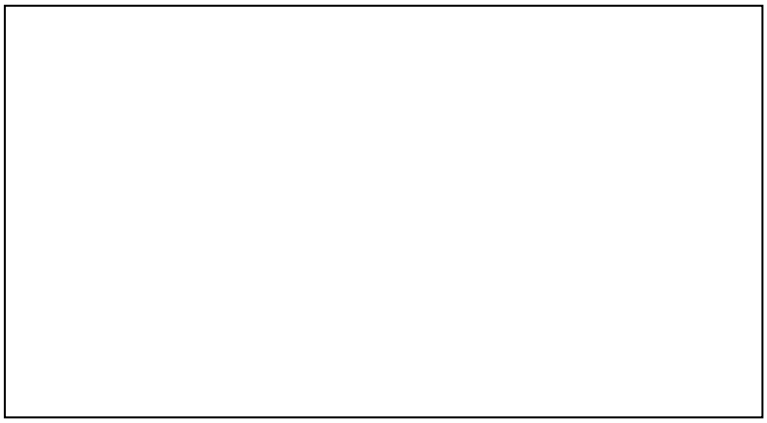


Figure 1.4 - *Courbe de polarisation d'alliage d'aluminium dans l'eau déminéralisée.*

Tableau 1.3 : *Résultats de l'essai de polarisation sur d'alliage d'aluminium dans l'eau déminéralisée.*

Solution	Potentiels de corrosion *E(i=o)(mV/ECS)*	Densités du courant I_{corr} *(µA/cm²)*	Résistance de polarisation R_p*(kohm.cm²)*
Eau déminéralisée	*-489,5*	*0,865*	*35,44*

L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines distincts.

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

La surface métallique s'anoblit avec la durée d'exposition par la formation dans le milieu d'un film passif protecteur composé de hydrargilites $Al_2O_3.3H_2O$. Les éléments d'addition

dans l'aluminium peuvent avoir une influence sur la tenue à la corrosion (l'effet bénéfique du Mg, Si a été souligné par la littérature [75]). La présence du magnésium à la surface métallique de l'alliage d'aluminium a été mise en évidence par analyse du film d'oxyde. Les ions Mg^{2+} forment du méta-aluminate de magnésium ($MgAlO_2$) 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 [76].

La présence de ces ions favorise la passivation de l'alliage et réduit sa sensibilité à la piqûration.

Les ions de magnésium, adsorbés à l'interface métal- électrolyte ont tendance à se précipiter sous forme d'hydroxydes sur les sites cathodiques. La réaction de réduction de l'eau étant freinée entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. Ceci est remarquable sur la courbe de polarisation par la tendance à former un domaine passif.

1.4. Influence des différents paramètres sur le comportement d'alliage l'aluminium

1.4.1. Effet de l'agitation

Le circuit de refroidissement est un milieu fortement agité afin d'éliminer les calories emmagasinées dans les différentes parties du moteur. Pour évaluer le rôle de l'hydrodynamique de la solution sur les facultés protectrices des différents liquides, une étude visant à déterminer l'influence de la vitesse d'agitation a été entreprise.

La figure 1.3 ci–dessous reproduit l'évolution de potentiel en fonction de temps E=f(t) dans l'eau déminéralisée, avec fort agitation

Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps.

Sachant que vitesse agitation: minimale : 0 à 200 tours /minute

// // moyenne : 200 à 400 t/mn

// // maximale : > 400 t/ mn

Tableau 1.4 : *Évolution de potentiel d'abandon d'alliage d'aluminium fortement agité dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.*

Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)	Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)
0	-486	35	-488
5	-465	40	-497
10	-467	45	-502
15	-469	50	-507
20	-468	60	-507
25	-475	..	..
30	-481	..	..

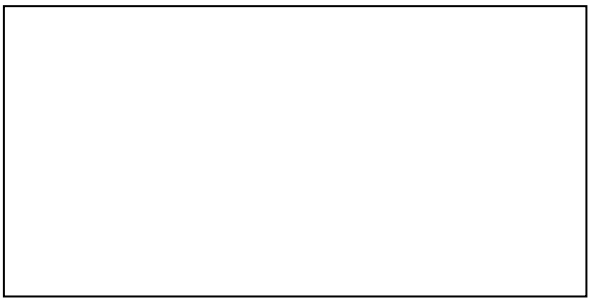


Figure 1.5- *Évolution de potentiel d'abandon d'alliage d'aluminium fortement agité dans l'eau déminéralisée en fonction du temps.*

Les courbes des polarisations obtenue le suivante :

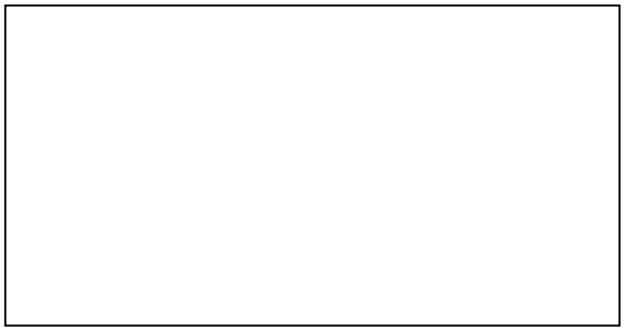


Figure 1.6- *Influence de l'agitation sur la courbe de polarisation immergée dans l'eau déminéralisée.*

Les résultats de l'application de loi de Tafel, sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau 1.5 : *Caractéristiques électrochimiques d'alliage d'aluminium immergé dans l'eau déminéralisée en fonction de l'agitation.*

Solution	E_{corr}*(mV/ECS)*	I_{corr}*(µA/cm²)*	R_p*(kohm.cm²)*
Agitée (1)	*-489,5*	*0,865*	*35,44*
Fortement agitée (2)	*-561,5*	*9,142*	*8,388*

- **Discussion**

Les résultats indiquent que l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque :

- Un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles
- Une augmentation des valeurs de la densité de courant
- Une diminution des valeurs de la résistance de polarisation.

L'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu, elle favorise le mouvement des particules chargées vers l'interface du matériau, provoquant l'augmentation de la densité de courant et par conséquent la dissolution de l'aluminium.

Les insolubles qui participaient à la fortification du film protecteur sont entraînés et ce dernier est alors altéré.

1.4.2. Effet de la qualité de l'eau

De manière à rendre compte d'un éventuel complément d'eau au liquide de refroidissement, nous avons étudié l'influence de l'eau de déminéralisée, l'eau distillée ainsi qu'une eau robinet synthétiquement sur le comportement à la corrosion d'alliage d'aluminium. Que l'on utilise pour les tests au comportement à la corrosion des circuits de refroidissement.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.6 et illustrés par la figure 1.7.

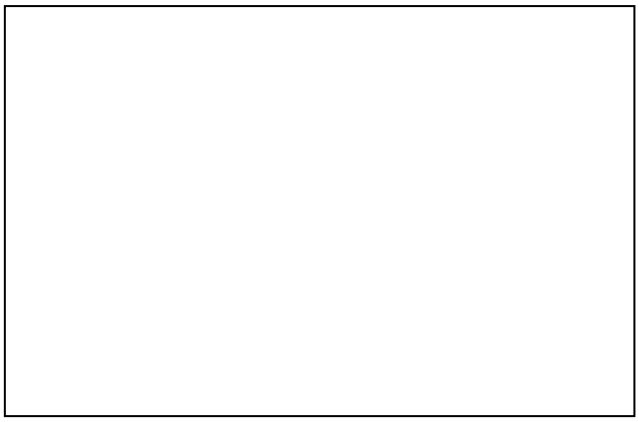


Figure 1.7- *Influence de la nature du milieu sur les courbes de polarisation.*

Influence de la nature du milieu (eau déminéralisée et eau distillée) comparativement à eau de robinet apparaît sur la dégradation du matériau.

Le meilleur comportement des alliages étudiés a été observé avec l'eau distillée. Ceci est mis en évidence par la formation d'un large palier de passivation, bien défini, une densité de courant très faible comparativement aux résultats obtenus avec des eaux non traitées.

