



HAL
open science

Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement

Florina Constantin

► **To cite this version:**

Florina Constantin. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Autre. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011. Français. NNT : 2011ISAL0117 . tel-00690792

HAL Id: tel-00690792

<https://theses.hal.science/tel-00690792>

Submitted on 24 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIUNEA
EUROPEANĂ



MINISTERUL MUNCII,
FAMILIEI ȘI PROTECȚIEI
SOCIALE
AMPOSDRU



FONDUL SOCIAL
EUROPEAN



INSTRUMENTE STRUCTURALE
2007-2013



MINISTERUL EDUCAȚIEI,
CERCETĂRII ȘI INOVĂRII
OI POSDRU



UNIVERSITATEA DE
MEDICINĂ ȘI
FARMACIE CRAIOVA

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet "Soutien accordé aux jeunes doctorants avec fréquence par l'allocation des bourses doctorales ID 760", cofinancé par le Fond social européen à travers du Programme Opérationnel Sectoriel Développement des Ressources Humaines

UNIVERSITÉ DE PITEȘTI-ROUMANIE
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APLIQUÉES DE LYON-FRANCE



Ing. Florina CONSTANTIN

**ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ D'INHIBITEURS DE CORROSION
UTILISÉS DANS LES LIQUIDES DE REFROIDISSEMENT**

**STUDIUL EFICACITĂȚII INHIBITORILOR DE COROZIUNE
UTILIZAȚI ÎN LICHIDELE DE RĂCIRE**

Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine

Directeurs de thèse:

Mărioara ABRUDEANU - Professeur à l'Université de Pitești

Jean Pierre MILLET – Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

PITEȘTI, 2011

Remerciements

Ecrire cette première page c'est le moment que tout doctorant attend. Pour moi ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en évènements scientifiques et culturels.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire MATEIS de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et au laboratoire SGM de l'Université de Pitești dans le cadre du projet "Soutien accordé aux jeunes doctorants avec fréquence par l'allocation des bourses doctorales-ID7603", cofinancé par le Fond Social Européen à travers du Programme Opérationnel Sectoriel Développement des Ressources Humaines.

Tout d'abord j'adresse mes remerciements à Madame le Professeur Mărioara ABRUDEANU pour m'avoir proposé ce sujet et pour la façon dont elle a dirigé ce travail tout au long de ces trois années et à Monsieur le Professeur Jean-Pierre MILLET d'avoir accepté de prendre aussi en charge l'encadrement de ma recherche, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives dans le domaine de la corrosion.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Bernard NORMAND pour m'avoir accueillie avec un très grand enthousiasme au sein de l'équipe Corrosion et Ingénierie des Surfaces et pour avoir accepté de lire et juger cette thèse.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Madame le Directeur de Recherches Nadine PÉBÈRE (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse) et à Messieurs les Professeurs Corneliu MUNTEANU (Université Technique Gheorghe Asachi Iași) et Nicolae VASZILCSIN (Université Polytechnique du Timișoara) pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie des membres de mon jury de thèse, ainsi qu'à Monsieur le doyen Viorel NICOLAE qui a accepté de présider ce jury.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur Ioan SAVA (Vimetco Alro Slatina) pour la rapidité avec laquelle il nous a envoyé les échantillons testés, Monsieur Nicolas Mary pour ses conseils avisés concernant l'interprétation des images MEB et les diffractogrammes DRX.

Je tiens également à remercier Robert di Folco et Robert Diemiaszonek pour leur aide et les conseils scientifiques qu'ils m'ont apportés, toujours avec le sourire.

Je suis reconnaissante à Mesdames Doina MORARU, Jalila SECOND et Elena NEAGU qui, par leur dynamisme et leur gentillesse rendraient presque agréables les tâches administratives...

Je remercie tous mes collègues des laboratoires (CorrIS et SGM): Claudiu, Guilhem, Vincent, Luminita, Miriam, Nicoleta, Emilian, Aurélian, Madalin, Matthew et son épouse Alexis, Gina, Haifa, El-Heidi, Costi, Sanda, et aux jeunes docteurs Virginie, Aziz, Olivier, Thomas,.... avec qui j'ai passé des moments agréables, soit dans les salles de manip soit dans la ville, soit à faire les cours...

Je remercie tous les autres permanents que j'ai croisés dans les laboratoires pendant ce projet et qui m'ont soutenue ou conseillée Nicolae Radu Dobrescu, Philippe Steyer, Catherine Alemany-Dumont, Adriana Gabriela Plăiașu, Sylvian Audisio, Sandrine Cardinal, Henri Mazille, Marion Fregonese, Hassane Idrissi ...

Je tiens à remercier Monsieur Professeur Liviu Palade qui m'a écoutée, conseillée et aidée depuis le premier jour en France.

Je veux exprimer mes remerciements à « Roberto Rocca Educational Programme » pour le soutien accordé et pour m'avoir accueillie dans leur famille des jeunes chercheurs.

Bien entendu, je n'oublie pas mon fiancé, que je remercie de m'avoir soutenue et encouragée d'arriver jusqu'à la fin de la thèse.

J'adresse aussi des remerciements à mon frère, Mihai et son épouse, Andreea, pour l'aide morale et matérielle accordée.

A la fin, je ne peux que remercier ma mère et mon père, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, et qui m'ont éduqué, soutenu, encouragé et motivé depuis ma naissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART.....	10
I.1. Système de refroidissement d'automobile.....	11
I.2. Utilisation de l'aluminium et ses alliages dans l'industrie d'automobile.....	12
I.3. Problèmes de corrosion rencontrés dans les systèmes de refroidissement.....	14
I.3.1. Les variables dans un système de refroidissement.....	16
I.4. La lutte contre la corrosion.....	25
I.4.1. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	26
I.4.2. Alternatives des inhibiteurs de corrosion verts.....	37
I.5. Conclusions.....	39
I.6. Programme de recherche expérimentale.....	41
I.6.1. Objectifs.....	41
I.6.2. Activités déroulées pendant la thèse.....	42
I.7. Organigrammes des recherches expérimentales.....	43
CHAPITRE II. MATERIAUX, SOLUTIONS D'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	48
II.1. Matériaux.....	49
II.1.1. Caractérisation microstructurale de l'alliage Al-Mn.....	50
II.1.2. Caractérisation microstructurale du matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	53
II.2. Solutions électrolytiques d'étude.....	56
II.3. Techniques d'analyse de surface utilisées.....	57
II.4. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion.....	58
II.4.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique.....	58
II.4.2. Préparation des échantillons.....	59
II.4.3. Méthodes d'analyses électrochimiques.....	60
CHAPITRE III. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS DE LA TENUE EN CORROSION DES MATERIAUX EN MILIEU GLACEOL D.....	66
III.1. Caractérisation de la tenue en corrosion à la température ambiante.....	67
III.1.1. Influence de la concentration de Glaceol D - Nature de l'inhibiteur.....	67
III.1.1.1. Comportement électrochimique de l'alliage Al-Mn.....	67
III.1.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de Glaceol D.....	67
III.1.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de Glaceol D.....	68
III.1.1.1.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pour différentes concentrations de Glaceol D.....	73
III.1.1.2. Comportement électrochimique du matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	73
III.1.1.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de Glaceol D.....	73
III.1.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de Glaceol D.....	75
III.1.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pour différentes concentrations de Glaceol D.....	78
III.1.1.3. Bilan.....	78
III.1.2. Influence de la concentration de NaCl sur le comportement électrochimique des matériaux.....	79
III.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de NaCl.....	80
III.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NaCl.....	80
III.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la concentration de NaCl.....	82
III.1.2.4. Bilan.....	84
III.1.3. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure.....	85
III.1.3.1. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps.....	85
III.1.3.2. Effet des éléments d'alliage sur les courbes de polarisation.....	87

III.1.3.3. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps	89
III.1.3.4. Bilan	90
III.1.4. Influence de l'état de la surface métallique.....	91
III.1.4.1. Effet de l'état de surface sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps	92
III.1.4.2. Effet de l'état de surface sur les courbes de polarisation	93
III.1.4.3. Bilan	94
III.2. Etude de la tenue en corrosion à différentes températures d'emploi et cyclage thermique .	94
III.2.1. Influence de la température	94
III.2.1.1. Influence de la température à une concentration donnée 30% Glaceol D	95
III.2.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à différentes températures.....	95
III.2.1.1.2. Courbes de polarisation à différentes températures	96
III.2.1.1.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps à différentes températures	99
III.2.1.1.4. Courbes de Voltammétrie cyclique à différentes températures	100
III.2.1.1.5. Bilan	101
III.2.1.2. Influence de la température et de la concentration de Glaceol D (30 et 40%).....	102
III.2.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à différentes températures et différentes teneurs de Glaceol D	102
III.2.1.2.2. Courbes de polarisation à différentes températures et différentes teneurs de Glaceol D	103
III.2.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps à différentes températures et différentes teneurs de Glaceol D.....	105
III.2.1.3. Comportements comparés des deux matériaux en milieu 40%vol. Glaceol D à différentes températures	106
III.2.2. Influence du cyclage thermique	108
III.2.3. Bilan	113
III.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des deux matériaux en milieu Glaceol D	113
CHAPITRE IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA TENUE EN CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM EN MILIEU CONTENANT UN INHIBITEUR VERT – ALLIUM SATIVUM.....	118
IV.1. Etude à la température ambiante	119
IV.1.1. Influence de la concentration d'Allium Sativum - Nature de l'inhibiteur	119
IV.1.1.1. Comportement électrochimique de l'alliage Al-Mn	119
IV.1.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations d'Allium Sativum.....	119
IV.1.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations d'Allium Sativum.....	121
IV.1.1.2. Comportement électrochimique du matériau sandwich.....	124
IV.1.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour différentes concentrations d'Allium Sativum.....	124
IV.1.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations d'Allium Sativum.....	126
IV.1.1.3. Bilan	129
IV.2. Etude à différentes températures	129
IV.2.1. Etude à différentes températures en l'absence d'Allium Sativum	129
IV.2.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion en l'absence d'Allium Sativum.....	129
IV.2.1.2. Courbes potentiodynamiques en absence d'Allium Sativum	131
IV.2.2. Etude à différentes températures en présence de l'Allium Sativum	132
IV.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion en présence d'Allium Sativum.....	132
IV.2.2.2. Courbes potentiodynamiques dans la solution électrolytique avec Allium Sativum...	134
IV.2.2.3. Effet de la concentration d'extrait et de la température sur la formation du film passif	137

IV.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des deux matériaux en milieu contenant d'Allium Sativum.....	139
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	141
BIBLIOGRAPHIE	147
ANNEXES	164
LISTE DES FIGURES.....	168
LISTE DES TABLEAUX.....	173

Introduction

La présente thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Université de Pitești (UPIT) Roumanie, laboratoire Science et Génie des Matériaux (SGM) et l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA de Lyon) France, laboratoire Matériaux Ingénierie et Science (MATEIS), au sein du groupe Corrosion et Ingénierie des Surfaces (CorrIS) en bénéficiant des équipements et des ressources existant dans les deux établissements.

Les objectifs de ce travail de recherche ont été d'étudier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, soit tolytriazole, soit l'extrait d'*Allium Sativum* et d'étudier les comportements électrochimiques de l'alliage Al-Mn et du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans ces milieux. Pour comprendre l'influence des éléments d'alliage, Mn, Si ou Fe des essais sur Al pur ont aussi été menés.

Les alliages d'aluminium des séries 3XXX et 4XXX occupent une place très importante dans la structure d'une automobile. Ils possèdent une faible masse volumique qui est un atout pour la réduction de poids des voitures. En outre, ils sont utilisés soit pour les radiateurs soit comme matériaux de structure (car ils présentent de hautes caractéristiques mécaniques). Ces alliages sont sensibles aux phénomènes de corrosion localisée lorsqu'ils sont en contact avec un environnement aqueux agressif.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les comportements électrochimiques de ces deux matériaux ont été caractérisés dans un liquide de refroidissement commercial, nommée Glaceol RX de type D qui contient du tolytriazole comme inhibiteur de corrosion. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison qu'on a envisagé de faire une étude sur un extrait d'une plante, *Allium Sativum*.

Ce manuscrit a été divisé en quatre chapitres. Le premier présente une étude bibliographique sur les problèmes spécifiques des systèmes de refroidissement d'automobiles, sur la corrosion des alliages d'aluminium et sur les méthodes de prévention de la corrosion, plus précisément sur les inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre concerne les matériaux, les solutions électrolytiques et toute la partie d'appareillage utilisés dans cette étude. Sont décrites aussi les méthodes électrochimiques employées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux, mais aussi les techniques d'analyse de surface.

Je présenterai, ensuite, dans le chapitre III les résultats obtenus dans le liquide de refroidissement Glaceol D. Ont été réalisées une étude à la température ambiante et une étude à différentes températures d'emploi. Ces recherches ont été complétées par une étude au cours de cycles thermiques.

Dans le chapitre IV ont été regroupés les résultats obtenus pour Allium Sativum à différentes températures sur les comportements à la corrosion des alliages à base d'aluminium.

A la fin de ce manuscrit seront présentées les conclusions et les perspectives générales.

Chapitre I. Etat de l'art

I.1. Système de refroidissement d'automobile

On entend par "système de refroidissement" pour automobile, des systèmes destinés à extraire le trop-plein de chaleur d'un fluide par échange calorifique avec l'eau ou de l'air, de manière à abaisser la température de ce fluide à la température ambiante.

La Figure I. 1 présente le schéma d'un système de refroidissement.

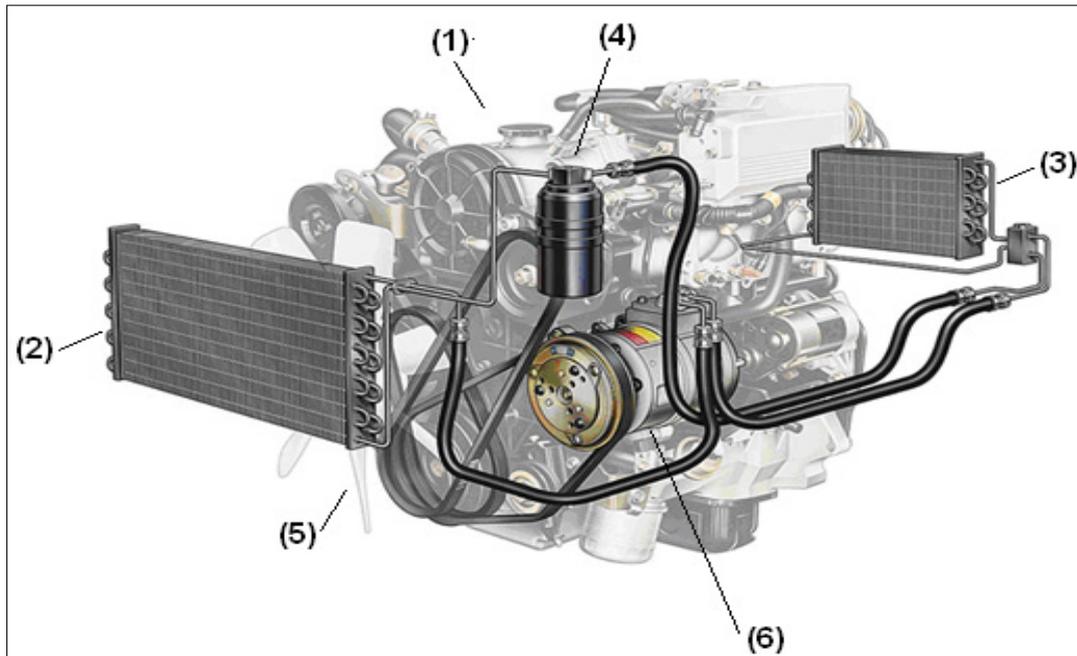


Figure I. 1. Schéma du système de refroidissement: 1. Moteur, 2. Radiateur, 3. Radiateur de chauffage, 4. Vase d'expansion, 5. Moto ventilateur, 6. Pompe à l'eau {AUTa 09}

Il y a des variations de température du liquide de refroidissement en fonction de la température du moteur. Dans un cycle celui-ci arrive à différentes températures:

- **Moteur froid.** Les températures sont uniformes à l'intérieur du circuit;
- **Température moteur inférieure à 92°C.** Le liquide de refroidissement tiède sort du moteur, arrive au boîtier thermostatique qui le renvoie directement vers la pompe à eau puis vers le moteur. Une fraction du liquide de refroidissement est dirigée de manière permanente vers le boîtier de papillon de gaz afin de réguler la température de l'air admis;
- **Température moteur entre 92°C et 107°C.** Le liquide de refroidissement chaud sort du moteur, arrive au boîtier thermostatique qui renvoie une partie directement vers la pompe à eau puis vers le moteur, et une autre partie vers le radiateur. A la sortie du radiateur, après abaissement de sa température, le liquide est dirigé vers la pompe à eau puis vers le moteur;

- **Température moteur > 107°C.** Le liquide de refroidissement chaud sort du moteur, arrive au boîtier thermostatique qui le renvoie directement vers le radiateur. A la sortie du radiateur, après abaissement de sa température, le liquide est dirigé vers la pompe à eau puis vers le moteur;

- **Température radiateur > 100°C.** Le thermocontact est activé (tout ou rien) et déclenche le moto ventilateur situé face au radiateur, de manière à améliorer la dissipation thermique. Le moto ventilateur s'arrête lorsque la température lue par le thermocontact du radiateur est inférieure à 95°C (5°C d'hystérésis);

- **Ouverture du chauffage de l'habitacle.** La vanne de réglage de température étant ouverte (tout ou partie), le liquide chaud (dans l'exemple choisi) passe à travers le radiateur de l'habitacle, perd tout ou partie de ses calories. Le liquide de refroidissement qui sort du radiateur est alors réinjecté dans le circuit.