Tableau 1.6 : *Caractéristiques électrochimiques en fonction de la nature du milieu.*

Solution	E_{corr} *(mV/ ECS)*	I_{corr} *(µA/cm²)*	R_p *(kohm.cm²)*
Eau déminéralisée	*-489,5*	*0,865*	*46,45*
Eau robinet	*-512,6*	*3,157*	*14,32*
Eau distillé	*-487.2*	*0,529*	*46,73*

Le mauvais comportement des eaux non traitées se traduit par une augmentation des densités de courants de corrosion et de la conductivité de leur solution favorisée par les ions qui la constituent. Solon les résultats : les valeurs obtenues (E_{corr}, R_p) pour eau distillée et eau déminéralisée sont pratiquement les mêmes.

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 formation de complexe soluble. Bockris et Minevski [77], 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'introduction des chlorures et des anions en général, diminue la résistance électrique du film d'alumine facilitant ainsi les échanges ioniques entre l'aluminium et l'eau. De plus les ions chlorures et sulfates Cl^-, SO_4.

1.4.3. Evaluation de la corrosion sous l'effet l'agitation et la température

La notification de cette étude de l'influence de la température s'explique par la volonté que nous avons eu de nous rapprocher le plus possible du fonctionnement réel du radiateur en service.

En effet, la protection apportée par le fluide de refroidissement doit non seulement être efficace à l'arrêt (à froid) mais aussi lors de l'utilisation du véhicule (à chaud). Les essais électrochimiques ont été effectués dans l'eau déminéralisée à 25 °C, 50°C et 75°C.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 1.7 et illustrés par les figures 1.8

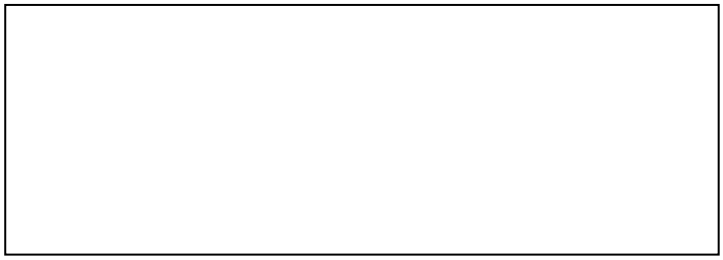


Figure 1.8- *Influence de l'agitation et la température sur la corrosion d'alliage d'aluminium dans l'eau déminéralisée.*

Tableau 1.7 : *Caractéristiques électrochimiques en immergé dans l'eau déminéralisée sous l'effet de l'agitation et la température.*

Temperatures(°C)	*E (i=o) (mV/ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
Agitée 25°C	*-489,5*	*0,865*	*35,44*
Agitée 50°C	*-575,8*	*5,336*	*12,66*
Agitée 75°C	*-606 ,2*	*8,157*	*5,477*

L'action combinée de l'agitation et de la température a accentuée le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus électronégatives et la chute des résistances de polarisation.

L'agitation et la température ont un effet synergique sur la corrodabilité d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée. Pour améliorer le comportement à la corrosion de d'alliage d'aluminium dans l'eau déminéralisée, l'inhibition du milieu est recommandée.

Ceci fait l'objet de notre étude dans le chapitre suivant.

Conclusion

La recherche réalisée sur le comportement à la corrosion dans l'eau déminéralisée de d'alliage d'aluminium, recommandé pour la qualité du liquide de refroidissement à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires en corrélation avec les paramètres physico-chimiques du milieu ont mis en évidence les conclusions suivantes :

- Le potentiel d'abandon s'anoblit en fonction du temps et se stabilise après moins d'une heure d'immersion.
- Ceci montre que d'alliage d'aluminium est un matériau passivable dans le milieu considéré.
- La courbe de polarisation se compose de 2 zones distinctes (anodique et cathodique) qui ont tendance à former un faible palier de passivation.
- L'agitation a un effet négatif sur la corrosion.
- L'eau de robinet joue un rôle défavorable sur le comportement à la corrosion.
- Le film passif est altéré par les ions agressifs de ces solutions (principalement les chlorures et sulfates).
- L'eau distillée et l'eau déminéralisée ont un pouvoir protecteur comparativement aux eaux de robinet non traitées.
- l'inhibition des alliages l'aluminium immergé dans l'eau déminéralisée est recommandée.

Part .2

PROTECTION DE L'ALLIAGE A LA TEMPERATURE AMBIANTE

Dans cette partie du chapitre III, nous nous proposons d'introduire un antigel (éthylène glycol), un inhibiteur organique (benzoate de sodium) et un inhibiteur minéral (phosphate de sodium) dans le milieu aqueux et d'étudier par la suite le comportement électrochimique du matériau en tenant compte de quelques paramètres physicochimiques.

2.1. Efficacité Inhibitrice des Inhibiteurs Particuliers

Dans ce travail, nous essayons de déterminer l'efficacité d'inhibition des produits pris à différentes concentrations à la température ambiante.

Les courbes de polarisation ont été tracées dans l'intervalle de potentiel -800 à -200 mV/ ECS

2.1.1. Ethylène glycol

L'éthylène glycol, de formule $HOCH_2CH_2OH$, est largement utilisé comme produit antigel dans les liquides de refroidissement des moteurs d'automobiles.

Le point d'ébullition augmente et le point de congélation du milieu diminue en fonction de la quantité d'éthylène glycol ajoutée.

La température de congélation est choisie selon la situation du pays où le véhicule est mis en circulation pendant l'hiver.

En Algérie, sur les hauts–plateaux, la température peut chuter en moyenne jusqu'a -5°C.

La quantité d'éthylène glycol à ajouter dans l'eau pour atteindre cette température est tirée de la loi de RAOULT :

$$\Delta T_S = K_C \frac{m_2}{m_1.M_2} \Rightarrow m_2 = m_1.M_2.\ \frac{\Delta Ts}{Kc}$$

m_1 : masse du solvant (eau)

m_2 : masse de soluté (éthylène glycol)

M_2 : masse molaire de l'éthylène glycol

$\Delta T_s = T_o - T_s$: variation de la t° de congélation de l'eau

Kc : constante cryoscopique de l'eau. Elle est égale (1,86 kg. °k).

Pour faciliter les manipulations, nous prenons 15% d'éthylène glycol qui donne une température de congélation de -5°C. Dans la suite du manuscrit, l'éthylène glycol sera représenté par EG.

Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps

Nous avons relevé les potentiels pris par l'électrode en circuit ouvert depuis son immersion (t=0) jusqu'à sa stabilisation 60mn.

Les valeurs sont indiquées dans le tableau 2.1 et illustrées par la figure 2.1, le potentiel d'abandon augmente et se stabilise à -473mV après 35min d'immersion, ceci indique que le matériau dans le milieu est passivable et est doté d'une certaine protection.

Tableau 2.1 : *Évolution du potentiel d'abandon d'alliage d'aluminium dans 15% l'éthylène glycol en fonction du temps.*

Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)	Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)
0	-578	35	-554
5	-543	40	-553
10	-554	45	-556
15	-553	50	-556
20	-554	60	-556
25	-553	..	..
30	-554	..	..

Figure 2.1- *Évolution du potentiel d'abandon dans l'éthylène glycol en fonction du temps.*

Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de la solution témoin et de celle contenant 15% d'éthylène glycol sont représentées sur (figure 2.2)

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau (2.2).

Tableau 2.2 *: Paramètres électrochimiques dans 15% d'éthylène glycol.*

Solution	*E (i=o) (mV/ ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
Témoin	*-489,5*	*0,865*	*35,44*
15% EG	*-492,7*	*0,283*	*42,92*

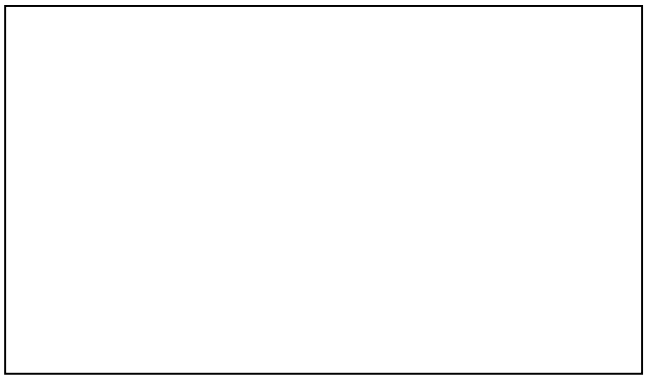


Figure 2.2- *Courbe de polarisation dans 15% d'éthylène glycol.*

En présence de l'éthylène glycol, l'étendue du palier de passivation a augmente avec diminution du courant de corrosion et déplacement du potentiel de piqûration vers une valeur plus noble (-492.7 mV/ ECS).