Quand les constructeurs ont lancé sur le marché des systèmes de refroidissement ils ont décidé que ce dernier doit avoir plusieurs fonctions:

- Faire monter en température le moteur à son point de fonctionnement optimum le plus rapidement possible pour: limiter l'usure des pièces, limiter la consommation et la pollution ou chauffer l'habitacle.

- Maintenir la température de fonctionnement du moteur pour optimiser: le jeu de fonctionnement et le rendement de combustion;

- Evacuer la chaleur excédentaire pour éviter de nombreux incidents pouvant se produire comme la tenue des matériaux (serrage des pistons dans les cylindres, déformation de la culasse, fissurations de la chambre de combustion, usures prématurées des sièges de soupape, grippage des queues de soupapes), la lubrification (gommage des segments dans leurs gorges) et la combustion (déclenchement de combustions anormales);

- Informer le conducteur de la température de fonctionnement du moteur;
- Alerter le conducteur d'une anomalie sur le circuit de refroidissement (température et niveau).

I.2. Utilisation de l'aluminium et ses alliages dans l'industrie d'automobile

En 2000, une voiture européenne contient en moyenne 100 kg d'aluminium: 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 [§TI 04a].

L'aluminium a remplacé le cuivre pour l'élément central, autrefois en nid d'abeille, alors que les boîtes à eau de chaque extrémité sont désormais en polyamide renforcé de 66% fibres de verre {AUTb 09}. Toutefois, des radiateurs entièrement en aluminium, plus étroits et légers, ont été introduits en 1998 par le spécialiste Behr pour BMW {BER 09}. L'élément central est formé de minces ailettes en aluminium brasées sur des tubes d'aluminium aplatis. Le liquide passe de la boîte d'entrée à celle de sortie par un grand nombre de tubes montés en parallèle.

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

- **Légereté.** L'allègement du poids du véhicule, va diminuer la consommation de carburant et donc les émissions de gaz à effet de serre. Une réduction de poids de 100 kg diminue de 0,6 litres pour 100 km la consommation de carburant et de 20% les émissions de gaz;
- **Résistance.** Son utilisation améliore la tenue de route du véhicule, grâce à l'abaissement du centre de gravité, favorise l'absorption de l'énergie cinétique en cas de choc et réduit la distance de freinage;
- **Recyclabilité.** L'aluminium est recyclable indéfiniment sans perte de ses qualités intrinsèques. Actuellement 95% de l'aluminium contenu dans les automobiles est collecté et recyclé. Cette valeur représente plus de 50% de la valeur totale du véhicule en fin de vie;
- **Diversité.** L'aluminium pur, non allié possède des propriétés mécaniques faibles, afin d'améliorer ces propriétés, on est conduit à ajouter des éléments d'addition. Dans le Tableau I. 1 sont présentées les familles d'alliages d'aluminium, classification faite d'après les éléments d'addition.

La **série 3000**. L'élément d'addition principal est le manganèse. Cette série en général ne peut pas être traitée thermiquement. L'alliage le plus souvent utilisé, 3003 a une résistance mécanique modérée, peut être inhibé en quelques milieux, une bonne aptitude à la mise en forme (au soudage et au brasage).

La **série 4000**. Les alliages Al-Si sont utilisés pour leur aptitude au soudage à cause de leur point de fusion. Récemment ils ont été utilisés dans l'architecture à cause de leur effet coloré

qui peut être obtenu quand on applique des films anodiques. Ces alliages ont une très bonne résistance à la corrosion et ils peuvent être protégés par inhibiteurs [VAR 99].

Tableau I. 1. Familles d'alliages d'aluminium [VAR 99]

Famille	Elément d'addition	Alliages
1xxx	Al non allié	
2xxx	Cu	Al-Cu, Al-Cu-Mg
3xxx	Mn	Al-Mn
4xxx	Si	Al-Si
5xxx	Mg	Al-Mg
6xxx	Mg+Si	Al-Si-Mg
7xxx	Zn	Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu
8xxx	divers	Autres alliages

- **Résistance à la corrosion.** Le phénomène de la tenue à la corrosion est expliqué par la formation en surface d'une mince couche (ou pellicule), de quelques nanomètres non soluble dans l'eau et qui protège le métal contre les milieux oxydants et une éventuelle attaque chimique [ABR 95].

I.3. 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 au dysfonctionnement, réglage et démontabilité difficiles, ou à la sécurité affectée [AUD 03].

Au début du XXème siècle, on a accordé peu d'attention à la corrosion et à sa prévention dans le système de refroidissement de l'automobile, peut-être parce que les problèmes mécaniques éclipsaient ceux du système de refroidissement. L'utilisation plus étendue de l'automobile en hiver, a fait nécessairement envisager l'ajout de "quelque chose" à l'eau dans le système de refroidissement pour éviter la congélation. Plusieurs solutions ont été considérées:

l'alcool dénaturé, la glycérine, l'éthylène glycol, nombreux autres liquides organiques, sucres ou sels.

La corrosivité de certaines solutions salines et les caractéristiques médiocres de transfert de chaleur des solutions à base de sucre et de certains liquides organiques ont été immédiatement reconnues. Une concurrence a surgi entre l'utilisation d'alcool et de glycérine. Les journaux de cette époque ont revendiqué que le milieu n'était pas corrosif, et que l'avantage d'un milieu sur l'autre est fondé sur la baisse du coût de l'alcool ou la baisse du taux d'évaporation de la glycérine. Il est vite devenu évident que la corrosion est une source de préoccupation. Un certain nombre de taxis ayant utilisé des solutions d'eau et de glycérine présentaient en seulement quelques mois d'opération, une corrosion excessive des pièces en acier.

Les tests de laboratoire ont montré que la corrosion accélérée avait été causée par des produits acides formés lorsque la glycérine se décompose en présence d'air à haute température. La glycérine a finalement été remplacée par l'éthylène glycol.

Au cours des dernières années, deux types de liquides de refroidissement sont suggérés pour les moteurs d'aujourd'hui: soit l'éthylène glycol soit le propylène glycol {ENG 09}. L'éthylène glycol est utilisé sur un grand nombre des véhicules vendus sur le marché. Il y a deux catégories de liquides de refroidissement qui contiennent de l'éthylène glycol: liquides de refroidissement standard et liquides de refroidissement de longue durée, en fonction de la nature de l'inhibiteur utilisé. Avant les années 1996, pour General Motors (GM) et, 2003, pour Ford et Chrysler, les manufacturiers utilisaient du liquide de refroidissement de couleur verte dit conventionnel. Il comportait plus ou moins de silicone (silicates).

Pour ce qui est des autres types de liquides, le liquide vert (Renault, GM, FORD et CHRYSLER), le bleu/mauve (GM) ou le rouge de Toyota sont tous des liquides conçus pour une courte durée (2 ans) et ne doivent pas être mélangés avec les liquides de refroidissement de longue durée.

Sinon, l'incompatibilité des liquides de refroidissement et l'instabilité chimique amèneront les inhibiteurs de corrosion à se solidifier et se déposer dans le liquide de refroidissement.

De plus, certains liquides de refroidissement réagissent mal à l'eau dure et certains inhibiteurs de corrosion peuvent former des sels insolubles dans l'eau. Il en résulte que le liquide de refroidissement perdra prématurément son efficacité. Les sels dans l'eau dure se déposeront sur les sections chaudes du système de refroidissement, créant des pellicules isolantes qui contribueront à la surchauffe du système de refroidissement {REN 09}.

I.3.1. Les variables dans un système de refroidissement

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion pour un système de refroidissement nécessite de bien connaître le moteur et son fonctionnement. Cela implique une connaissance des matériaux, de l'environnement, de la fonction des composants et des variables opérationnelles. Certaines conditions qui peuvent affecter le taux de corrosion et la fonction des inhibiteurs sont:

- l'écoulement du liquide de refroidissement,
- l'aération, les températures de système de refroidissement,
- la pression, les impuretés de l'eau et les produits de corrosion,
- les matériaux, les couplages galvaniques et les crevasses,
- les conditions de fonctionnement et la maintenance du système.

Les variations de ces conditions peuvent avoir un effet déterminant sur le type et la vitesse de corrosion et sur la stabilité et l'efficacité des inhibiteurs.

A. Écoulement du liquide de refroidissement.

Les fluides propres au fonctionnement des véhicules sont divers: liquides de batterie, de frein, de refroidissement, lave-glaces, carburants.....

Les problèmes liés au liquide de refroidissement sont complexes du fait de sa nature et de sa fonction. Les corrosions qu'il engendre sont de plusieurs types:

- attaques chimiques des différents métaux avec la formation de produits (boues rouges ou blanches) ensuite véhiculés par la circulation du liquide et qui peuvent avec le temps créer des obturations;
- entraînement d'ions métalliques qui, en se déposant sur un métal, peuvent conduire à des corrosions galvaniques ou cavernueuses (sous dépôt);
- cavitation au contact du liquide avec les parois très chaudes des pièces du bloc moteur et de la culasse...
- cavitation due aux turbulences de circulation du liquide: pompe à eau, tubes métalliques [DAV 04],
- érosion des parois métalliques par les trop grandes vitesses linéaires de circulation du liquide: tubes, avec pour chaque métal sa vitesse limite...[AUD 03], [ZAN 09].

Dans le cas de parois recouvertes de produits de corrosion ou même d'un film passif, le cisaillement à la paroi peut exercer une influence sur la stabilité mécanique du film superficiel

[XU 09]. Un tel phénomène a été observé avec des films de sulfure de fer formés sur électrode tournante à des vitesses de rotation élevées (régime turbulent). En fonction de la nature du sulfure formé, l'électrode peut devenir insensible au phénomène [TEW 79], [BAR 89]. Ce phénomène est également bien connu dans le cas des alliages à base de cuivre [PAR 88]. Toutefois ces contraintes restent faibles (de l'ordre 10^{-5} MPa), comme cela a été montré par Zaharieva [ZAH 09] dans le cas de tubes (échangeur) et par Parvizi [PAR 88] pour des vitesses de circulation inférieures ou égales à 15 m/sec. Les films passifs sont considérés comme peu sensibles aux contraintes de cisaillement dans la plupart des cas [HEI 91], [HEI 96]. Il est cependant probable que la structure et la composition des couches superficielles qui sont en contact avec le liquide soient affectées.

La cavitation-érosion a été un problème majeur dans le système de refroidissement de moteurs automobiles. Le sujet de la cavitation a eu une large couverture dans la littérature, dont une révision générale a été donnée par Godfrey [GOD 59]. Il y a eu des recherches considérables associées à la cavitation des pompes d'aluminium et de la chaîne de distribution. En raison des avantages on a utilisé l'aluminium moulé plutôt que de la fonte et ceci jusqu'à ce que les tests et l'expérience ~~de~~ en service aient indiqué une sensibilité de ce matériau pour la cavitation sous certaines conditions d'exploitation [KAR 87], [RIC 90]. Sous des conditions sévères de cavitation, le métal peut être perforé entraînant la perte de liquide de refroidissement ou l'entrée du liquide de refroidissement dans le circuit d'huile [DAV 04].

La résolution des problèmes liés à ces endommagements passe par la conception des pièces pour obtenir des écoulements homogènes et des débits adaptés, par le choix des matériaux et par l'introduction d'inhibiteurs dans le liquide de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés dans un liquide de refroidissement peuvent réduire ou accroître la cavitation, en fonction de leur effet sur les caractéristiques physiques du liquide de refroidissement et sur la formation de bulles de vapeur et en fonction de leurs effets sur les caractéristiques de la surface du métal. Une certaine quantité de liquide de refroidissement est cependant souhaitable, car l'inhibiteur peut s'épuiser à l'interface liquide-métal à moins qu'il soit remplacé à partir de la solution concentrée. Dans ce dernier cas, les inhibiteurs doivent avoir une bonne stabilité à la surface du métal [DIL 53].

B. Aération.

La corrosion dans un système de refroidissement dépend de l'oxygène disponible qui est réduit pendant le processus de corrosion. L'oxygène est toujours présent dans le liquide de refroidissement car l'air est introduit dans le système de refroidissement à travers l'action du bouchon du radiateur au moment des changements de température et de pression. L'air peut aussi

se retrouver entraîné dans le liquide de refroidissement à la suite d'une fuite de la pompe d'aspiration ou à travers une turbulence vigoureuse (à des débits élevés) dans la section supérieure du radiateur.

Il a été démontré expérimentalement par Agnew et al. et par le laboratoire de recherche de General Motors que les exclusions de l'air en purgeant le système avec de l'azote permettent de réduire le taux de corrosion à des très faibles valeurs [AGN 58]. Pour certains métaux parmi lesquels l'aluminium, la corrosion est inhibée en présence d'air, à cause de la couche d'oxyde formée sur la surface (Al_2O_3) [SZK 99], [FRA 98], [NIU 07], [ZHA 08]. Ce film dépend de la quantité d'oxygène dissous dans la solution. Niu a trouvé qu'en présence de l'oxygène, le film va se former et va protéger l'aluminium, mais en son absence le film formé est moins compact et moins résistant à la corrosion. Ce dernier étant essentiellement composé d'Al-alcool [NIU 07].