L'influence de l'éthylène glycol est manifeste. Il réduit la conductivité du milieu en augmentant légèrement sa viscosité. Les cinétiques de diffusion des espèces au niveau de l'interface métallique sont ralenties et par conséquent la protection de l'aluminium est améliorée.

Tous les potentiels de piqûration sont déplacés vers des valeurs plus nobles. Les densités de courant de corrosion ont sensiblement baissé. Pour éviter toute réaction d'échange avec le phosphate de sodium dans les expériences ultérieures, il est fort recommandé de travailler avec le benzoate de sodium

2.1.2. Benzoate de sodium

Le benzoate de sodium est préparé in-situ par neutralisation équimolaire de l'acide benzoïque avec la soude.

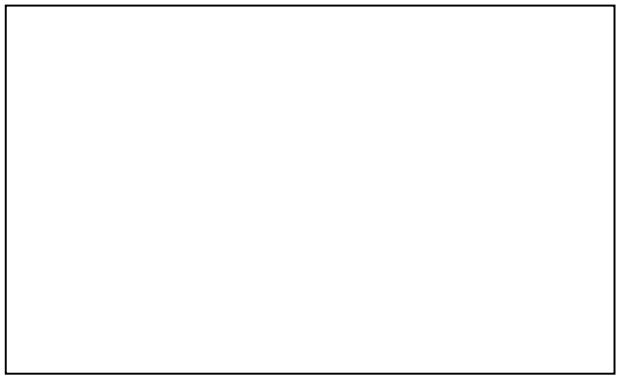


Figure 2.3- *Courbes de polarisation dans l'eau déminéralisée avec le benzoate de sodium à différentes concentrations.*

Tableau 2.3 : *Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée avec le benzoate de sodium à différentes concentrations.*

Solution (benzoate de sodium)	*E (i=o) (mV/ ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
5ppm	*-435,3*	*4,291*	*8,861*
10ppm	*-436,2*	*4,045*	*13,30*
15ppm	*-462,2*	*20,49*	*3,032*

Sachant que la (ppm) unité de mesure (partie par million) *1ppm=1mg/l*

- **Discussion**

Le benzoate de sodium exerce une action inhibitrice contre la corrosion de l'AS9U dans l'eau déminéralisée.

- Le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles ;
- Une diminution des résistances de polarisation à partir de *5 et 15 ppm* ;
- Une croissance de courant partiel de corrosion a *15ppm*.

Il a une efficacité inhibitrice à la concentration de 10ppm, Les potentiels de corrosion et de piqûration se sont anoblis.

Le benzoate de sodium est un inhibiteur qui s'adsorbe à la surface de l'aluminium pour le protéger contre l'agressivité du milieu.

2.1.3. Le Phosphate de sodium

La littérature a présenté le phosphate de sodium comme un inhibiteur cathodique qui colmate les parties altérées du film passif de l'aluminium en général. Dans les essais qui suivent, nous avons pris séparément le phosphate de sodium à 5, 10, 15 et 20 ppm dans 1Littre de l'eau déminéralisée. Nous avons tracé les courbes de polarisation et déduit les paramètres électrochimiques.

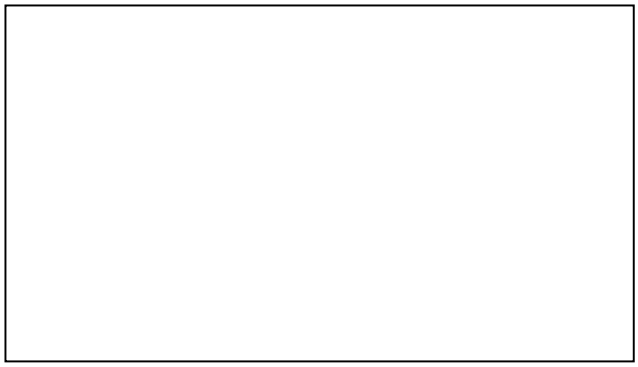


Figure 2.4 - *Courbes de polarisation dans l'eau déminéralisée avec le phosphate de sodium à différentes concentrations.*

Tableau 2.4 : *Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée avec le Phosphate de sodium à différentes concentrations.*

Solution (Phosphate de sodium)	*E(i=o)(mV/ ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
5ppm	*-498,5*	*5,073*	*18,72*
10ppm	*-497,9*	*3,279*	*18,17*
15ppm	*-448,7*	*0,877*	*33,26*
20ppm	*-442,5*	*0,047*	*45,35*

- **Nous observons**

  - Un changement de l'allure des courbes de polarisation ;
  - Un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus nobles ;
  - Une augmentation des résistances de polarisation ;
  - Une diminution des courants partiels de corrosion.

Les résultats trouvés sont conformes à ceux avancés par la littérature. L'efficacité est obtenue pour une concentration de 20 ppm.

Tous les potentiels de piqûration se sont améliorés avec une diminution des densités de courant de corrosion.

2.2. Association des inhibiteurs

Dans cette partie, nous étudions l'action combinée de l'antigel avec l'inhibiteur organique et minéral. Le comportement d'alliage l'aluminium immergé dans l'eau déminéralisée renfermant 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de phosphate de sodium peut être expliqué à partir de courbe évolutions du potentiel d'abandon de l'aluminium AS9U en fonction du temps avec association des inhibiteurs dans l'eau déminéralisée, les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.5 et illustrés par la figure 2.5 Courbe de polarisation figure 2.6 et des paramètres électrochimiques rassembler dans tableau 2.6.

Tableau 2.5 : *Évolution du potentiel d'abandon dans l'eau déminéralisée contenant 10 ppm benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium en fonction du temps.*

Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)	Temps (min)	Potentiel (m V/ ECS)
0	-496	35	-434
5	-454	40	-433
10	-486	45	-433
15	-422	50	-433
20	-426	60	-433
25	-433	..	..
30	-432	..	..

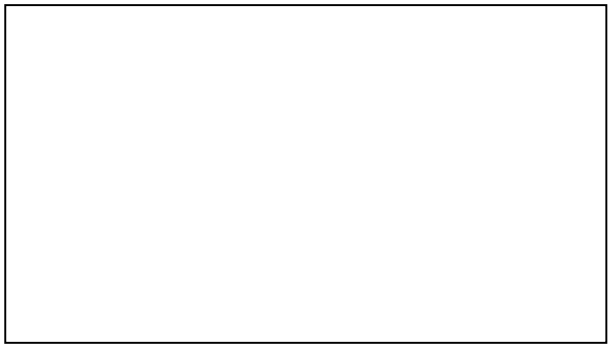


Figure 2.5 - *Evolution du potentiel d'abandon dans l'eau déminéralisée contenant 10 ppm benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium en fonction du temps.*