C. Température du système de refroidissement.

Celle-ci dépend des conditions d'exploitation et de la température de l'air ambiant. Par exemple, dans les trajets courts où le moteur est peu chargé, la température du liquide de refroidissement s'élève au-dessus de la limite du thermostat, environ $88^{\circ}C$, mais la température peut dépasser cette valeur quand le moteur est chargé. Au-moment où le moteur est éteint, les surfaces métalliques exposées au fluide de refroidissement à ces températures élevées, dans certaines parties du moteur, peuvent être portées à des températures supérieures à $88^{\circ}C$. L'ébullition locale peut alors survenir dans la couche stationnaire du liquide de refroidissement à la surface du métal où il n'est pas agité par convection [GEH 63]. Sous des conditions sévères de conduite, la corrosion se produit sur environ 60% de la surface de transfert de chaleur du cylindre (Roos fournit un excellent bilan de la corrosion par transfert de chaleur des surfaces [ROS 67]). La concentration de l'oxygène dissous diminue avec l'augmentation des températures. Cela peut également affecter la vitesse à laquelle l'éthylène glycol se décompose. Normalement le taux de corrosion croît avec l'augmentation des températures, [ŞTI 04b], [ŞTI 04c], [ŞTI 06] et ce taux en produits acides, ce qui augmente le taux de corrosion de la plupart des métaux [CES 64].

La protection antigel ne sert pas seulement à protéger du gel, elle empêche aussi la corrosion dans le radiateur et le moteur et lubrifie la pompe à liquide de refroidissement. Une protection antigel adaptée influe sur les propriétés physiques et chimiques du liquide de refroidissement: elle abaisse la température à laquelle le liquide de refroidissement va geler et augmente son point d'ébullition. Cela réduit la formation de bulles et ainsi le risque de cavitation.

Les problèmes de cavitation s'observent essentiellement sur les moteurs utilisés dans la plage de température inférieure (50-70°C). Lorsque la température augmente (90-100°C), la pression élevée de l'eau empêche la formation de bulles de vapeur [DAV 04]. Des matériaux de mauvaise qualité peuvent aussi être à l'origine de phénomènes de cavitation.

Certains inhibiteurs de corrosion perdent leur efficacité à des températures élevées et, dans certains cas, le taux de corrosion en surface peut être plus grand en présence d'un inhibiteur qu'en son absence. Hanningan a évalué un certain nombre d'antigels pour le moteur avec des tests du dynamomètre à 135°C et des tests dans les véhicules à 107°C. En général, l'expérience avec les tests de recirculation a montré que le taux de corrosion de l'aluminium tend à augmenter plus que pour les autres métaux, quand les tests ont été effectués à 121°C plutôt qu'à 82°C [HAN 68].

L'utilisation des inhibiteurs en conditions non optimales peut provoquer une perte de masse des matériaux à des températures élevées. Certains inhibiteurs peuvent se décomposer et former des précipités qui recouvrent la surface du métal et réduisent le transfert de chaleur. Malgré ces problèmes, il existe des nombreux inhibiteurs utilisés dans des conditions satisfaisantes à hautes températures.

D. Pression.

La pression dans un système de refroidissement peut varier entre des valeurs très faibles et jusqu'à 10⁶ MPa, mais il n'y a pas une indication apparente que la pression a un effet direct sur la corrosion ou sur la fonction d'inhibiteurs. Toutefois, il y a certainement un effet indirect sur la corrosion car la pression permet un fonctionnement aux températures plus élevées, ce qui peut provoquer une augmentation de la corrosion [DAV 04]. Cela peut également influencer la façon dont l'air est entraîné dans le liquide de refroidissement, les différences de pression dans la pompe peuvent générer des bulles de vapeur sur la surface métallique qui enlèvent assez rapidement la couche protectrice.

E. Impuretés de l'eau et produits de corrosion.

La corrosion des alliages d'aluminium dans différentes solutions aqueuses a été largement étudiée [ŠTI 05a], [SZK 99]. Cependant, à ce jour, on trouve des travaux limités sur la corrosion d'aluminium et de ses alliages dans les liquides de refroidissement pour l'automobile, tels que l'éthylène glycol. Wong et al. ont étudié les caractéristiques de corrosion de certains alliages d'aluminium dans des solutions aqueuses de l'éthylène glycol dans des conditions pertinentes pour l'opération d'aluminium dans les systèmes de chauffage et ils ont constaté que la résistance à la corrosion de ces alliages dans les solutions d'essais était acceptable [WON 79].

En présence de contaminants de l'eau courante, comme les ions Cl^- , la corrosion par piqûres a été observée. Bien que certains résultats intéressants aient été obtenus sur la corrosion des alliages d'aluminium dans les solutions aqueuses d'éthylène glycol, les conditions d'essai ne sont pas représentatives pour la situation rencontrée dans le système de refroidissement de l'automobile.

Toutefois, le pH d'une solution n'est pas lui même une indication suffisante de la nature corrosive du liquide de refroidissement lorsque les inhibiteurs sont présents parce que de nombreux inhibiteurs de corrosion peuvent fournir une protection adéquate aux valeurs extrêmes de pH [XU 08]. La concentration d'inhibiteur nécessaire pour empêcher la corrosion dépend de la concentration des impuretés, telles que les chlorures et les sulfates [AGN 58].

Comme tous les métaux dont la résistance à la corrosion est liée à la présence d'une couche passive, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres [KNU 72]. Les piqûres s'amorcent aux points faibles de la couche d'oxyde, notamment les microfissures [JAN 80], dans lesquelles vont pénétrer les anions agressifs comme les chlorures.

La corrosion de l'aluminium croît également avec l'augmentation de la concentration en ions chlorurés [BOE 59]. Wong a réalisé des études dans l'éthylène glycol, et il a observé une attaque sévère en présence des ions chlorures [WON 79]. Olusegum et Otaigbe ont étudié les effets des ions Cl^- , Fe^{3+} et Cu^{2+} dans différentes solutions à base d'éthylène glycol et eau sur le comportement des alliages d'aluminium [OLU 08]. Ils ont observé qu'en présence de ces trois ions, la vitesse de corrosion des alliages Al-Mn est très grande et qu'elle atteint une valeur maximale en présence des ions Cl^- et Fe^{3+} .

Tierce et al. ont étudié le comportement à la corrosion d'un matériau brasé AA4343 dans le milieu éthylène glycol et eau, avec et sans ions Cl^- et différents produits de dégradation de l'éthylène glycol. Ils ont observé que l'augmentation de la quantité d'éthylène glycol fait décroître la vitesse de corrosion et, par contre, l'ajout des ions Cl^- augmente la vitesse de corrosion. Juste les ions glycolates ont un effet néfaste [TIE 07].

Demps a montré que l'aluminium, dans les solutions d'eau-éthylène glycol est sensible aux traces de cuivre (0,3 à 2 ppm) et que cet effet augmente si les ions chlorures (10-15 ppm) sont présents [DEM 59]. Rowe et Walker ont utilisé la variation de conductance électrique de bandes minces métalliques pour étudier les effets des impuretés de l'eau sur la corrosion de l'aluminium et de l'acier. À 26°C, soit l'ion chlorure, soit l'ion bicarbonate, soit les ions cuivreux eux-mêmes ou soit une combinaison de deux provoquent une augmentation de la corrosion de l'aluminium, mais la combinaison des trois produit un effet synergique qui augmente la corrosion par piqûres [ROW 61]. À 71°C, la corrosion par piqûres a lieu lorsque les ions cuivreux et les ions chlorures sont présents en combinaison, l'ajout de l'ion bicarbonate a arrêté la corrosion par

piqûres et, aussi, une faible concentration d'ions bicarbonate a inhibé la corrosion généralisée [ROW 61].

Certains produits de corrosion accélèrent la décomposition de l'éthylène glycol en composés acides. Par exemple, les produits de corrosion de cuivre ont été trouvés avoir un effet catalyseur sur la dégradation thermique et sur l'oxydation du glycol. Bien que les acides formés peuvent être présents à des concentrations aussi faibles que 0,1%, ils influent sur la stabilité des films de protection et ils rendent l'inhibition de la corrosion plus difficile. Les acides qui ont été identifiés par Mercer et Wormwell sont environ 80% formiques et 20% glycoliques [MER 58].

Green et coll ont constaté une augmentation de cent fois de la corrosion du fer avec présence d'oxyde de fer hydraté et une augmentation moindre de la corrosion de l'aluminium au voisinage de la soudure [GRE 48]. Mercer et Wormwell ont rapporté que les suspensions d'hydroxyde de fer entraînent une diminution rapide de l'inhibiteur phosphate mais, ont un effet moindre sur le benzoate et aucun effet sur le borate [MER 58].

Niu et Cheng ont étudié l'érosion - corrosion de l'alliage 3003 dans éthylène glycol et ils ont trouvé qu'il y a un effet synergique entre l'écoulement du fluide et les particules de sable. Ils ont constaté qu'en l'absence de ces particules la diffusion d'oxygène est accélérée conduisant à une réduction de la densité de courant cathodique [NIU 08].

Comme déjà dit, la corrosion par piqûres de l'aluminium se produit principalement dans des milieux contenant des chlorures, mais un agent oxydant est également nécessaire (c'est souvent l'oxygène dissous).

La corrosion par piqûres ne se produit pas sur un échantillon isolé dans une solution de chlorure désaérée. Les principales étapes du processus de corrosion sont:

- l'absorption des ions Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde;
- la réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité);
- la rupture de la couche passive aux points faibles;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture [VAR 99].

F. Métaux, couples galvaniques et crevasses.

Un autre point faible de la résistance à la corrosion de l'aluminium est la corrosion galvanique, à cause de sa position dans la série galvanique [REB 73], [CHA 52], [BRO 38].

Le système de refroidissement est composé d'une variété de matériaux: métaux et polymères. Le radiateur de refroidissement et le radiateur de chauffage, qui ont la plus grande surface de matériaux exposés au liquide de refroidissement, sont généralement construits en aluminium brasé. La culasse et le bloc moteur sont habituellement en fonte, mais aussi parfois en

alliages d'aluminium. La pompe, les chaînes de distribution et la boîte du thermostat sont faites en fonte ou en aluminium. La roue de la pompe est généralement réalisée en fonte, en acier ou en matériau polymère. D'autres métaux, en quantité moindre, se retrouvent dans les thermostats comme du laiton, des bouchons de zinc-acier, les plafonds de radiateur en aluminium ou en acier, les garnitures en acier ou laiton et les capteurs de température en acier. Une attention particulière doit être portée aussi à la compatibilité des alliages d'aluminium [REB 87].

Ce couplage galvanique peut exister également entre les diverses phases d'un même alliage: phases métalliques, composés intermétalliques, carbures, sulfures, cordon de soudure etc.

Dans ses recherches, Zamin [ZAM 81] a démontré, en utilisant des essais électrochimiques et des techniques microscopiques, le rôle du Mn dans le comportement à la corrosion de l'alliage Al-Mn. Il a constaté que la résistance à la corrosion augmente avec la croissance du rapport Mn/Fe dans l'alliage et qu'elle reste constante à l'addition du Mn. Donc le rôle du Mn a été interprété par la réduction de la différence du potentiel entre la matrice d'aluminium et les particules intermétalliques dû à la supersaturation de la matrice en Mn et de la richesse en Mn des particules intermétalliques.

Fukuzuka a observé que pour une particule intermétallique avec une certaine composition, plus il y a de Mn dans la solution solide plus la densité de courant de corrosion est petite; pour une certaine quantité de Mn dans la solution solide, plus il y a de Mn dans la particule intermétallique plus la densité de courant de corrosion est petite. Il a observé aussi que les densités de corrosion augmentent régulièrement avec la quantité de fer qui substitue le Mn dans les particules [FUK 79].

Dans une autre étude, Nisançioğlu et Lunder ont discuté l'influence de ces éléments; ils ont montré que le manganèse n'a pas d'effet pour réduire le potentiel de corrosion de la phase α -Al(MnFeSi) [NIS 86].

Kuroda et Tohma ont rapporté dans leur travail sur les alliages d'aluminium sandwich l'effet des éléments d'addition dans l'alliage utilisé comme plaquette. Ils ont étudié l'effet du Si, du Zn et du Cu. Ils ont constaté que la corrosion prend place préférentiellement dans la phase eutectique et que les alliages contenant plus de Si peuvent donner une bonne résistance à la corrosion [KUR 98]. Dans une étude similaire, Takemoto, Okamoto et Kurishima ont montré que Fe n'a pas d'effet sur la corrosion du cœur du matériau sandwich, par contre Zn et Sn aident à la résistance de corrosion d'Al-Mn [TAK 86]. Dans une autre étude les mêmes auteurs ont reporté que dans un alliage avec 10 wt% Si et 1,4 wt% Fe, la teneur de Fe n'a pas d'effet sur le comportement à la corrosion de l'alliage Al-Mn ou sur l'aluminium.

Tierce et al. ont réalisé une étude sur le comportement à la corrosion d'un matériau brasé AA4343 dans un milieu éthylène glycol et eau. Ils ont constaté que dans ce milieu, le

matériau présente trois types de comportements: passivation, passivation défectueuse et corrosion par piqûres au potentiel de corrosion. Ils ont observé que les aiguilles de Si ne participent pas au processus de corrosion et que les particules α -Al(Mn,Fe)Si sont des sites préférentiels pour l'attaque de la corrosion. Ils ont constaté que les interactions particules α -Al(Mn,Fe)Si/matrice sont responsables de la passivation défectueuse, dans les joints de grains [TIE 06]. Il y a d'autres auteurs qui montrent que dans des milieux différents (l'eau de mer acidifiée) les particules de Si sont des zones cathodiques pour l'aluminium [SCO 91], [ISO 93]. En ce qui concerne les particules α -Al(Mn,Fe)Si, Nisançioğlu et al. ont estimé que ces dernières ont une tendance de passivation et à devenir cathodes. Ils ont constaté que les zones riches en SiO de ces particules peuvent réduire la réaction cathodique de ces particules [NIS 86].

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

La position relative de deux métaux ou alliages dans l'échelle des potentiels de dissolution n'indique que la possibilité de couplage galvanique, si la différence de potentiel entre eux est suffisante, sans plus. Elle ne dit rien sur la vitesse (ou l'intensité) de la corrosion galvanique qui peut être nulle ou infime, au point de ne pas être perceptible. Son intensité dépend de la nature des métaux [GOR 63], [CAR 75].

• **Acier non allié.** Dans les applications mécaniques, on trouve des pièces en aluminium assemblées par des vis en acier ordinaire exposées aux intempéries. L'expérience montre que l'aluminium ne subit qu'une corrosion très superficielle, limitée à la zone des contacts avec les vis en acier. Quand elles rouillent, les coulures de rouille qui n'ont pas d'action sur l'aluminium, imprègnent très fortement la couche d'aluminium et en maculent la surface. Le contact avec l'acier non protégé a bien plus d'incidence sur l'aspect général et sur l'esthétique d'une structure en alliage d'aluminium que sur sa tenue à la corrosion. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela: la formation d'un film de produits de corrosion sur les faces en contact, la rouille sur l'acier et l'alumine sur l'aluminium freinent les réactions électrochimiques.

• **Acier zingué.** Dans l'échelle des potentiels, le zinc est plus électro-négatif que l'aluminium. Il apparaît donc possible d'utiliser de la visserie en acier zingué pour assembler des structures en alliage d'aluminium. Il faut simplement rappeler que, quand ces revêtements sont totalement consommés pour protéger l'acier (et l'aluminium), on retombe dans le cas précédent d'un contact entre l'alliage d'aluminium et l'acier nu [COM 56].

• **Acier inoxydable.** Bien que la différence de potentiel entre l'acier inoxydable et les alliages d'aluminium soit très forte, de l'ordre de 650 mV, on n'observe généralement pas de corrosion galvanique de l'aluminium au contact des aciers inoxydables. Les assemblages de

structures en alliage d'aluminium sont couramment réalisés avec de la boulonnerie en acier inoxydable [MAN 75].

•**Cuivre et alliages cuivreux.** On peut aussi assembler l'aluminium et le cuivre en utilisant des feuilles "bimétal" Al-Cu qui suppriment la possibilité de formation d'un film d'électrolyte entre les deux métaux. En absence d'électrolyte il n'y a pas de corrosion, même galvanique; des connexions Al-Cu placées dans un local sec sont sans danger [BAB 94]. Par contre, dans l'eau, il faut isoler les deux métaux en intercalant des pièces isolantes. Il faut rappeler que le produit de la corrosion du cuivre, le vert-de-gris, est agressif vis-à-vis de l'aluminium au contact duquel il peut subir une réduction produisant de fines particules de cuivre. Celles-ci provoquent localement une corrosion par piqûres de l'aluminium. Plus le rapport des surfaces cathode/anode est élevé, plus l'anode va se corroder. Par contre, il faut éviter de peindre seulement l'anode car la densité de courant, très élevée dans les défauts, produira une dégradation rapide. Un exemple très connu est le dépôt des ions cuivre sur les tubes de radiateur en aluminium qui provoque des perforations.

•**Graphite et produits graphités (joints, graisses etc.).** Bien que n'étant pas un métal, le graphite est conducteur de l'électricité et poreux. Avec l'aluminium, il forme une pile qui fonctionne très bien. En milieu humide, le contact avec le graphite se traduit par une sévère corrosion galvanique de l'aluminium. C'est pourquoi il est recommandé d'éviter d'utiliser des joints en caoutchouc naturel ou synthétique chargé de graphite. L'emploi des graisses graphitées est à éviter avec l'aluminium et ses alliages.

•**Les alliages d'aluminium.** Les potentiels de dissolution des alliages des familles 5xxx et 6xxx, ainsi que ceux des alliages de moulage au magnésium et au silicium des familles 4xxx et 5xxx sont très proches les uns des autres et de celui de l'aluminium non allié de la famille 1xxx. Il n'y a donc pas de risque de corrosion galvanique entre eux. Il peut y avoir une corrosion galvanique entre des alliages des familles 1xxx et 2xxx et entre le 7072 et les alliages des familles 3000. On met à profit la différence de potentiel entre ces alliages pour réaliser, par un placage en 1050A, la protection cathodique du 2024, ou celle du 3003 par le 7072.

Pour pouvoir utiliser du matériel en aluminium, on ne peut pas concevoir des systèmes homogènes, faits d'un seul alliage d'aluminium, [ŠTI 04d], [ŠTI 05a]. C'est une vue de l'esprit, car des raisons techniques et économiques s'y opposent.

G. Conditions de fonctionnement et maintenance du système.

La façon dont un véhicule est exploité et dont le système de refroidissement est mis à jour peuvent avoir un impact déterminant sur l'inhibition de la corrosion. Le contrôle périodique

du système de refroidissement est important pour éviter les difficultés. Les facteurs importants à considérer sont la température, le niveau et l'état du liquide de refroidissement, la perte par débordement à la suite d'une dilatation thermique ou par la formation de mousse et d'ébullition. Si l'eau seule est ajoutée plutôt qu'une solution d'eau et d'antigel pour compenser la perte, le système inhibiteur est dilué.

Correctement entretenus les systèmes de refroidissement ne doivent pas être nettoyés lors du changement de l'antigel; un rinçage à l'eau devrait être suffisant. Si le système devient fortement corrodé, on peut utiliser un produit plus décapant, tel que l'acide oxalique. Ce traitement doit être suivi par une neutralisation de l'acide résiduel avec une solution de bicarbonate. Malheureusement, il est pratiquement impossible de débusquer tous les oxalates et ils ont tendance à accroître la corrosion même avec une inhibition correcte. Par conséquent, cette procédure doit être utilisée avec prudence. Dans certains cas, les tubes doivent être nettoyés en forçant les tiges à travers eux pour enlever les dépôts causant le colmatage. Si un joint de culasse n'est pas suffisamment serré, le gaz d'échappement peut s'infiltrer dans un système de refroidissement. Parce que ces gaz forment des acides, les inhibiteurs et les autres substances alcalines sont neutralisées et la vitesse de corrosion a tendance à augmenter. Cela crée une condition difficile d'ajouts des inhibiteurs, la solution la plus pratique consiste à resserrer le joint de la culasse.

Les conditions de fonctionnement affectent la vie des inhibiteurs dans les antigels et la susceptibilité à la corrosion des métaux dans le système. Par exemple: opérer sous une charge élevée augmentera la température, ou une pompe qui fuit fait pénétrer l'air dans le système.

I.4. La lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [AUD 84]. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après:

- prévention par une forme adaptée des pièces;
- prévention par un choix judicieux des matériaux;

- protection par revêtements;
- protection par inhibiteurs;
- protection électrochimique [LAN 93].

I.4.1. Protection par inhibiteurs de corrosion

I.4.1.1. 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 Engineers (NACE) **”un inhibiteur c’est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration”** [NAC 65].

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 [MIL 08].

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) [ABR 97].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d’un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d’utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d’un point de vue économique, son prix est aussi très important.

Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

I.4.1.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent:

- selon leur composition chimique:
 - inhibiteurs organiques;

- inhibiteurs inorganiques (minéraux);
- selon leur mode d'action:
 - inhibiteurs d'adsorption;
 - inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation);
- selon la nature électrochimique du processus:
 - inhibiteurs anodiques;
 - inhibiteurs cathodiques;
 - inhibiteurs mixtes [HAM 73], [ZAM 94].

I.4.1.2.1. Selon leur composition chimique

Les inhibiteurs organiques. Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

Certains inhibiteurs organiques, comme le nitrite de dicyclohexylamine, peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium).

Les inhibiteurs inorganiques (minéraux). Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

I.4.1.2.2. Selon leur mode d'action

Les inhibiteurs d'adsorption. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres [KHA 09]).

Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface.

Le blocage de la surface est réalisé sans modifier les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes et sans modifier l'énergie d'activation.

Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas le taux de recouvrement θ est:

$$\theta = \gamma / \gamma_s \quad (\text{I.1})$$

où: γ - le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice; γ_s - le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation)

Dans d'autres cas l'effet de blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques:

$$\theta = \gamma / \gamma_{a, s} \quad \text{avec } \gamma_{a, s} < \gamma_s \quad (\text{I.2})$$

Pour la détermination du taux de recouvrement θ on utilise les pentes de Tafel. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur est une indication du blocage non réactif de la surface et permet la détermination de θ .

Après avoir trouvé les valeurs de θ on peut accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

L'isotherme de Langmuir

Cette équation indique que les constantes de vitesse chimique des réactions de transfert de charge anodique et cathodique ne dépendent pas du taux de recouvrement θ , et aussi qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = BC_i \quad (I.3)$$

ou: 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.

Les inhibiteurs passivants. Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition „d'interphase”. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [BOM 05a].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants:

- les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, $C_6H_5COO^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

I.4.1.2.3. Selon la nature électrochimique du processus

Les inhibiteurs anodiques ou passivants. Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, ... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [FIA 90]. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode,

obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée.

Modification de la cinétique de dissolution anodique: Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnant les différentes étapes de la dissolution d'un métal.

Les inhibiteurs cathodiques. L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs:

- les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+),
- les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice)
- les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs [MIL 08]).

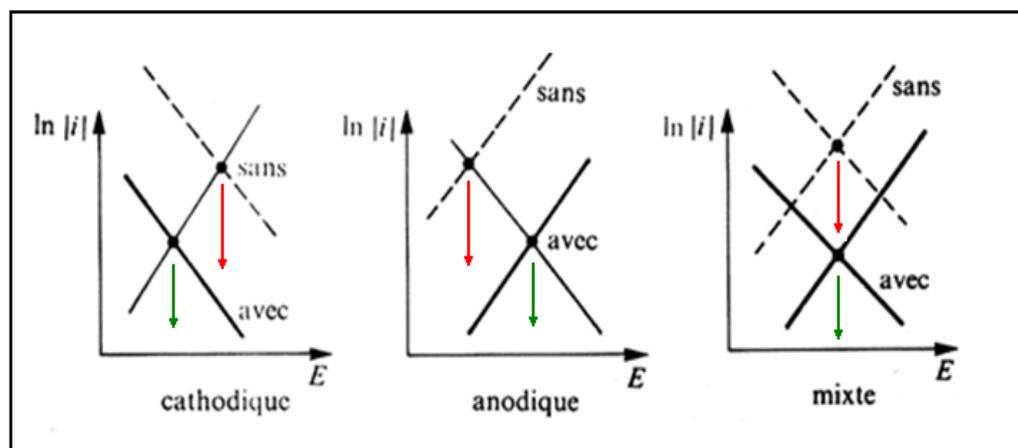


Figure I. 2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [MIL 08]

Les inhibiteurs mixtes. Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate + chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate.

Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs, Figure I. 2.

1.4.1.3. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut agir comme **une barrière entre le métal et le milieu corrosif** et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être **de nature cinétique**, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, Figure I. 2.

L'inhibition peut aussi résulter de **la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles** et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

1.4.1.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes:

- **le taux d'inhibition**
$$\tau = \frac{u_0 - u}{u_0}, [\%] \quad (I.4)$$

- **le coefficient d'inhibition**
$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (I.5)$$

où u_0 - la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur; u - la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

- **la concentration minimale efficace** (cme), ne fait pas référence au comportement du système en absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini [FIA 90].

1.4.1.5. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement.

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques.

I.4.2. Inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium et ses alliages

L'aluminium et ses alliages représentent une catégorie très importante de matériaux due à leur haute valeur technologique et aussi à une large gamme d'applications industrielles, en particulier dans les industries aérospatiale ou automobile. L'aluminium et ses alliages sont des matériaux réactifs qui sont prédisposés à la corrosion [BAD 91], mais heureusement ils forment un film d'oxyde qui protège la surface (la couche est formée par $\text{Al}(\text{OH})_3$ -amorphe et par Al_2O_3 -cristallin). Ce film est relativement stable dans les solutions de pH 4 à 9 [ZEI 01], [BAZ 02], [BAD 97]. Dans les milieux agressifs, même dans cette gamme de pH, la corrosion du film passif a lieu conduisant à la rupture de la couche passive et à la formation de piqûres [BAD 97].

Plusieurs travaux ont comme sujet la protection anticorrosive d'alliages par inhibiteurs. Il est donc nécessaire d'identifier de nouveaux et de meilleurs inhibiteurs en substituant les composés toxiques, de comprendre leur mécanisme de fonctionnement et d'examiner de nouvelles méthodes pour caractériser rapidement et clairement leur potentiel en service.

Les inhibiteurs classiques les plus utilisés jusqu'à très récemment sont les inhibiteurs chromates. Mais les problèmes, par exemple de toxicité, d'éco-compatibilité environnementale associés à l'utilisation des chromates ont suscité beaucoup de recherche pour trouver d'autres composés inhibiteurs de corrosion.

Donc, compte tenu des bons résultats obtenus avec les chromates et dans de nombreuses applications (milieux de pH variés faibles à élevés, pigments picturaux, protection de nombreux métaux: aluminium, acier, cuivre), il apparait très difficile de trouver un remplaçant de caractéristiques aussi intéressantes.

Sur la base de la similitude des propriétés chimiques entre ions chromates et les ions du groupe VI des éléments du tableau périodique et des comportements attendus, l'attention a été focalisée sur l'ion molybdate et l'ion tungstate. En raison de leur faible toxicité, le molybdate et le tungstate sont de plus en plus utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour une variété de métaux, y compris l'aluminium.

Zein El Abedin [ZEI 01] a fait une comparaison entre tous ces inhibiteurs, dans le milieu NaCl et il a trouvé qu'après addition d'anions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} dans la solution, le potentiel de piqûration se déplace vers des valeurs plus positives. Il a trouvé aussi que l'effet inhibiteur de ces additifs augmente avec l'accroissement de concentration (de 10^{-4} à 10^{-1}M) et selon Badawy et al. [BAD 97] à la même concentration l'augmentation de leur efficacité inhibitrice est dans l'ordre suivant : $\text{CrO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$. Ceci peut être attribué au bon pouvoir oxydant de CrO_4^{2-} en comparaison des anions MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} . Les conditions de passivité ne sont jamais atteintes avec l'inhibiteur tungstate [ZEI 01]. L'augmentation de la

concentration de ces ions a pour effet d'accroître la différence entre le potentiel de piqûration et le potentiel de corrosion. L'efficacité maximale de l'ordre de 85% est atteinte dès une concentration de 5.10^{-3} M [BAZ 02], [SAL 03].

Badawy et al. [BAD 91], [BAD 97] ont étudié le comportement à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans les solutions neutres (pH=7) utilisant des inhibiteurs de corrosion (sulfates, molybdates, chromates). Ils ont conclu aussi que les dichromates ont le plus grand effet sur la passivation de l'aluminium. Les molybdates ont un effet plus petit de passivation à cause de leur tendance à la polymérisation et à former des ions plus volumineux, comme les ions $Mo_6O_{21}^{6-}$.

Emregül et al. [EMR 03] ont établi que le mécanisme de formation de la couche et le pH déterminent la stabilité du film et sa structure. Ils ont proposé comme mécanisme de passivation une adsorption compétitive des anions chlorure et molybdate. Les inhibiteurs molybdate ajoutent à la résistance contre la corrosion par piqûre par déplacement de la valeur du potentiel de piqûration vers les valeurs plus nobles. Les études ont montré que les ions molybdate sont incorporés au film à l'état réduit. Ils ont décrit la formation de MoO_2 et MoO_3 à des grands potentiels et établi que la couche est un film double de nature mixte, ayant une couche interne d'aluminium et une couche externe d'oxydes de Mo(IV), Mo(VI). L'augmentation de concentration des ions molybdates inhibe l'amorçage des piqûres.

Twite et Bierwagen [TWI 98] ont étudié le remplacement des ions chromates. Dans leur rapport, ils relatent que, selon certains auteurs, le potentiel de piqûration avec les inhibiteurs molybdates est plus dépendant de la concentration que du pH. Les auteurs notent aussi que, d'après d'autres chercheurs, une petite concentration en molybdate peut fournir une protection passivante meilleure qu'une grande concentration de molybdate; ils ont mis en évidence la présence des espèces MoO_4^{2-} , MoO^{4+} et MoO_3 dans les zones passivées et ont constaté que les molybdates agissent comme inhibiteurs d'oxydation et que le principal effet inhibiteur est dû à une couche adsorbée agissant comme une barrière aux ions chlorure.

Sinko, [SIN 01] a réalisé une documentation sur les diverses classes d'inhibiteurs et a relaté que les molybdates (inhibiteurs anodiques) sont des inhibiteurs non-toxiques pour la corrosion du fer et de l'aluminium. Contrairement à NO_2 et CrO_4^{2-} , les molybdates ne favorisent pas la passivation spontanée de Fe (par oxydation), mais nécessitent la contribution d'un premier agent passivant (un oxydant), tels que l'oxygène. En présence de l'oxygène dissous, $FeMoO_4$ forme les systèmes inhibiteurs MoO_4^{2-} , qui sont incorporés dans les couches externes hydratées de Fe_2O_3 pour améliorer la stabilité du film de Fe_2O_3 .

En outre, les ions MoO_4^{2-} sont des espèces qui s'adsorbent (par un mécanisme d'échange ionique) et qui rendent les films d'oxyde sélectifs ou pratiquement imperméables au transport de Fe^{2+} et Cl^- . En conséquence, de telles couches des produits de corrosion entravent les processus de corrosion par un effet barrière. Il est intéressant de noter que MoO_4^{2-} est instable en milieu acide formant des espèces acides iso-polymolybdiques, $Mo_7O_{24}^{6-}$, ce qui lui confère une activité inhibitrice à la corrosion par piqûre, [SIN 01].