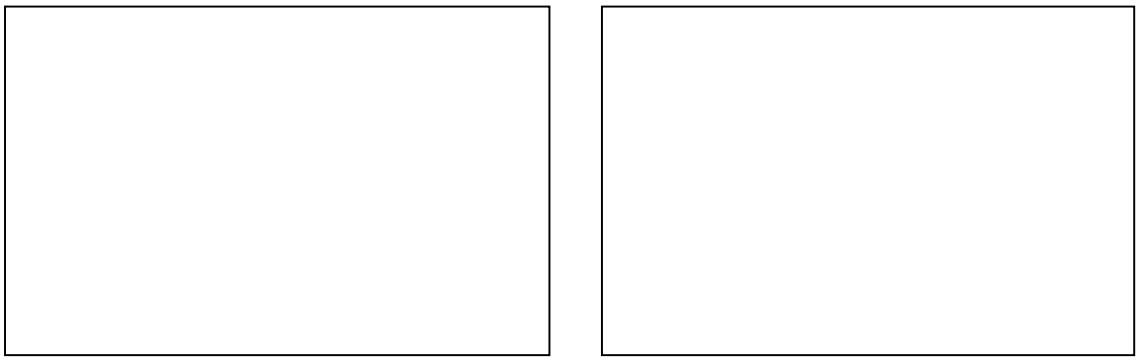


Figure 2.6- *Courbe de polarisation dans l'eau déminéralisée contenant 10ppm benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium.*

Tableau 2.6 : *Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée contenant 10 ppm benzoate de sodium et 20 ppm de phosphate de sodium.*

Solution	*E (i=o) (mV/ ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
Témoin	*-489,5*	*0,865*	*35,44*
(10 ppm de C_6H_5COONa) et (20 *ppm de Na_3PO_4)*	*-503,4*	*0,546*	*40,55*

2.2.1. Ethylène glycol avec le phosphate de sodium et de benzoate de sodium

Le comportement des alliages d'aluminium immergés dans l'eau déminéralisée renfermant 15 % d'éthylène glycol avec *10ppm* de benzoate de sodium et *20ppm* de phosphate de sodium peut être expliqué à partir de la courbe de polarisation de la figure 2.7 et des paramètres électrochimiques du tableau 2.7.

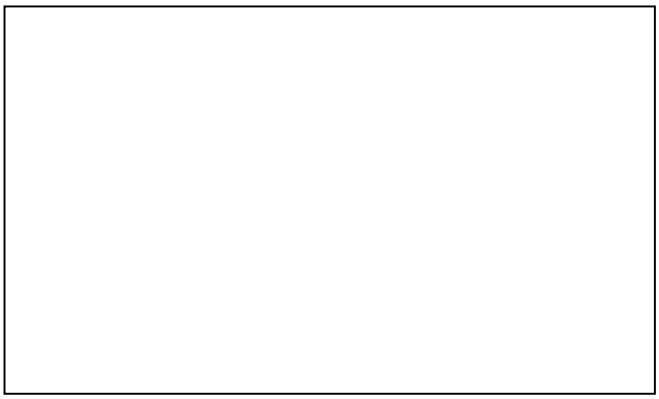


Figure 2.7-*Courbe de polarisation dans l'eau déminéralisée contenant 15% d'éthylène glycol avec 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de Phosphate de sodium.*

Tableau 2.7 : *Paramètres électrochimiques dans l'eau déminéralisée contenant 15% d'éthylène glycol avec 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de phosphate de sodium.*

Solution	*E (i=o) (mV/ ECS)*	*$I_{corr}(\mu A/cm^2)$*	*$R_p(kohm.cm^2)$*
Témoin	*-489,5*	*0,865*	*35,44*
Solution formulée (Association des inhibiteurs)	*-509,5*	*0,0046*	*51,73*

- **Discussion**

Les potentiels de corrosion et de piqûration se sont déplacés vers des valeurs moins nobles

- Le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles ;
- Une augmentation des résistances de polarisation ;
- Une diminution des courants partiels de corrosion.

Les courants cathodiques, résultant de la réduction de l'hydrogène et de l'oxygène, augmentent plus rapidement que dans la solution témoin.

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\,e^-$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$$

$$Al(OH)^{2+} + Cl^- \rightarrow Al(OH)Cl^+$$

$$Al(OH)Cl^+ + H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl + H^+$$

A la surface de la piqure les réactions cathodiques ont lieu :

$$2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$O_2 + 4H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4OH^- \quad .$$

2.3. Mécanisme des reaction éléctrochimique

L'origine de la surtension doit etre rechercher dans le mecanisme de transformation éléctrochimique .Cette dernier est la resultante d'une serie d'étapes consecutives, la vitesse de processus global étant alors celle de la transformation la plus lente, appelée *etape cinitiquement déterminante* . le shima de la figure 2.8, illustre la complexite du phénoméne. Selon la nature de chacune des étapes du processus, on distingue differents type surtension et chacune d'elles participe à la surtention globale:

- La premier étape consiste en transfert de l'espéce électroative, O*x*, vers la surface de l'elecrode ;à cette première étape correspond une surtension dite de *transfert de masse des reactifs,* η_{trm} , au sein de electrolyte, le transfert de masse d'une especе ionisée peut se realiser sous trois modes : *migration, diffusion, et convection.*
- Lors de la deuxième étape , l'espèce électroative subit une desolvation ou une décomplexation éventuelle ; il correspond *une surtension chimique,* η_{chim} ,qui dans bien des cas , est négligeable.

- L'étape élétrochimique comprend alors, plusieurs sous-étapes souvant difficilement idendifiables de manière : isolée : l'adsorption sur l'électode de l'entité qui va participer au transfert de charges, le transfert d'életrons proprement dit avec les modifications moléculaires que cela implique , les réarrengements qui peuvent éventuellement suivre le transfert de charges (ex: cristallisation lors du dépot de métaux) et la désorption du produit de la réaction électrochimique.A cette étape , particulièrment complexe ,est assosiée *la surtension de transfert de charge* $\eta_{tc.}$
- La réaction éventuelle des produits de la réaction életrochimique constitue la quatrième étape : elle induit une *surtension chimique* $\eta_{p.chim.}$
- La derniére étape consiste enfin au transfert de masse du produit depuis l'interface vers le cœur de l'ectrolyte, à laquelle est associée une *surtension de transfert de masse des prduits* $\eta_{p.tm}$.

Dans le cas d'une formation de gaz à la surface de l'électrode , cette surtension peut résulter de l'accrocharge éventuel des bulles de ce gaz à la surface.

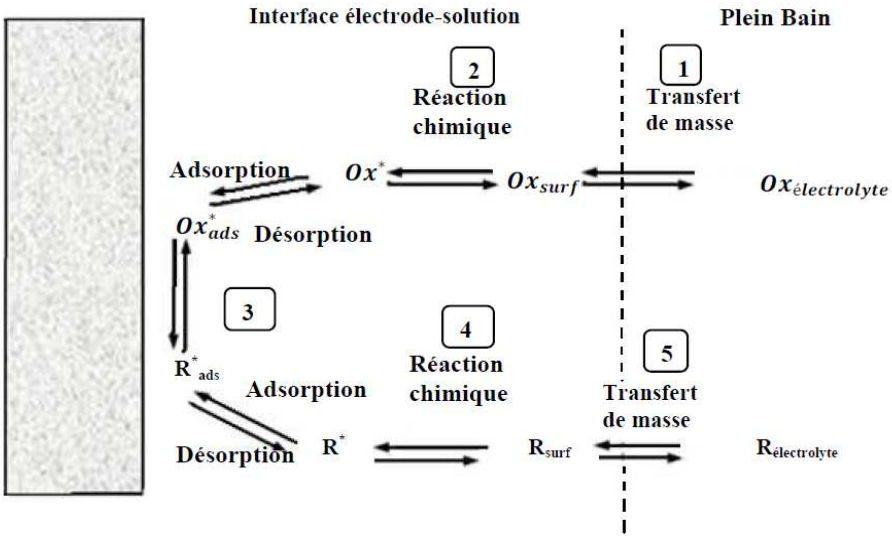


Figure 2.8*- Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode [78].*

2.4. Description de la double couche

Une description raisonnable de la structure de cette interface est fournie par le modèle de Stren .Par suite de leur diamètre important , les ions solvatés ne peuvent se rapprocher de l'interface métallique au delà d'un plan dit plan externe de Helmholtz (PEH).Une zone diffuse légèrement chargée dite de Gouy Chapman existe au delà du plan d'Helmholtz externe .Les ions solvatés du plan externe de Helmholtz et de la zone Gouy Chapman ne sont liés à l'interface que par de forces électrostatiques indépendant de la nature chimique des ions . la figure 2.9, présente la structure de l'interface .Elle fait ressortir une structure en triple couche que lon désigne souvent sous le vocable de *double couche* en assimilant implicitement le plan interne d' H elmholtz à la surface du métal [79].