Bazzi et al. [BAZ 02] ont réalisé une étude sur l'effet de l'addition de certains composés inorganiques (les oxo-anions CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} et NO_2^- et les cations Li^+ et Mg^{2+}) sur le comportement à la corrosion d'un alliage d'aluminium 6063. Ils ont remarqué, après une étude comparative que, les ions lithium sont ceux qui ont la meilleure action inhibitrice. Ils présentent un caractère d'inhibition cathodique et réduisent la sensibilité à la piqûration de l'alliage 6063. Ils améliorent donc les propriétés protectrices du film d'oxyde formé à la surface. Les auteurs montrent que l'alliage d'aluminium devient de plus en plus résistant lorsque la température de la solution croît de 25 à 55°C. En présence d'ions Li^+ , l'augmentation de la température provoque une décroissance de l'efficacité inhibitrice pour la corrosion uniforme, mais améliore de manière effective la résistance à la corrosion par piqûre de l'alliage d'aluminium 6063.

Les ions molybdates agissent sur le processus anodique en minimisant la sensibilité à la piqûration de cet alliage, [CON 09a], [CON 09b], [CON 10b].

L'aluminium, qui est un métal amphotère, est soumis à des attaques dans tous les milieux (fortement acides ou fortement alcalins). En dehors de la plage de pH (4.5 à 8), les attaques se produisent plus selon les ions spécifiques qui sont présents que selon la valeur absolue du pH [VER 67]. Sous des conditions essentiellement neutres, Al et ses alliages peuvent souffrir de piqûres localisées. Des telles attaques sont plus fréquentes dans les zones à forte humidité. Les chromates, les silicates, les polyphosphates, les huiles solubles et d'autres inhibiteurs sont couramment utilisés pour protéger l'aluminium et ses alliages. L'aluminium est sensible à la concentration des solutions de chromates ainsi que d'autres inhibiteurs anodiques. Des combinaisons de polyphosphates, des nitrites, des nitrates, des borates, des silicates et des mercaptobenzothiazole sont utilisées dans des systèmes qui incluent l'aluminium et d'autres métaux.

L'inhibiteur contenu dans le liquide de refroidissement commercial Glaceol D, recommandé par Dacia est le tolytriazole. Dans la littérature il y a beaucoup de références concernant ce produit, mais la plupart sont sur l'action du tolytriazole sur le cuivre et ses alliages et pas sur l'aluminium.

Le tolytriazole, TTA, agit par formation d'un film qui inhibe à la fois les réactions anodique et cathodique du processus de corrosion [NOT 81]. Notoya et al. ont montré que ce film est formé d'une monocouche mince. O'Neill et Borger [ONE 77] ont fait une étude comparative entre l'effet du BTA (benzotriazole) et du TTA sur quelques alliages à base de cuivre. L'analyse de ces travaux montre que les deux composés présentent le même pouvoir inhibiteur qui est indépendant du pH pour des valeurs variant entre 6,5 et 7,5. Dans un autre travail, [ONE 76] ces mêmes auteurs ont constaté que la présence du chlorure n'affecte pas les propriétés inhibitrices du TTA, par contre, il détruit celles du mercaptobenzothiazole (MBT). L'étude de l'effet inhibiteur du BTA et du TTA sur l'alliage à base de cuivre montre que le film formé en présence du TTA empêche la superposition des plans de polymères Cu-TTA. Ces deux composés doivent, en partie, leur pouvoir inhibiteur à la stabilisation de l'ion cuivreux par le cycle thiazole. Par ailleurs, une étude comparative menée sur le BTA et le TTA a montré quelques différences de comportement [AMM 97]. Ainsi, l'épaisseur du film d'oxyde superficiel, dans les deux cas, est sensiblement identique, mais le pouvoir protecteur du TTA est plus faible que celui du BTA.

D'après Hollander et May, [HOL 85], le film du BTA se dégrade après une centaine d'heures tandis que le film du TTA n'est pas du tout affecté pendant toute la durée d'essai.

Le 3-Amino-1,2,4,-triazole (ATA) a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion en milieu NaCl, 0,5M HCl et H₂SO₄. Son pouvoir inhibiteur de la corrosion a été évalué à 92% pour une concentration de 10⁻⁴ M, essentiellement par des méthodes stationnaires [LAA 92], [TAK 72], [QAF 01], [SRH 00].

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium déduit par Boies et Northan [BOI 68], à partir d'essais réalisés dans 62,5% éthylène glycol et 37,5% de l'eau distillée, implique:

- une période durant laquelle les oxydes de surface sont détruits, l'hydrogène est dégagé et un milieu alcalin est formé;
- la couche est réparée par l'oxygène dans la solution jusqu'à ce qu'il soit épuisé.

Ils ont conclu que, dans les conditions d'essai, la réaction anodique de dissolution du métal pour former des ions d'aluminium se produit à l'interface métal/couche d'oxyde (structure amorphe). Les ions d'aluminium diffusent vers l'extérieur en raison du gradient de concentration et aussi que les électrons, en raison de la différence de potentiel diffusent entre les sites anodique et cathodique.

Une autre étude sur la corrosion filiforme des alliages d'aluminium 3000 a été effectuée par Huisert et al. A la fin de leur étude, ils ont observé que le potentiel de piqûre croît avec le temps. Cette observation implique aussi l'hypothèse que la surface de la couche est moins résistante à la corrosion que le volume d'échantillon. Ils ont aussi confirmé que si l'on considère,

sur la surface de l'échantillon, que la croissance de filament est continue, le potentiel de piqûre doit croître de l'anode vers la cathode [HUI 00].

I.4.2. Alternatives des inhibiteurs de corrosion verts

L'utilisation d'inhibiteurs pour le contrôle de la corrosion des métaux et alliages qui sont en contact avec l'environnement agressif est une pratique acceptée. Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et sont étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative. Mais, malheureusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à l'utilisation de produits naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares [BET 98], [ARE 02] aux composés organiques [SAN 01], [CAN 03], [MOR 04].

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélideine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . Les protéines animales (produits par des industries de la viande et du lait) ont été également utilisées pour retarder la corrosion acide. "Antra" faite par sulfonation d'huile d'anthracène où de l'anthracène est composé d'huiles lourdes obtenus dans le fractionnement de goudron de houille ont été utilisés en Russie [SAN 81].

Saleh et al. [SAL 82] ont rapporté que l'extrait d'*Opuntia*, les feuilles d'*Aloe Vera*, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C. En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion utilisés ont été pour des produits naturels comme la farine, la levure etc ou pour des produits de l'industrie d'alimentation pour stopper la corrosion du fer en milieu acide.

Khamis et al. [KHA 02] ont montré que des herbes (comme coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide.

Parikh et al. ont étudié l'activité anti-corrosion de l'oignon, l'ail et l'amer gourde pour l'acier doux en milieu HCl [PAR 04]. L'application d'extraits de henné, de thym et de bgugaine

inriine a été étudiée pour leurs activités anti-corrosion [CHE 03], [HAM 97]. L'effet de l'ajout de bbugaine sur l'acier contre la corrosion dans HCl est breveté [HAM 95]. Sanghvi et al. ont étudié l'activité anticorrosion d'Embilica officianilis, chebula. L'inhibition de la corrosion a été également étudiée par les extraits de Swertia angustifolia [VER 88], Eugenia jambolans [VER 97], Pongamia glabra, Annona squamosa [SAK 99], Accacia arabica [VER 99] et Carica papaya [PAT 09] pour l'acier en milieu acide. Martinez et Stern ont étudié le mécanisme d'inhibition de la corrosion de la Tanins Mimosa pour l'acier à bas carbone dans H₂SO₄ médias [MAR 01]. Oguzie a enquêté sur l'efficacité de l'extrait Telfaria occidentalis comme inhibiteur de corrosion dans les deux acides HCl et H₂SO₄ [OGU 05]. Les extraits de camomille, Halfabar, cumin noir et du rein de haricots ont été analysés pour leur action inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide par Abdel-Gaber et al. [ABD 06]. L'effet d'inhibition de l'extrait de Zenthoxylum alatum sur la corrosion de l'acier doux en milieu aqueux d'acide orthophosphonique a été étudié par Gunasekaran et al. [GUN 04]. Les feuilles des Nypa fructicans Wurmb ont été étudiées pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl [ORU 04]. Bouyanzer et al. ont étudié les extraits de Ginger [BOU 04a], l'huile de jojoba [CHE04], l'eugénol, l'acétyl-eugénol [CHA 05], huile d'Artemisia [BOU 04b], [BEN 06] et Mentha pulegium [BOU 06] pour l'inhibition de l'acier en milieu acide. Oguzie a étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de viridis Occium [OGU 06] sur la corrosion acide de l'acier doux. El-Etre et al. ont enquêté sur le rôle de l'extrait de Khillah [ELE 06] pour l'inhibition de la corrosion de l'acier SX 316 en milieu acide. Lawsonia extrait [ELE 05] a été étudié pour obtenir un effet contre la corrosion acide des métaux. La vanilline [ELE 01] pour la corrosion de l'acier doux en milieu acide. Berbérine un alcaloïde isolé de Captis a été étudié pour son effet anti-corrosion pour la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ [YAN 05] par Yan Li et Zucchi et al., [ZUC 85] ont trouvé que Papaia, Poinciana pulcherrima, Cassia occidentalis et Datura graines stramonmium, Calotropis procera, Azydracta indica et Auforpio turkiale SAP sont utiles comme inhibiteurs pour la corrosion acide. Bothi Raja et al., [BOT 09] ont étudié l'extrait acide de Calotropis procera comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu acide. La quinine a été étudiée pour son effet anti-corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M par Mohamed [MOH 06]. Noreen et al. ont étudié l'effet de la caféine contre la corrosion de l'acier en milieu chloruré [NOR 04]. Yin Jin Yee, en particulier, a étudié dans sa thèse la possibilité d'utiliser des extraits de miel [YEE 04]. A.O. James et O. Akaranta, quant à eux, se sont intéressés à l'oignon [JAM 09]. L'extrait des feuilles Communis Ricimus a été étudié pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par Sathyanathan et al. [SAT 05].

El-Etre a étudié l'application du miel naturel comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre en solution aqueuse [ELE 98]. Une étude similaire a également été menée sur l'acier au carbone [ELE 00].

Les effets anti-corrosion d'*Andrographis paniculata* [RAM 01] et du thé [SET 01] ont été signalés. Kliskic et al. ont analysé l'extrait aqueux de *Rosmarinus officinalis* [KLI 00] comme inhibiteur de corrosion pour les alliages d'aluminium dans les solutions de chlorures. La gomme de guar a été analysée pour son activité anticorrosion par Abdallah et al. [ABH 04]. Avwiri et ses collègues ont étudié l'action inhibitrice de *Vernonia amygdalina* sur la corrosion des alliages d'aluminium dans HCl et HNO₃ [GRE 03]. Muller [MUL 02] a étudié l'effet des saccharides, de sucres-fructose et du mannose sur la corrosion de l'aluminium et du zinc en milieu alcalin. L'extrait d'*Opuntia* [ELE 03] a été étudié pour la corrosion de l'aluminium en milieu acide. Oguzie a étudié *Sansevieria trifasciata* extrait [OGU 07] sur la corrosion acide et alcaline d'un alliage d'aluminium. El-Hosary et al. [ELH 72] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et du zinc dans l'acide chlorhydrique utilisant un extrait de *Hisbiscus subdariffa*.

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion.

I.5. Conclusions

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 cavernueuse, 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.

Pour répondre aux demandes du transport mondial actuel, de plus en plus d'exploitants et d'opérateurs de tous horizons optent pour l'aluminium et pour ses alliages. L'étude de la protection de ces matériaux devra être étudiée. E.L. Din, [DIN 05] a montré dans sa thèse, que l'alliage Al-Mn présente un meilleur comportement électrochimique par rapport à l'aluminium pur dans le milieu Glaceol D, toutefois, même s'il présente une bonne résistance à la corrosion, ses propriétés mécaniques ne sont pas toujours satisfaisantes. A notre connaissance il n'y a pas d'études concernant le remplacement de l'alliage Al-Mn par d'autres alliages qui présentent des caractéristiques mécaniques et une meilleure résistance à la corrosion dans le milieu Glaceol D recommandé par Dacia-Renault et Nissan.

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons: des contraintes écologiques, qui obligent à rechercher de nouvelles formulations "vertes" pouvant se substituer à des composés toxiques, et déjà ou en voie d'être interdits par la législation actuelle (nationale ou européenne), comme les formulations à base de Cr (VI), de composés organiques. On remarque la nécessité de proposer sur le marché des inhibiteurs biodégradables et hydrosolubles.

Pour cela on s'oriente vers les extraits de plantes (feuilles, fleurs, racines). Les extraits sont faciles à obtenir, ne sont pas chers et contiennent toujours plus d'un produit organique, donc l'inhibition de la corrosion est améliorée par l'effet de synergie. C'est en particulier pour ces raisons qu'on a envisagé de faire une étude sur un extrait d'une plante, *Allium Sativum*, l'ail.

Cet état de l'art nous permet d'orienter le travail de cette thèse vers un nouveau matériau accessible pour le marché roumain et la possibilité d'envisager des inhibiteurs verts dans les liquides de refroidissement.

- Une étude comparative entre l'alliage Al-Mn (3003 utilisé actuellement par Dacia-Renault) et un matériau sandwich (ayant le cœur en alliage Al-Mn, 3003 et des couches superficielles en alliage Al-Si, 4045) envisagé d'être utilisé pour la fabrication du radiateur. Les deux matériaux seront comparés aussi avec l'aluminium pur;
- L'étude de l'influence de la microstructure des matériaux à base d'aluminium sur la tenue à la corrosion doit être approfondie, en terme de nature des éléments d'addition, particules intermétalliques;

- Compte tenu de l'orientation des constructeurs d'automobiles vers les nouvelles sources d'énergie et l'utilisation des matériaux non polluants et recyclables il est intéressant d'envisager une étude pour un inhibiteur vert accessible sur le marché.
- Afin de déterminer la nature des inhibiteurs (organique et vert) une étude à la température ambiante pour différentes concentrations dans les solutions électrolytiques est nécessaire.
- L'étude concernant le phénomène de la corrosion par piqûres conduit vers l'augmentation de l'agressivité des milieux par des ions chlorures et vers l'utilisation de la voltammétrie cyclique.
- Une étude sur l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs et surtout sur l'influence de fonctionnement en cyclage thermique typique pour les systèmes de refroidissement doit être menée.

I.6. Programme de recherche expérimental

I.6.1. Objectifs

Ayant en considération les travaux précédents et l'objectif principal d'améliorer le comportement en corrosion des systèmes de refroidissement d'automobile, particulièrement pour Dacia Renault, les objectifs du présent travail sont:

- Etudier le comportement d'un matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si par rapport à l'alliage Al-Mn utilisé actuellement et déterminer l'influence de la composition chimique et de la microstructure sur la tenue à la corrosion;
 - Réaliser des études expérimentales sur l'inhibiteur organique recommandé actuellement par Dacia-Renault et sur un inhibiteur vert;
 - Déterminer la nature des inhibiteurs à la température ambiante pour différentes concentrations;
 - Mener une étude sur la sensibilité des matériaux concernés par le phénomène de la corrosion par piqûres en milieux dont l'agressivité est augmentée par la présence des ions chlorures;
 - Etudier l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs;
 - Etudier l'influence du cyclage thermique typique sur le pouvoir protecteur des inhibiteurs concernés.

I.6.2. Activités déroulées pendant la thèse

I.6.2.1. Première année de thèse 2008-2009

Roumanie

- préparation aux examens de la première année de doctorat;
- participations comme enseignant à l'activité des travaux dirigés;
- étude bibliographique – *’’Etude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement par techniques électrochimiques’’*;
- la soutenance du rapport de recherche.

France

- premières expériences de mise en route (découverte des dispositifs expérimentaux, des techniques de mise en œuvre, des réglages) et interprétations des courbes obtenues;
- essais avec les solutions et les métaux liés au sujet par des méthodes stationnaires électrochimiques (l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, les tracés voltampérométriques...);
- analyses microscopiques (microscope optique et digital);
- poursuite de l'étude bibliographique.

I.6.2.2. Deuxième année de la thèse 2009-2010

Roumanie

- caractérisation des échantillons par la microscopie optique et électronique à balayage;
- soutenance I rapport concernant **’’L’étude des problèmes de corrosion spécifiques aux systèmes de refroidissement’’**;
- soutenance II rapport concernant **’’Etudes des inhibiteurs utilisés pour les liquides de refroidissement’’**;
- Rédactions d'articles.

France

- essais électrochimiques stationnaires (l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps, voltammétrie à balayage linéaire ou voltammétrie cyclique);
- caractérisation des échantillons par la microscopie optique et électronique de balayage
- caractérisation des échantillons par diffraction de rayons X;
- participations comme enseignant à l'activité des travaux pratique (3h par semaine);
- rédactions d'articles;
- formations de recherche (diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage).

I.6.2.3. Troisième année de la thèse 2010-2011

France

- fin des manipulations, interprétations;
- rédaction d'articles;
- participations comme enseignant à l'activité des travaux pratique (4h par semaine);
- commencement de la rédaction de thèse.

Roumanie

- soutenance III rapport concernant **''Etude d'un système particulier à déterminer, et optimisation des conditions de protection''**;
- rédaction de la thèse et des publications;
- soutenance en novembre 2011.

I.7. Organigrammes des recherches expérimentales

Les tableaux suivants (I.3 à I.9) indiquent les essais électrochimiques réalisés dans le cadre de cette étude selon une présentation didactique qui ne coïncide pas, bien évidemment avec le travail chronologique.

Des essais réalisés avec l'aluminium pur ont été faits afin de caractériser l'intérêt des matériaux alliés. Pour mettre en évidence le rôle de l'inhibiteur, une solution, notée ''blanc'' a été préparée à base d'éthylène glycol (Tableau I.4).

Les surfaces des échantillons ont été analysées par microscopie optique et électronique à la fin de chaque essai électrochimique.

Tableau I. 2. Présentation générale des plans d'expériences réalisées

Tableau		Influence				
		T (°C)	Dilution (%vol.)	Conc. A.S. (ppm)	NaCl (ppm)	t (h)
Tableau I.3.	Essais réalisés avec Al pur	X				X
Tableau I.4.	Essais à température ambiante matériaux alliés avec 100 ppm NaCl		X			X
Tableau I.5.	Essais à température ambiante matériaux alliés. Teneur en NaCl		X		X	X
Tableau I.6.	Essais à températures variables matériaux alliés avec 100 ppm NaCl	X	X			X
Tableau I.7.	Essais de cyclage thermique	X				X
Tableau I.8.	Essais avec inhibiteur vert (A.S.)	X		X		

Tableau I. 3. Essais réalisés avec Al pur et la solution Glaceol D

Solution électrolytique	T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques		
			OCP	log i = f(E)	Rp
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl	25	1	X		X
		2	X	X	
		3	X		X
		9	X		X
	40	1	X		X
		2	X	X	
		3	X		X
		9	X		X
	60	1	X		X
		1	X		X
		2	X	X	
		3	X		X
	80	9	X		X
		1	X		X
		2	X	X	
		3	X		X

Tableau I. 4. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D ou "blanc" avec 100 ppm NaCl

Solution électrolytique	T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques			
			OCP	log i = f(E)	Rp	V.C.
30% vol. éthylène glycol + 70% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl, "blanc"	25 (amb.)	2	X	X		
10% vol. Glaceol D + 90% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		2	X	X		
20% vol. Glaceol D + 80% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		2	X	X		
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		1	X			X
		2	X	X		X
		3	X			X
		9	X			X
		19	X			X
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		1	X			X
		2	X	X		X
		3	X			X
		9	X			X
		19	X			X
50% vol. Glaceol D + 50% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		2	X	X		
60% vol. Glaceol D + 40% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl		2	X	X		

Tableau I. 5. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D.

Influence de la teneur en NaCl

Solution électrolytique	T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques			
			OCP	log i = f(E)	Rp	V.C.
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 0 ppm NaCl	25 (amb.)	1	X		X	
		2	X	X		
		3	X		X	
		9	X		X	
		19	X		X	
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 300 ppm NaCl		1	X		X	
		2	X	X		
		3	X		X	
		9	X		X	
		19	X		X	
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 500 ppm NaCl		1	X		X	
		3	X		X	
		9	X		X	
		19	X		X	
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 1000 ppm NaCl		1	X		X	
		3	X		X	
		9	X		X	
		19	X		X	
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 0 ppm NaCl		1	X		X	
		2	X	X		
	3	X		X		
	9	X		X		
	19	X		X		
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 300 ppm NaCl	1	X		X		
	2	X	X			
	3	X		X		
	9	X		X		
	19	X		X		
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 500 ppm NaCl	1	X		X		
	2	X				
	3	X		X		
	9	X		X		
	19	X		X		
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 1000 ppm NaCl	1	X		X		
	2	X				
	3	X		X		
	9	X		X		
	19	X		X		

Tableau I. 6. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D.

Effet de la température (40 à 80°C)

Solution électrolytique	T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques			
			OCP	log i = f(E)	Rp	V.C.
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl	40	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	
	60	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	
	80	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	
40% vol. Glaceol D + 60% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl	40	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	
	60	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	
	80	1	X		X	
		2	X	X		X
		3	X		X	
		9	X		X	

Tableau I. 7. Essais de cyclage thermique Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans Glaceol D

Solution électrolytique	N° cycles	T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques	
				OCP	Rp
30% vol. Glaceol D + 70% vol. eau permutée + 100 ppm NaCl	4	80	3	X	X
		25	6	X	X
		80	9	X	X
		25	24	X	X
	2	25	0.4	X	X
		60	0.8	X	X
		80	1.2	X	X
	2	25	3	X	X
		80	6	X	X
		25	9	X	X
		80	12	X	X

Tableau I. 8. Essais avec inhibiteur vert (*Allium Sativum*) pour Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si

Solution électrolytique		T (°C)	t (h)	Essais électrochimiques	
Base	Allium Sativum (ppm)			OCP	Log i = f(E)
30%vol. éthylène glycol + 70%vol. eau permutée + 100ppm NaCl	0	25	2	X	X
		40		X	X
		60		X	X
		80		X	X
	100	25		X	X
		40		X	X
		60		X	X
		80		X	X
	200	25		X	X
		40		X	X
		60		X	X
		80		X	X
	300	25		X	X
		40		X	X
		60		X	X
		80		X	X
	500	25		X	X
		40		X	X
		60		X	X
		80		X	X

Chapitre II. Matériaux, solutions d'étude et techniques expérimentales

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux, les solutions électrolytiques d'étude, le dispositif expérimental, mais aussi d'expliquer le choix des techniques électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

II.1. Matériaux

A l'heure actuelle le radiateur de chauffage de l'entreprise Dacia Renault de Roumanie est en alliage 3003. Les tubes de radiateur sont assemblés de façon étanche avec "une plaque de base" en 3103 ou 3003, qui est un connecteur commun entre les tubes et le collecteur de radiateur, en matériau polymère. Les ailettes de radiateur sont confectionnées en 1050 ou 8011 [DIN 05]. En raison des bonnes propriétés mécaniques et de sa bonne soudabilité par rapport à l'alliage 3003 (Tableau II. 2), de plus en plus d'entreprises automobiles utilisent des matériaux brasés pour les radiateurs, comme: 4XXX/3XXX/4XXX.

La présente étude est menée sur deux types de matériaux commerciaux fournis par l'entreprise roumaine Vimetco Alro-Slatina: un alliage EN AW-3003 (Al-Mn), dont l'élément principal d'addition est le manganèse et un matériau sandwich (Al-Si/Al-Mn/Al-Si), le cœur en alliage d'aluminium EN AW-3003 (Al-Mn) colaminé sur les deux faces avec des plaquettes en alliage d'aluminium EN AW-4045 (Al-Si).

Tableau II. 1. Composition chimique des matériaux (% massique)

Matériau			Eléments											
			Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Ga	V	Al
Standard	Al-Mn	Min	0,6		0,05	1								reste
		Max		0,7	0,2	1,5	0,05	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	
	Al-Si	Min	9											reste
		Max	11	0,8	0,3	0,05	0,05	-	-	0,1	0,2	-	-	
Al-Mn			0,2	0,43	0,15	1,05	0,003	0,003	0,005	0,012	0,005	0,016	0,013	reste
Sandwich	Al-Mn		0,24	0,55	0,066	1,15	0,03	0,002	0,005	0,005	0,018	0,013	0,019	reste
	Al-Si		9,25	0,37	0,002	0,003	0,001	0,001	0,005	0,003	0,032	0,01	0,018	reste

Les deux matériaux étudiés ont été obtenus par laminages à chaud et à froid successifs; l'alliage Al-Mn a été fourni en état H18 (durci par écrouissage) et le matériau sandwich en état H14. Une étude supplémentaire a été réalisée sur aluminium pur (99,999%), pour montrer l'influence des éléments d'addition.

La composition chimique obtenue avant laminage nous a été communiquée par l'entreprise et elle est donnée dans le Tableau II. 1.

Les caractéristiques mécaniques, comme limite d'élasticité ($R_{0,2}$), de résistance à la rupture (R_m) et d'allongement (A %) ont été mesurées avant laminage et fournies par l'entreprise. Elles sont présentées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2. Caractéristiques mécaniques des matériaux

Matériau	Al-Mn	Matériau sandwich	
		Al-Mn (cœur)	Al-Si (plaquette)
Epaisseur (mm)	0,3	0,43	0,06
Rp0.2 (MPa)	230	166	90
Rm (MPa)	235	162	120
Allongement (%)	2	3,6	15
Dureté (HV)	60,4	59,8	55,2

Afin de mieux interpréter les résultats obtenus relatifs à la tenue en corrosion dans les deux milieux, il est nécessaire de caractériser la structure métallographique des deux matériaux étudiés.

II.1.1. Caractérisation microstructurale de l'alliage Al-Mn

L'alliage Al-Mn contient entre 1,0 à 1,6% de manganèse et aussi d'autres éléments d'addition Fe, Si, Mg, Cu, Zn. Dans l'alliage Al-Mn, le Mg et le Si n'ont pas une tendance de supersaturation, mais ils ont une solubilité limitée dans la matrice d'Al. Il est déjà connu que la solubilité du manganèse dans la solution solide à base d'aluminium est réduite avec l'augmentation du fer [ZAM 81]. Le fer n'est pas soluble dans la matrice de solution solide α , et il pourra remplacer le manganèse (des composés de Mn) et changer la microstructure, ce qui explique la formation des particules intermétalliques (comme des réseaux interdendritiques eutectiques) [LI 02], [LI 03].

Du point de vue du contenu de manganèse, l'alliage étudié est situé dans le domaine de solubilité variable (la ligne solvus dans le diagramme binaire est située de 1,95% Mn à 658°C et

0,005% Mn à la température ambiante), Annexe 1. Dans les alliages binaires la variation de solubilité, suite à la baisse de température, se traduit par la séparation du composé $MnAl_4$ à partir de la solution solide.

Ces particules, visibles même sans attaque préalable ne présentent pas toutes la même apparence (gris clair et marron) la même morphologique et taille. Leur distribution est uniforme sur toute la surface de l'alliage.

Compte tenu de la complexité de composition chimique, la microstructure de l'alliage présente des composés intermétalliques complexes, Annexe 3.

L'attaque métallographique de l'alliage Al-Mn, après le polissage jusqu'à la pâte diamant de $1\ \mu m$ a révélé sa structure de solution solide avec des particules intermétalliques orientés, Figure II. 1.

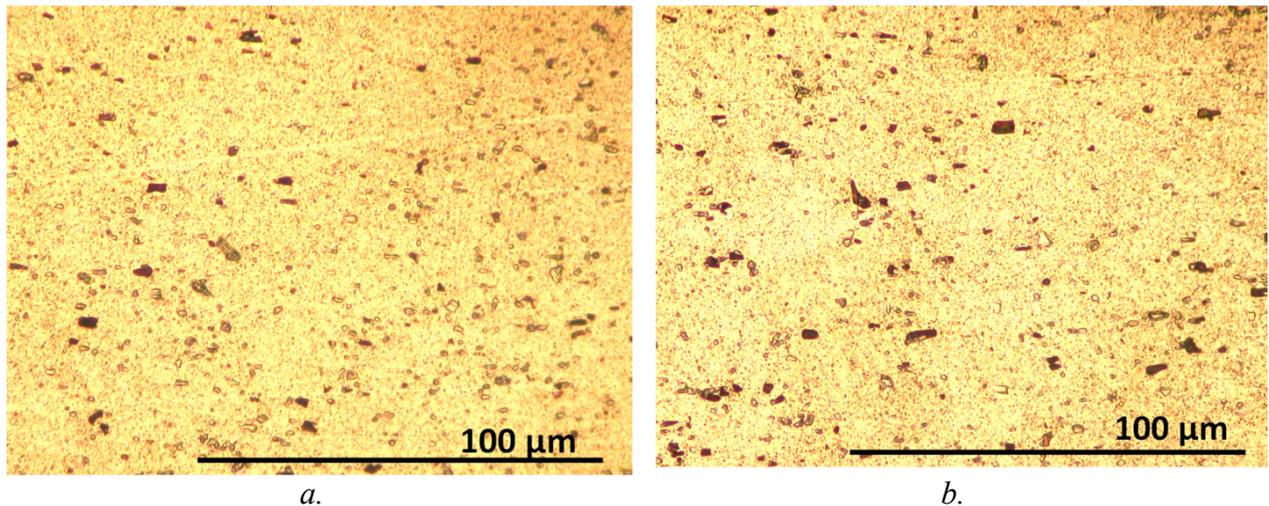


Figure II. 1. Image de microscopie optique: surface de l'alliage Al-Mn après attaque chimique (1 mL HF et 100 mL eau permutée); a. Section longitudinale à la direction du laminage, b. Section transversale à la direction du laminage

Les observations au MEB et les analyses EDS confirment l'existence de deux types de particules intermétalliques: de grandes particules (entre 5 et 10 μm) plus ou moins rectangulaires riches en Fe, Mn et des particules plus petites (entre 2 et 5 μm) plus ou moins sphériques riches en Si, et dans une moindre mesure en Fe, Mn, (Figure II. 2). Une cartographie EDS a été réalisée (Figure II. 3) pour observer la répartition des éléments chimiques dans la matrice d'aluminium et dans les particules intermétalliques.