- zone entre le métal et le plan de holmholtz interne dite zone de Sterm (zone de contact) dont l'epaisseur est de l'ordre de quelque dixième de nm ;
- zone entre les plans de Holmholtz interne et externe dite zone de Holmholtz dans laquelle on trouve des ions solvatés (l'epaisseur et de l'ordre du nm) ;
- couche diffuse de Gouy -Chapman

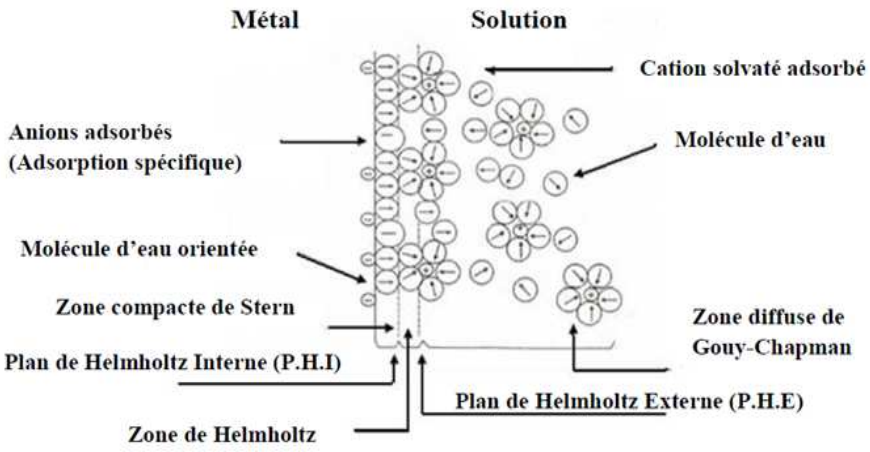


Figure 2.9 - *Structure de la double couche électrique de l'interface métal-solution [79].*

La solution, associant les 3 produits, assure une bonne protection d'alliage l'aluminium dans l'eau déminéralisée.

Elle est alors préconisée comme étant la formulation de la solution anticorrosive pour les liquides de refroidissement des moteurs d'automobiles.

- **Discussion**

A la lumière des résultats trouvés, nous pouvons avancer les remarques suivantes :

- La formulation à base de 15% d'éthylène glycol avec 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de phosphate de sodium améliore le pouvoir protecteur des alliages l'aluminium dans l'eau distillée et dans l'eau déminéralisée et qui ne sont pas chargées en ions.
- Par contre dans la solution fortement chargée en ions agressifs telle que l'eau du robinet la protection de cet alliage est altérée.

Dans ce cas la densité de courant a sensiblement augmenté. Donc comme liquide d'appoint, il est recommandé d'ajouter l'eau déminéralisée ou l'eau distillée et non pas l'eau du robinet.

2.5. Influence de l'Hydrodynamique sur la solution formulée

La migration des réactifs vers l'interface puis celle des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc des potentiels d'équilibre.

Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transfert de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de NERST [80].

La cinétique de la réaction cathodique est le plus souvent limitée par l'arrivée de l'oxygène à l'interface matériau/électrolyte et le courant global de corrosion en dépend [81].

De part les divers domaines d'application des inhibiteurs, l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue de film est incontournable. En effet, ce paramètre conditionne considérablement le transport de masse à l'interface, et il est responsable des contraintes de cisaillement, plus ou moins importantes, suivant l'écoulement au niveau de la surface active.

Dans notre étude, le liquide de refroidissement des moteurs d'automobile circule en continu et à grande vitesse, à chaud et à froid, et il est susceptible de provoquer une corrosion-érosion.

En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, et particulièrement lorsque les régimes turbulents sont atteints. Cependant, dans certains environnements, il arrive que les faibles vitesses soient favorables à l'efficacité d'un inhibiteur [72].

Le milieu est constitué de l'eau déminéralisée avec 15% d'éthylène glycol, 10ppm de benzoate de sodium et 20ppm de phosphate de sodium. C'est la solution formulée du liquide de refroidissement.

Conclusion

Les résultats des essais électrochimiques mettent en évidence les conclusions suivantes :

- les produits testés ont une action inhibitrice de la corrosion dans l'eau déminéralisée.

Chacun agit selon son propre mécanisme :

- L'éthylène glycol (EG), qui ne se dissocie pas dans l'eau, augmente la viscosité de la solution et ralentit ainsi la vitesse de déplacement des particules chargées.
- Le benzoate de sodium s'adsorbe à la surface du métal en formant un film protecteur.
- Le phosphate de sodium participe à la consolidation du film passif de l'aluminium
- Leurs meilleures protections d'inhibiteur à la température ambiante sont pour l'éthylène (15%), le benzoate de sodium (10ppm) et le phosphate de sodium (20ppm).

En outre l'EG est un antigel, la température de congélation de la solution descend à -5°C

- La meilleure formulation est obtenue en associant les 3 produits.
- Elle développe une efficacité inhibitrice dans l'eau déminéralisée à la température ambiante.
- L'eau distillée augmente le pouvoir protecteur de la solution formulée alors que l'eau du robinet le diminue.

La protection apportée par le fluide de refroidissement doit non seulement être efficace à l'arrêt mais aussi lors de l'utilisation du véhicule. De plus, la succession des phases de démarrage peut justifier l'importance que peut revêtir les cycles thermiques que nous allons étudier.

Part .3

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU CYCLE THERMIQUE

Dans ce chapitre nous avons voulu nous mettre aussi prêt que possible dans les conditions réelles de fonctionnement des pièces de l'automobile. Pour cette raison, nous avons opté pour une étude avoir un comportement de la corrosion en condition de chauffage et de refroidissement. L'étude proposée consiste à préciser le rôle joué par l'agitation sur le phénomène de la corrosion de l'alliage. A cet effet, nous avons opté pour un milieu à forte agitation.

3.1. Effet Synergique de la température et de l'agitation

En général, la température est un paramètre important sur la corrosion. Elle stimule la corrosion en modifiant l'action des inhibiteurs.

Nous avons étudié l'influence des températures (25°C, 50°C et 80°C) sur le comportement à la corrosion de l'alliage dans le milieu à base de : éthylène glycol, phosphate de sodium et benzoate de sodium avec fort agitation à l'aide de techniques électrochimiques stationnaires.

Tableau 3.1 : *Résultats de l'essai de polarisation sur l'aluminium AS9U dans solution formulé avec forte agitation en fonction de température.*

Solution formulé en fonction de température	E (i=o) (mV/ ECS)	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_p(kohm.cm^2)$
Témoin	-489,5	0,865	35,44
Solution à T 25° C	*-509,5*	*0,0046*	*78,73*
Solution à T 50° C	-581,1	0,0548	46.34
Solution à T 75° C	-748.9	0,1058	23,14