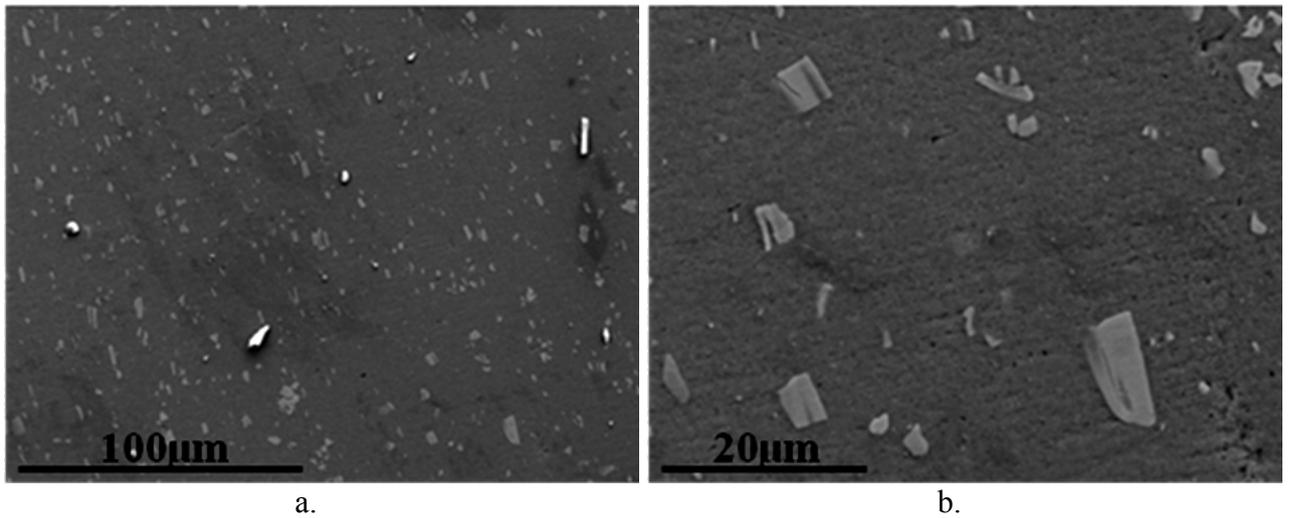


Figure II. 2. Images MEB pour Al-Mn illustrant: a) Vue globale de la surface et b) Détail particules intermétalliques. Section parallèle avec la direction de laminage

Le plus souvent, dans l'alliage commercial Al-Mn, les particules intermétalliques trouvées sont: Al_4Mn , Al_6Mn , $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ [MON 43], [MUR 87], [SHU 09], [LUO 09], [ELL 90].

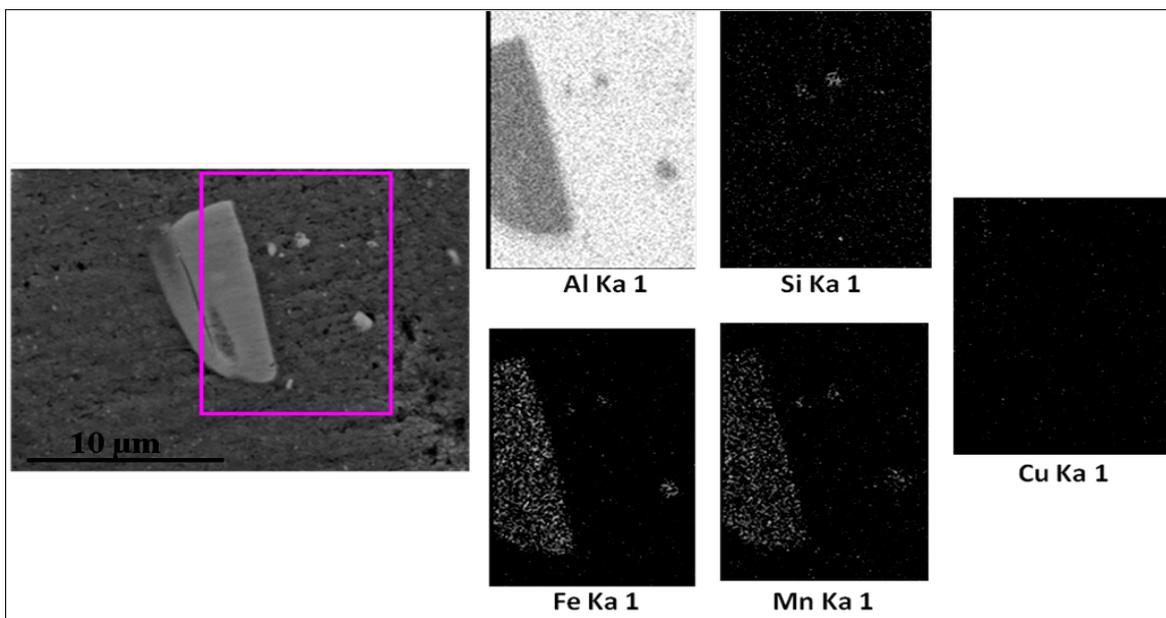


Figure II. 3. Cartographies EDX pour Al-Mn illustrant la répartition des éléments chimiques dans l'alliage

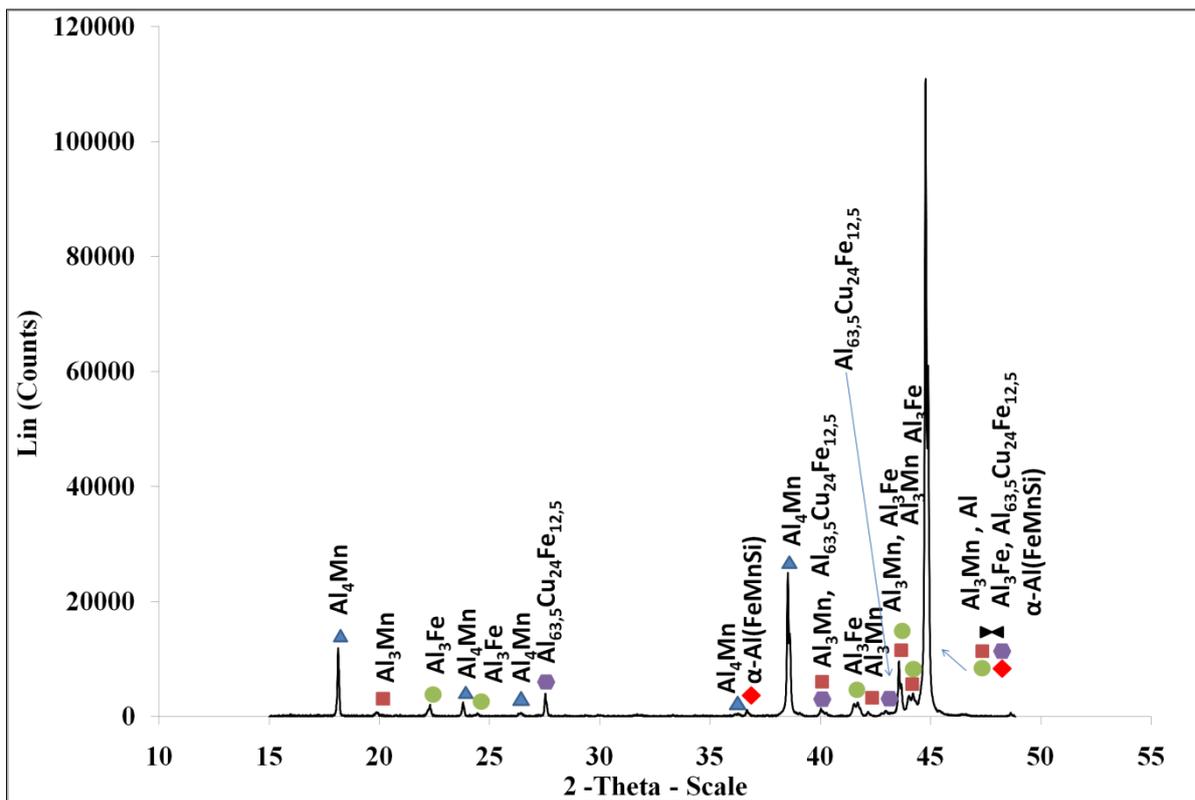


Figure II. 4. Diffractogramme de rayons X enregistré pour l'alliage Al-Mn

La Figure II. 4 présente le diffractogramme de rayons X enregistré pour l'alliage Al-Mn. L'alliage 3003 présente comme phases: Al, Al₄Mn, Al₃Fe, Al₃Mn, α -Al(Fe,Mn,Si) et Al_{63,5}Cu₂₄Fe_{12,5}. Il est à noter que le pic à 45° coïncide avec une sommation de plusieurs phases déjà mentionnées.

II.1.2. Caractérisation microstructurale du matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si

Le cœur du matériau est en alliage Al-Mn présenté au paragraphe II.1.1. Les plaques adjacentes sont en alliage 4045. Cet alliage à 9% Si est un alliage hypoeutectique caractérisé par une structure de solution solide α et eutectique $\alpha + \text{Si}$, les phases sont α et les cristaux de Si, Annexe 2. En présence du Fe, les alliages Al-Si peuvent former des composés intermétalliques Al-Fe-Si durs et fragiles sous forme de "symbole chinois", Annexe 3. La présence de manganèse diminue l'influence négative du fer.

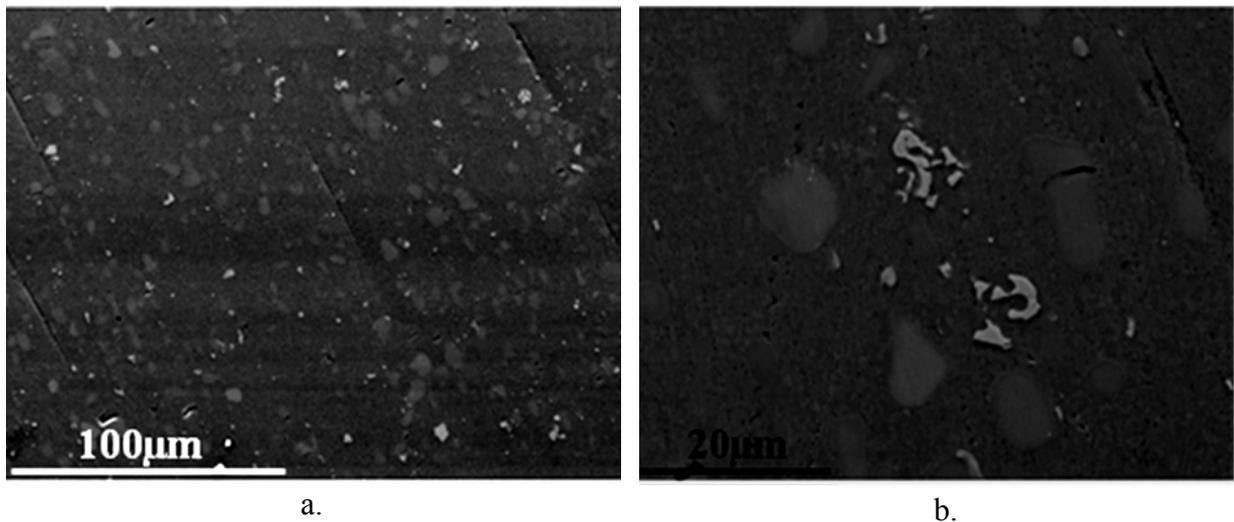


Figure II. 5. Images MEB pour le matériau sandwich illustrant la surface analysée: a. Vue globale de la surface et b. Détail particules intermétalliques. Section parallèle avec la direction de laminage

La Figure II. 5 présente la surface du matériau sandwich, poli jusqu'à la pâte diamant de 1 µm, sans attaque métallographique, la couche en alliage Al-Si. On peut distinguer deux types des particules intermétalliques grossières: des grandes particules allongées grises (5 et 10 µm) et des petites particules blanches, sous forme de "symbole chinois" (2 et 6 µm). La distribution des particules allongées est uniforme sur toute la surface analysée.

La Figure II. 6 présente la section transversale et longitudinale du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si par microscopie optique après attaque métallographique. Ces observations mettent en évidence l'interface entre le cœur (Al-Mn) et la plaquette (Al-Si).

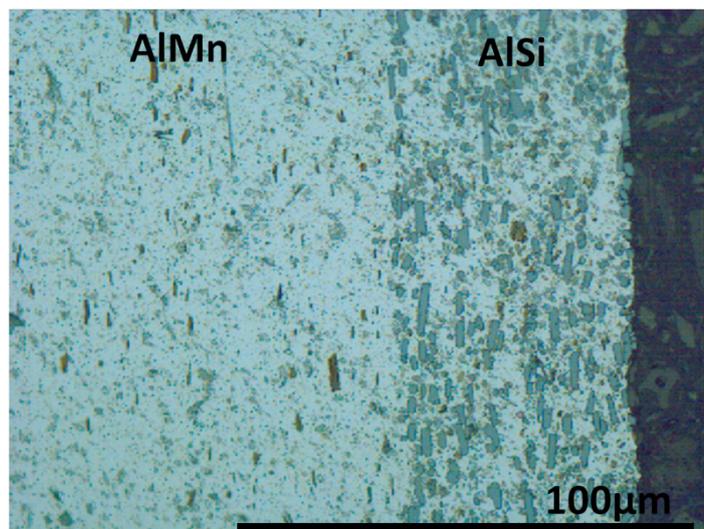


Figure II. 6. Image de microscopie optique réalisée après attaque (1 mL HF et 100 mL eau permutée). Section transversale du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si orientée en direction parallèle à la direction du colaminage

Des analyses EDX ont permis de préciser les compositions chimiques des particules présentées:

- dans la plaque adjacente on a identifié des grandes particules allongées, riches en Si et des petites particules (’’symbole chinois’’) riches en Al, Si, Fe, Mn;
- le cœur du matériau contient les mêmes particules intermétalliques identifiées pour l’alliage Al-Mn, (§ II.1.).

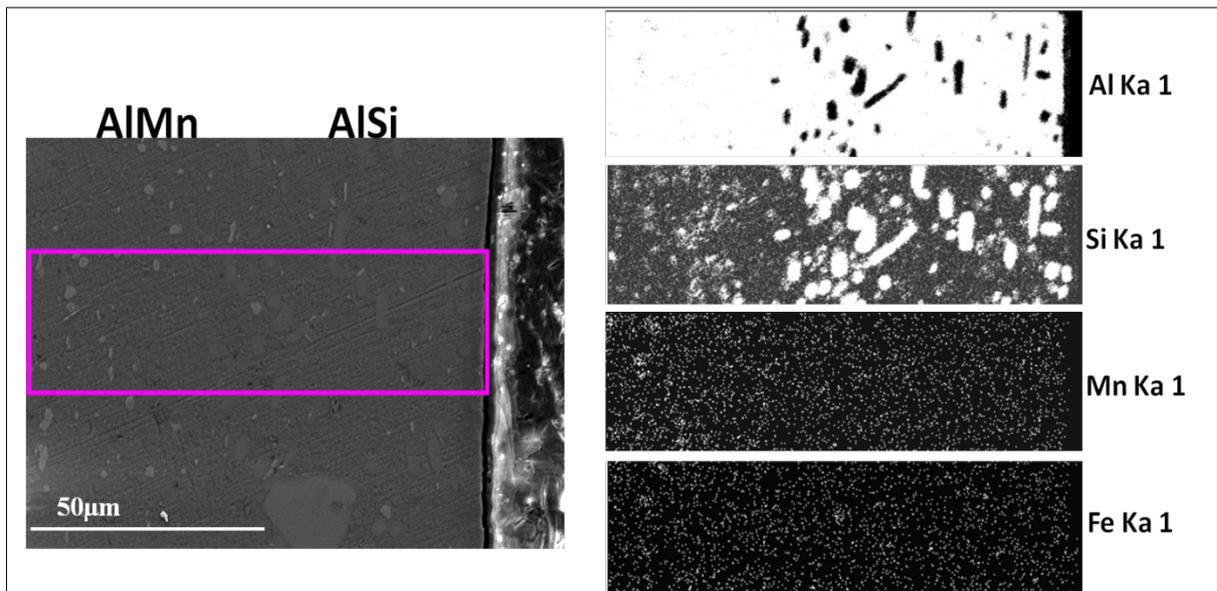


Figure II. 7. Cartographies EDX- Section transversale du matériau sandwich

La Figure II. 7 présente une cartographie EDX avec la répartition des éléments chimiques constituants réalisée à l’interface cœur/plaquette du matériau sandwich.