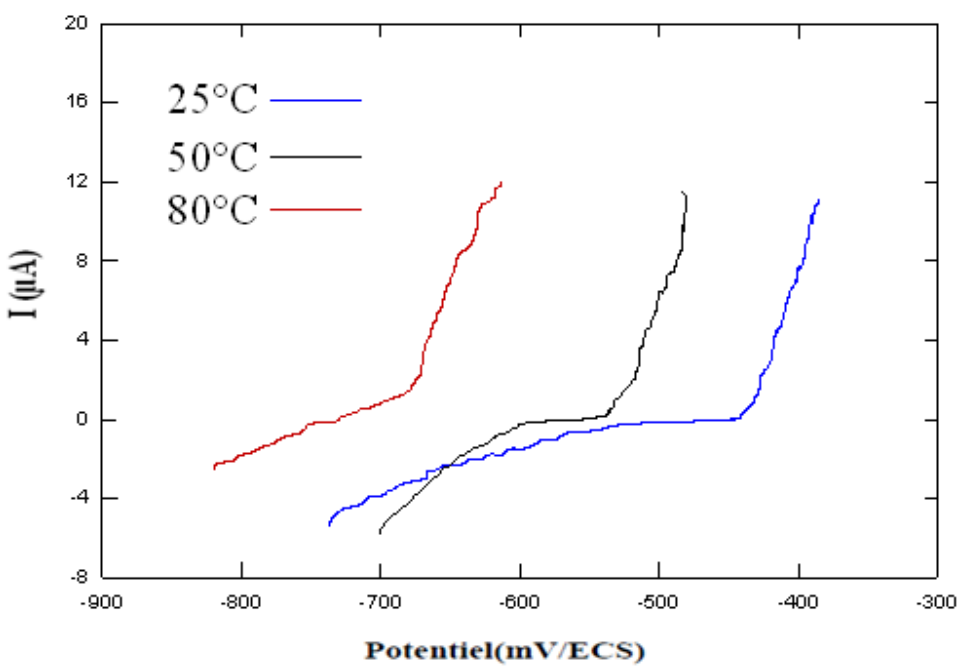


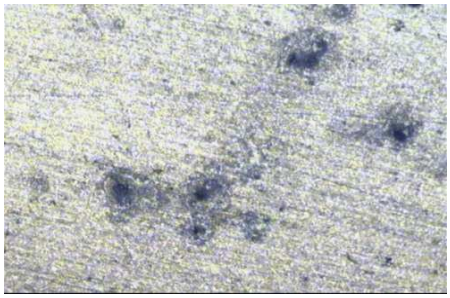
Figure 3.1- *Influence de température avec forte agitation sur les courbes de polarisation de l'alliage AS9U.*

La température a rendu la solution moins visqueuse et a accéléré les réactions électrochimiques.

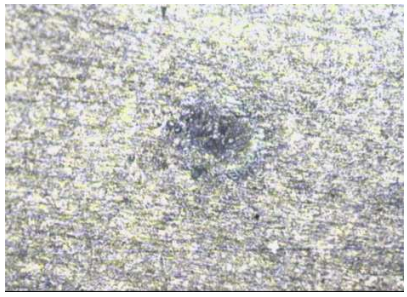
Par conséquent la densité de courant de corrosion a augmenté et la (résistance de polarisation) R_p a diminué.

Le milieu devient plus agressif. L'efficacité inhibitrice de la solution formulée est d'autant plus grande que le liquide est aux basses températures.

La solution formulée ne peut alors assurer une protection contre la corrosion à chaud. Nous confirmons bien que l'agressivité du milieu croît distinctement avec sa température .L'état de surface par microscopie optique illustre a la (Figure 3.2) :

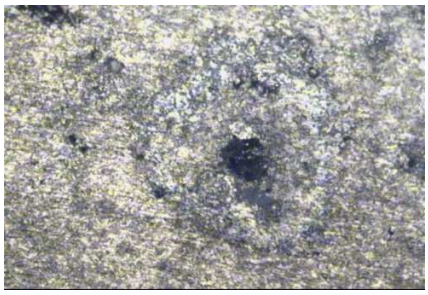


60 X

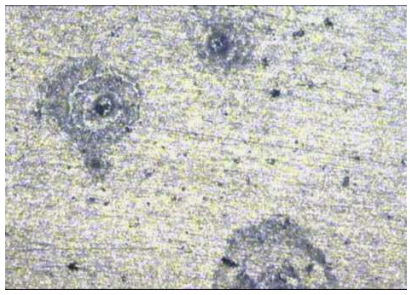


200 X

T 50° C



200 X



60 X

T 80° C

Figure 3.2- *Microscopie optique de l'état de surface (200X) et (60 X) après les essais de corrosion dans solution formulée en fonctions de la température.*

Nous pouvons observer que la température a une influence négative sur la corrosion de l'AS9U pour les deux milieux étudiés. Le chauffage a déplacé les potentiels de corrosion et de piqûration vers des valeurs moins nobles, la solution formulée à une meilleure efficacité inhibitrice aussi bien à 25°C qu'à 50°C.

Les courants partiels de corrosion sont plus petits et par conséquent ses résistances de polarisation plus grandes (I_{corr} *=0,0046* µA/cm^2, *Rp=78,73* kohm.cm^2) et (I_{corr} =0,0548 µA/cm^2, *Rp*=46.34 kohm.cm^2).

Les résultats obtenus dans tableau 3.1 montrent que les potentiels de corrosion de l'AS9U à 80°C en solution inhibée, chauffée et agitée se déplacent vers des valeurs plus négatives (I_{corr} *=0.1058* µA/cm^2, *Rp=23.14* kohm.cm^2). Le pouvoir protecteur des inhibiteurs en solution a diminué sous l'effet combiné de la température et de fort d'agitation.

Dans notre travail, nous avons utilisé le benzoate de sodium comme inhibiteur organique et le phosphate de sodium comme inhibiteur inorganique.

Le benzoate de sodium a été employé à une concentration telle que le potentiel de corrosion du matériau puisse former le film protecteur par adsorption à la surface du matériau, Le phosphate de sodium se consomme lentement dans le milieu. Il est nécessaire de contrôler périodiquement sa concentration.

En effet, une concentration insuffisante provoque une accélération de la corrosion, souvent sous forme de piqûres [82].

Donc, l'agitation et la température sont deux facteurs de corrosion importants qui contribuent à la désorption du benzoate de sodium et à la consommation de phosphate de sodium.

3.2. Effet des Cycles thermiques

L'étude du comportement à la corrosion de l'aluminium pendant les cycles thermiques est une nécessité parce que ces derniers reproduisent les conditions réelles de fonctionnement du liquide de refroidissement des moteurs d'automobile. Nous avons fait les analyses électrochimiques pendant les cycles thermiques, seulement après avoir déterminé le comportement à la température ambiante et mis en évidence l'influence de la température pour arriver à comprendre clairement le comportement dans les conditions réelles de fonctionnement automobile. Nous avons effectué des études pendant des cycles thermiques de longue et courte durée.

3.2.1. Influence des cycles thermiques de courte durée

Nous avons étudié le comportement à la corrosion d'alliage AS9U pendant des cycles thermiques de courte durée (15°C à 50°C) dans le milieu à base d'eau déminéralisée, d'éthylène glycol (15%), Le phosphate de sodium (*20ppm*), et du benzoate de sodium (*10ppm*) pour simuler un comportement proche des conditions de fonctionnement des automobiles :

Refroidissement à 15°C (2 heures), chauffage à 30°C (2 heures), continuité l'échauffement jusqu'à 50°C (2heures);

L'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pendant ces cycles thermiques se trouve dans la figure ci-dessous :

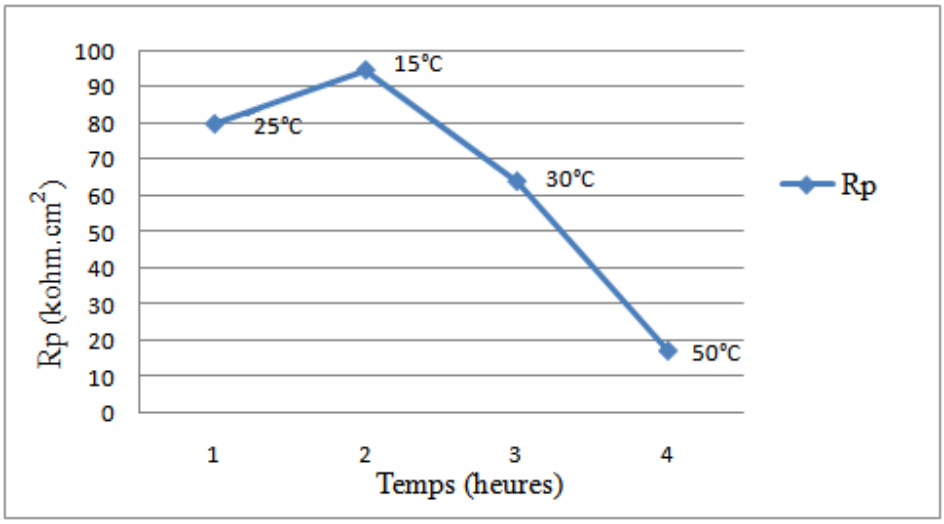


Figure 3.3-*Évolution de la R_p pendant les Cycles thermiques de courte durée dans la solution formulée.*

On observe qu'on obtient des valeurs élevées de la Rp à basse température mais ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température.

Ces variations montrent que l'interface du matériau a une certaine sensibilité au cycle thermique. Donc, le liquide de refroidissement préparé au Laboratoire est plus protecteur à froid. A haute température, l'efficacité diminue.

3.2.2. Influence des cycles thermiques de longue durée

La tendance est la même que pour les cycles thermiques courts, on observe qu'à basse température la R_p est plus grande.

Cependant il y a un faible écart. Ceci montre que malgré que l'efficacité ait diminué, le pouvoir protecteur du liquide de refroidissement reste stable et continue à protéger le radiateur.

Nous avons observé que la résistance de polarisation est très sensible à la température, après 50°C il y a une décroissance très importante. L'efficacité inhibitrice semble ainsi d'autant plus grande que le liquide est froid.

Conclusion

Les essais électrochimiques effectués dans cette partie pour évaluer le pouvoir protecteur des inhibiteurs utilisés contre la corrosion de l'alliage dans le liquide de refroidissement sous l'effet de la température et des cycles thermiques ont mis en évidence les conclusions suivantes :

- Pris à 15%, l'éthylène glycol n'assure aucune protection à chaud.
- En associant les 3 produits aux concentrations optimales, le liquide de refroidissement devient protecteur à chaud malgré la diminution de son efficacité.
- L'agitation et la température accélèrent la corrosion de l'alliage dans le liquide de refroidissement.
- La solution formulée est sensible aux cycles thermiques de courte et longue durée, cependant elle manifeste une stabilité et continue à protéger l'alliage.
- La solution est plus protectrice aux basses températures.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse porte sur l'étude du comportement à la corrosion des alliages d'aluminium de la série (Al-Si). Notre but est de tenter de résoudre des problèmes liés aux liquides de refroidissement utilisés sur le marché.

Dans domaine des inhibiteurs de corrosion l'étude a porté sur du liquide de refroidissement éthylène glycol sans inhibiteur de corrosion et également du liquide qui contient deux inhibiteurs de natures différentes (organique et inorganique)

La recherche réalisée a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires en corrélation avec les paramètres physico-chimiques du milieu. Elle a porté sur le comportement à la corrosion « à chaud » c'est-à-dire l'influence de la température, de l'agitation du milieu et aussi pendant des cycles thermiques

L'eau du robinet réduit la résistance à la corrosion de chaque milieu étudié : le liquide de refroidissement à base d'inhibiteur inorganique, le liquide de refroidissement à base d'inhibiteur organique et des mélanges des ces deux types, les conséquences sont même plus importantes dans le cas du liquide de refroidissement avec de l'eau déminéralisée.

L'action de l'inhibiteur organique est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés lors du relevé des courbes de polarisation.

L'étude de l'influence de la température sur le comportement à la corrosion généralisée de l'alliage aluminium dans les liquides de refroidissement a mis en évidence que les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur organique (benzoate de sodium) et de l'inhibiteur inorganique (phosphate de sodium) diminuent lorsque la température augmente.

Le liquide de refroidissement est sensible aux effets des cycles thermiques de longue et courte durée mais conduit toujours à une protection efficace.

Perspectives

La recherche démarrée par cette thèse a plusieurs perspectives :

• On peut considérer que les recherches doivent être concentrées sur la formulation des mélanges d'inhibiteurs efficaces (une méthode moderne de protection très utilisée) dans les conditions du fonctionnement de l'automobile pour les matériaux constituant le système de refroidissement.

• Etude de dégradation des solutions de liquides de refroidissement pendant le temps (la diminution des propriétés antigel, passivité chimique en rapport avec les matériaux qui sont dans le circuit de refroidissement).

• Etude de susceptibilité à la corrosion galvanique d'alliage AS9U dans le système de refroidissement.

- La solution anticorrosive formulée peut être utilisée pratiquement dans le refroidissement des moteurs d'automobile, en lui ajoutant un colorant et un tensio-actif non ionique.
- L'étude peut être complétée par les techniques électrochimiques modernes (SIE, voltamètre cyclique) et par les méthodes optiques (MEB) ou bien par technique non stationnaire

Références Bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Les emplois de l'aluminium se développent dans l'industrie automobile, Matériaux & Techniques n°8-9, 1993, pp.75-76.

[2] S. AUDISIO Ed. Le livre multimédia de la corrosion [CDROM]. Lyon: LPCI, INSA de Lyon, 1999.

[3] W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry.

[4] G.S. Cole and A.M. Sherman. Lightweight materials for automotive applications. Materials Characterization, 1995, vol. 35, n° 3-9, pp. 37-43.

[5] D. Altenpohl. Aluminum Viewed from Within, Aluminium-Verlag: Düsseldorf, 1982, 225 p. ISBN 3-87017-138-3.

[6] J.E. Bean. Protection against corrosion in the automotive industry. In: The anticorrosion handbook and directory, England, London: J. Looker Printers LTD., POOLE, DORSET, 1995, pp. 84-91.

[7] ŞTIRBU, E., ABRUDEANU, M., Characterization by spectroscopy of Electrochemical Impedance of protective power of specific corrosion inhibitors of cooling liquids used in automotive industry, *Simpozionul international Universitaria ROPET, Petroşani*, 145-149, 2004.

[8] C.Vargel,Corrosion de l'aluminium, Paris : Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2-100-04191-6

[9] J-P. Baïlon, J-M. Dorlot. Des matériaux, troisième édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 2000, 480 p.

[10] Nouveaux marchés et facteurs d'évolution de la tôle d'aluminium pour les pièces de carrosserie et de châssis et les pièces structurelles, B. Broich, VAW Aluminium AG

[11] www.histalu.org/iha-rubrique-article.php.

[12] C.Vargel,Le comportement de l'aluminium et de ses alliages .267 Dunod.paris (1979).

[13] Massinon D., Constantin V. *Formation métallurgie et défauts de fonderie*. Montupet, Chateauroux. (2002).

[14]Shih T.-S., Chung Q.-Y. Fatigue of as-extruded 7005 aluminum alloy. Mater. Sci. Eng. A, vol. 00, pp 1–12, (2003).

[15] American Society for Metals *Metals handbook*. Metals Park, 7th edition, (1979).

[16] Desaki T., Kamiya S. Development of a new aluminium alloy bearing for small-sized diesel engines. JSAE review, vol. 21, pp 143–147, (2000).

[17] Nicouleau-Bourles E. *Etude expérimentale et numérique du vieillissement d'un alliage d'aluminium. Application aux culasses automobiles*. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure de Mines de Paris, (1999).

[18] C.A. Smith, *The corrosion story, Zinc, lead and aluminium, anti-corrosion*, Part 3, vol. 24, pp.13-15, (1977).

[19]: Sandrine Payan, Thèse de doctorat "*Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module"*. Sciences Chimiques Univ Bordeaux, p.203, (2001).

[20] Elena Luminita Din-stirbu, Thèse de doctorat "*Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur chauffage"*. Génie des Matériaux : Université de Pitesti (Roumanie), p15, (2005).

[21] P. Gimenez, J. J. Rameau, et al, *Corrosion*, 37, 12, 673-682, (1981).

[22] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Ed. Gauthier Villars, (1963).

[23] M., C. Reboul, P. Meyer. Intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys. Journal de Physique, Colloque C3, 1987, vol. 48, no9, pp. 881-888.

[24] D. Landolt, Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Lausanne : Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, 564 p.

[25] R. Aveyard, D.A. Haydon. An introduction to the principles of surface chemistry, Great Britain: University Printing House, Cambridge, 1973, 232 p.

[26] A. D. Mercer, Corrosion Inhibition: Principles and Practice, In: Shreir, L. L, Jarman, R. A., Burstein, G.T. (eds.), Corrosion Control, Oxford, UK, Butterworths: Heinemann, 1994, p. 11–39.

[27] M. Pourbaix. Diagramme potentiel-pH de l'aluminium. In : Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, 1963, pp. 169-172.

[28] J. O'M. Bockris et Lj. V. Minevski. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, vol. 349, n° 1-2, pp. 375-414.

[29] M. C. Reboul, T. J. Warner, et al, *Corrosion Reviews,* 15, pp.3-4, 471-496, (1997).

[30] Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium,* 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, (2002).

[31] H.P. Godard, *the Corrosion behaviour of aluminium in natural waters,* the Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 38, pp.167-173, (1960).

[32] Christian Vargel, *Le comportement de l'aluminium et des ses alliages*, Dunod, ISBN 2-04-010078-4, (1979).

[33] http://www.corrosion lab.com /failure-analysis.htm.

[34] G. Beranger. Corrosion et anticorrosion. Paris: Lavoisier 2002, 297p.ISBN 2-7462-0467-3.

[35] H. Mazille, G. Beranger, Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes. Paris: Lavoisier, 2002, 405 p. ISBN 2-7462-0466-5.

[36] E.C.W.Perryman, S. E. Hadden, Relation between the aging and stress corrosion properties of aluminum-zinc alloys. Journal of the Institute of Metals, 1950, vol. 77, pp. 207-235.

[37] H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, Ohio: Metals Park, 1990, 238p.

[38] Annie Ciamant, D*ocument sur la corrosion*, Mars (2003).

[39] F. Bellenger. Etude et contrôle de la corrosion feuilletant des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement. Thèse Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux. Lyon: INSA de Lyon, 2002, 171 p.

[40] K. R. Cooper, R.G. Kelly. Sources of variability in cation analysis for a quantitive exfoliation corrosion resistance test. Journal of Chromatography A, 1996, vol. 739, pp. 183-190.

[41] D. H. Scott, Grace M. Davidson, Bonnie R. Sanders et al. Metals Handbook, Second Edition. United States of America: J. R. Davis, Davis & Associates, 1998, ISBN 0-87170-654-7.

[42] M. Posada, L. E. Murr, C. S. Niou. Exfoliation and related microstructures in 2024 aluminium body skins and aging aircraft. Materials Characterization, 1997, vol. 38, p. 259-272.

[43] Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium,* 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, (2002).

[44] D. A. Jones. Principles and prevention of corrosion. Second Edition. United States of America, Nevada: Prentice-Hall, Inc. Simon&Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, NJ 07458, 1996, 572 p. ISBN 0-13-359993-0.

[45] H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, New York: John Wiley&Sons, Inc, 1971, 464 p. ISBN 0-471-89563-6.

[46] J.M. Costa. Progress in the understanding and prevention of corrosion. Cambridge : The University Press, 1993, 923 p. ISBN 0-9017-1636-7.

[47] R. B. Mears, Aluminium and aluminium alloys, In: Herbert H. UHLIG, The corrosion handbook, New York: The Electrochemical Society, Inc., 1963, p. 39- 56, p. 617-618.

[48] L-M. Mondolfo, Aluminium Alloys: Structure and Properties, London : Butterworths, , 1976.

[49] L. Ştirbu, G. Plăiaşu, M. Abrudeanu, Cercetări recente ale aliajelor pe bază de aluminiu utilizate în industria de automobile şi comportamentul la coroziune, 2004, Buletin Stiintific, Seria Inginerie Managerială şi Tehnologică, 2004, vol. 11, pp. 126-131.

[50] I.N. Putilova., S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic corrosion Inhibitors*, Pergamon, Oxford, (1960).

[51] H. E. Waldrip, *Present Day Aspect of Condensate Well Corrosion*. Corrosion, vol. 4,pp. 611-618, (1948).

[52] Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques"*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).

[53] Hammer Norman, *Scope and importance of inhibitor technology*, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of corrosion Engineers, pp.28-41, (1973).

[54] I. N. Putilova, S. A. Balezin, and V. P. Barannik In**:** Metal Corrosion Inhibitors, New.

[55] O. L. Riggs, Jr., In**:** C. C. Nathan (Ed.), Corrosion Inhibitors, Houston, TX : NACE, 1973, pp. 11-17.

[56] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1990, vol. M 160, pp. 2–14.

[57] G.Hugel. Corrosion Inhibitors Study of their Activity Mechanism, proceedings of the 1st European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, U. of Ferrara, 1960, pp.10-22.

[58] V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors: Principles and Applications, J. Wiley, New York, 1998, 139p.

[59] Langelier ,W.F.Effect of temperature on de pH of naturel waters . J.Am.Water Works Assoc.,38:179(1946).

[60] The Royal Society of Chemistry Safety Chemical Data Sheets. Vol l'ethyline glycol Solvents pp 147 -150 (1989).

[61] http://fr.wikipedia.org/wiki/benzoate_de_sodium.

[62] http://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphate_de_sodium.

[63] W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, *Physical methods of chemistry*, Electrochemical methods, New-York: John Wiley & sons, Inc, p.904, IBSN: 0-471-08027-6, vol.2, (1986).

[64] L. Oniciu, E. Constantinescu, Electrochimie şi coroziune, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, pp. 52-95.

[65] E.Vermesan, I. Muresan, Coroziune şi protecţie anticorozivă, U.T. Cluj, 1995, pp. 53-66.

[66] I.G. Murgulescu, O.M. Radovici, Introducere în chimie fizică, 1986, vol. IV, Electrochimie, Editura Academiei Române, Bucureşti, pp. 67-92.

[67] T. Badea, M.V. Popa, M. Nicola, Ştiinţa şi ingineria coroziunii - Ed. Academiei Române, Bucureşti, 2002, pp. 55-70.

[68] T. Vişan, Electrochimie şi coroziune pentru doctoranzii ELCOR, Vol. 1, Bucureşti: Printech, 2002 – 319 p. - ISBN 973-652-587-2.

[69] Fl. Bandrabur, Coroziune şi tehnologii electrochimice, Rotaprint U.T. Iaşi, 1998, pp. 110-124.

[70] J.G.N. Thomas, the Mechanism of Corrosion, **In:** Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T. (eds.), Corrosion Control, Oxford, UK: Butterworths Heinemann, 1994, pp. 40–65.

[71] H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, New York: John Wiley&Sons, Inc, 1971, 468 p. ISBN 0-471-89563-6.

[72] M. Stern, A.L. Geary. Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves. Journal of the Electrochemical Society, 1957, vol. 104, n°1, pp. 559–563.

[73] M. Stern. Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data. Corrosion, 1958, vol. 14, n°9, pp.440–444.

[74] J.B.Bessone, D.R.Salinas,C.E.Mayer,M.Edert and W.J.Lorenz . Electrochim.Acta, 37, 12(1992) 2283.

[75] Vargel,Corrosion de l'aluminium, Paris : Dunod, 1999, 501 p. ISBN 2-100-04191-6.

[76] G.S. Cole and A.M. Sherman. Lightweight materials for automotive applications. Materials Characterization, 1995, vol. 35, n° 3-9, pp. 37-43.

[77] BOCKRIS, J., O'M., MINEVSKI, Lj.V. On the mechanism of the passivity of aluminium and aluminium alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 349, 1-2, 375-414,1993.

[78] F.Dabosi, G.Beranger,B.Baroux,Corrosion Localisée .Les Editions de Physique 1994.

[79] J.Philibert. A.Vignes. Y.Bréchat. P. Combrade .Métallurgie du Minerai au Matériau, Ed.Masson.1998.

[80] A. Bard, L. Faulkner. Electrochimie– Principes, méthodes et applications, Paris : Masson, 1983, 792 p. ISBN 2-2257-8595-3.

[81] E. C. W. Perryman, S. E. Hadden, Relation between the aging and stresscorrosion properties of aluminum-zinc alloys. Journal of the Institute of Metals, 1950, vol. 77, pp. 207-235.York: Pergamon, 1960, pp. 17-24.

[82] I.Epelboin, M.Keddam and H.Takenoutie,*'Use of Impedance for Determination the Instant Rate of Metal Corrosion',Journal* of Applied Electrochimstry, Vol.2,pp.71-79,1972.