Le plus souvent, dans les matériaux sandwichs commerciaux Al-Si/Al-Mn/Al-Si, les particules intermétalliques trouvées sont: Si, α -Al(Fe,Mn)Si, respectivement $FeSiAl_5$ [MON 43], [MON 79], [SHA 04], [TIE 05].

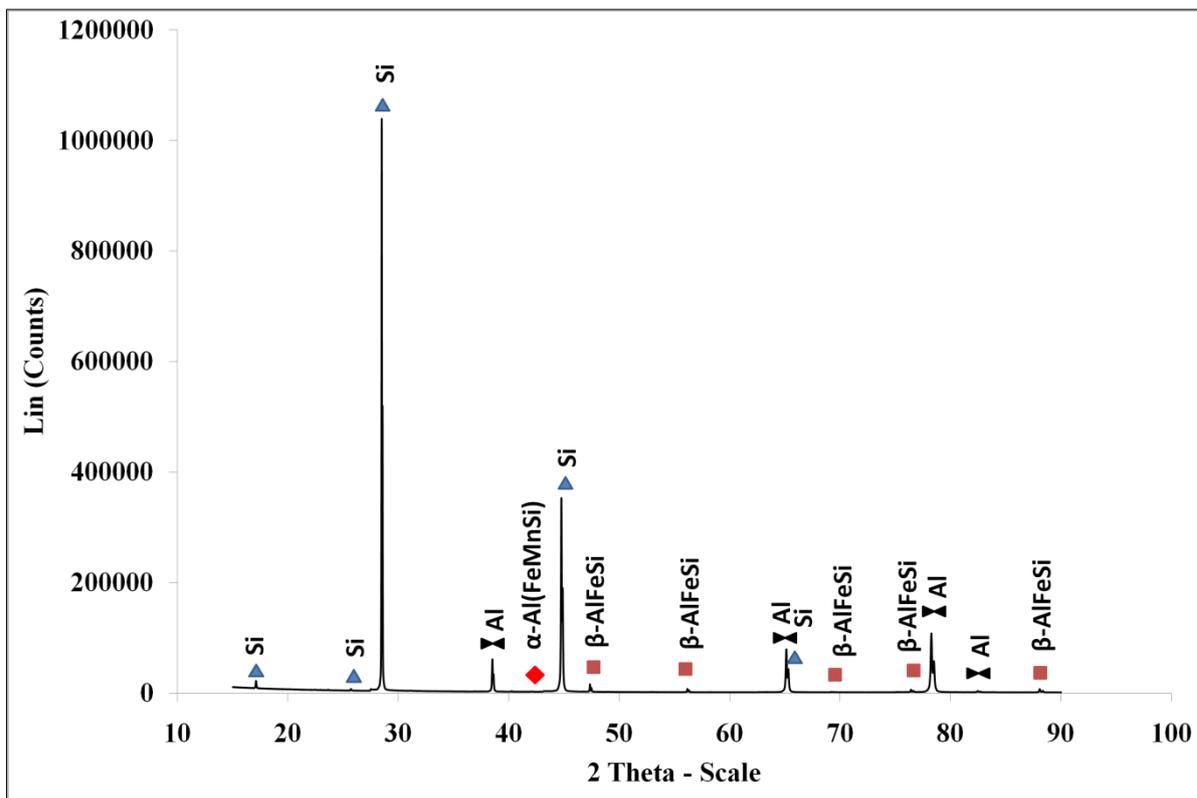


Figure II. 8. Diffractogramme de rayons X enregistré pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si.
Surface analysée – plaquette Al-Si

Par DRX à été analysée la surface de la plaquette, Al-Si et la présence des phases, comme Al, Si, β -AlFeSi et α -Al(Fe,Mn)Si, a pu être confirmée, Figure II. 8.

II.2. Solutions électrolytiques d'étude

Deux solutions d'électrolyte différentes ont été utilisées: un liquide de refroidissement commercial, Glaceol RX de type D et un liquide, dénommé par nous "solution verte", comme expliqué ci-après.

Le Glaceol RX de type D contient de l'éthylène glycol (min. 92%), un inhibiteur de corrosion: tolyltriazo 0,2-0,5%, d'autres inhibiteurs organiques et des additifs: 4,2-4,5%, un colorant: fluorescéine 40ppm, des agents à base de sels de cyanure: 60-70 ppm et de l'eau: max. 5%. Sa température de congélation varie en fonction de sa dilution dans l'eau (en % vol): -18°C à 30% Glaceol D, -25°C à 40% Glaceol D et -37°C à 50% Glaceol D; et sa température d'ébullition est 170°C (si non dilué). Pour cette étude on a choisi différentes concentrations volumiques de Glaceol D avec un ajout de 100 ppm NaCl.

La solution "verte" contient de l'éthylène glycol (30% vol.), 100 ppm NaCl et un extrait en poudre d>Allium Sativum (AS), comme inhibiteur vert. L'extrait de cette plante

provient de l'entreprise Ducros, France. Les grains ont des diamètres inférieurs à 300 μm . Dans le cadre de notre étude l'extrait est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 100 et 500 mg/L.

Pour la préparation de la solution "verte" on a suivi toujours les mêmes étapes:

- Préparation d'une solution initiale: eau permutée + extrait d'ail + 100 ppm NaCl et agitation pendant 1 heure;
- Double filtration de la solution initiale et introduction de l'éthylène glycol sous agitation pendant 3 heures.

II.3. Techniques d'analyse de surface utilisées

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique des matériaux étudiés. En effet, un matériau polyphasé pourra être sensible à la corrosion aux joints de grains, au couplage galvanique entre particules de natures différentes ou à la corrosion localisée (piqûres) s'amorçant sur des défauts ponctuels. Les techniques d'observation utilisées pour cette étude sont la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour identifier la nature des phases existantes dans la microstructure, des analyses par diffraction de rayons X sont réalisées.

La microscopie optique a permis d'une part de déterminer la microstructure et la texture granulaire des matériaux étudiés, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Pour visualiser la microstructure avec les particules les plus grossières, les échantillons ont été polis mécaniquement, avec des papiers abrasifs SiC de grade allant de 800 à 4000, puis à la pâte diamant de 3 et 1 μm sur drap. Le réactif utilisé pour cette attaque métallographique est constitué de 0,1 mL acide fluorhydrique et 200 mL d'eau permutée, selon [AST 99]; le temps d'immersion est fixé à 20 secondes. Les microscopes optiques utilisés dans cette étude sont un microscope Olympus et un microscope Hirox KH 7700.

La microscopie électronique à balayage, réalisée sur un Zeiss Supra 55 VP nous a permis de visualiser avec une plus haute résolution les particules grossières. Pour l'analyse des surfaces après les essais électrochimiques il a été utilisé également un MEB de type Philips XL 20. Le MEB Zeiss Supra 55 VP est couplé avec un **spectromètre à dispersion d'énergie**, EDS de type X-Max Oxford Instrument (caméra de 80 mm^2). Cela permet une caractérisation chimique précise des différentes phases présentes dans les matériaux étudiés et il est possible de réaliser une cartographie EDS relevant la répartition des divers éléments chimiques dans l'échantillon ou à l'intérieur d'une phase.

La diffraction aux rayons X (DRX) a été réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 Analytical X-Ray System. Les mesures sont faites entre 15 et 90° avec un détecteur linéaire LunxEye d'ouverture 3° pour une tension de 40 kV et un courant de 40 mA avec une anode en cuivre. Le logiciel Diffrac^{plus} EVA a permis le dépouillement des diffractogrammes en se basant sur les fiches ICDD (International Center for Diffraction Data).

II.4. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

II.4.1. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Le dispositif expérimental (Figure II. 9) utilisé pour les essais est composé de:

- a. Appareil EG&G Princeton Applied Research**, modèles 263 et 273. Ils fonctionnent soit en potentiostat et soit en galvanostat et ils sont pilotés par un micro-ordinateur qui permet l'acquisition et le traitement des données.
- b. Cellule électrochimique.** C'est une cellule double-enveloppe en verre qui a un volume de 150 cm³. La double-enveloppe permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

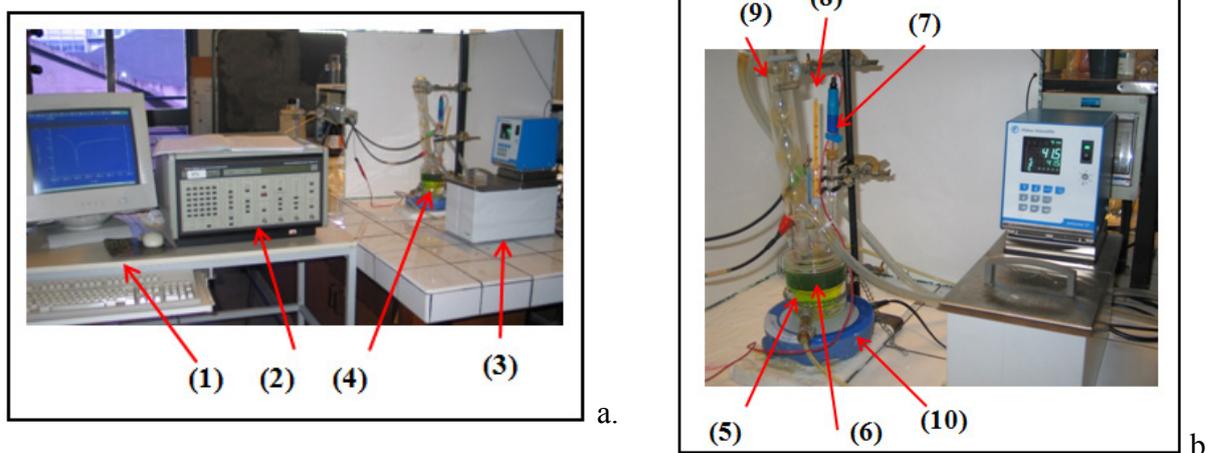


Figure II. 9. Le dispositif utilisé: a) Vue d'ensemble – (1) système d'acquisition, (2) potentiostat, (3) bain thermostaté, (4) cellule électrochimique à double enveloppe et b) Détail de la cellule électrochimique - (5) électrode du travail, (6) électrode de graphite, (7) électrode au calomel saturée, (8) thermomètre, (9) réfrigérant à reflux, (10) agitateur

Nous avons utilisé une cellule électrolytique classique à trois électrodes:

- une électrode de référence au calomel saturée, $E_{ECS/ESH} = + 0,245 \text{ V}$ (à la température de 25°C) [LAN 93], [KED 02];

- une contre électrode en graphite, de grande surface (plus grande que celle de l'électrode de travail);
- une électrode de travail, constituée d'une tôle d'Al-Mn ou Al-Si/Al-Mn/Al-Si, d'une surface de 1.5 cm x 2 cm, dont seule la surface délimitée par un vernis est utilisée.

Un réfrigérant à reflux a été utilisé lors des essais menés à des températures supérieures à 40°C. L'électrode de référence a alors été placée dans une allonge, voir Figure II. 9.

II.4.2. Préparation des échantillons

Les deux types de matériaux testés sont sous forme de tôles d'épaisseurs différentes: la tôle Al-Mn a une épaisseur de 0,3 mm et la tôle colaminée a une épaisseur de 0,55 mm (0,43 mm pour l'alliage Al-Mn et 0,06 mm pour chacune des plaquettes Al-Si). Pour les essais de corrosion on s'est intéressé juste à la surface de la plaquette.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement: décapage de la surface de l'électrode à l'aide de NaOH (5 minutes immersion dans une solution 40 g/L NaOH à la température ambiante). Pour les tests effectués avec la solution éthylène glycol + Allium Sativum l'électrode a été directement polie à la pâte diamant de 3 et 1 μm sur drap. Un fil de cuivre gainé est soudé afin de servir d'amenée de courant. L'étape suivante est de délimiter la surface réactionnelle (environ 1,8 cm²) à l'aide d'un vernis, voir Figure II. 10.

Les échantillons sont ensuite dégraissés en bain à ultra-sons (2 minutes) puis séchés à l'air chaud.

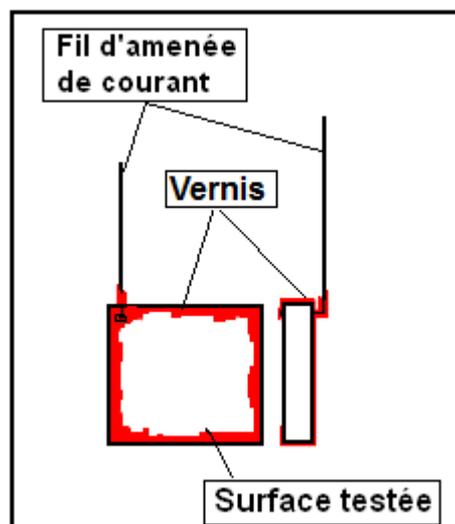


Figure II. 10. Schéma d'un échantillon préparé pour les tests électrochimiques.

Vue de face et de côté

II.4.3. Méthodes d'analyses électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par méthodes électrochimiques pseudo-stationnaires classiques (évolution du potentiel libre en fonction du temps, tracés voltampérométriques, mesure de l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) au cours du temps, voltammétrie cyclique).

II.4.3.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [AUD 84]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [KED 04]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [KED 02]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [MEN 03], [BOM 05b].

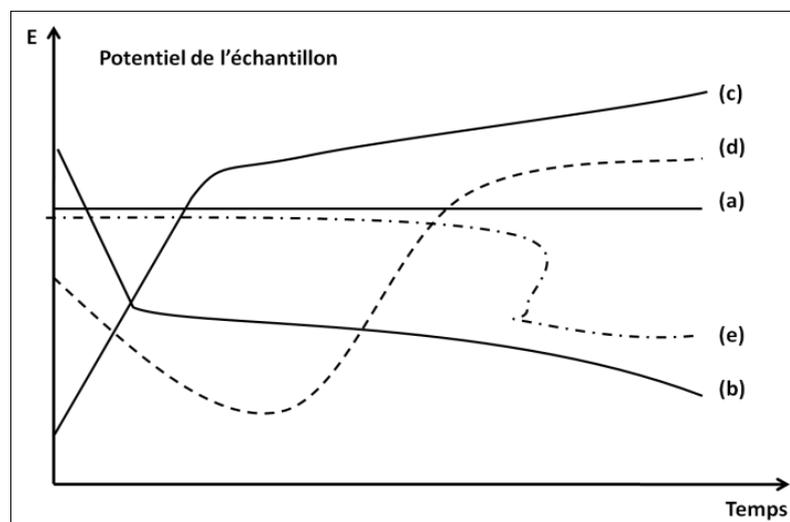


Figure II. 11. Suivi du potentiel-schéma [MIL 10]

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (Figure II. 11) où:

- a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;

- c) le potentiel croît, le matériau se passivise, il s'anoblit;
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [KED 02].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [PEC 06]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.4.3.2. Tracés des courbes de polarisation

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur... En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [BOM 05b]. L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire ($i=f(E)$) ou logarithmiques $\log i=f(E)$ [KED 02].

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en mm/an) [ASS 02]. La détermination de V_{corr} n'a de sens que dans les cas de corrosion uniforme ou de corrosion galvanique si, dans ce dernier cas, il est possible de mesurer ou d'estimer les surfaces anodiques.

La courbe obtenue permet aussi de mettre en évidence la sensibilité du métal à la corrosion localisée. L'apparition de piqûres sur l'échantillon se traduit, lors du tracé à potentiel croissant, par une brutale augmentation de courant. La possibilité de repassivation spontanée est décelée à potentiel décroissant (tracé "retour").

La valeur de I_{corr} a été pour la première fois déterminée dans les publications originales de Stern et al. [STE 57], qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et au courant d'échange correspond le

courant de corrosion. Aux difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte. La 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation, la 2^{ème} une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique de relation élémentaire $I=f(E)$: la loi de Tafel [KED 04].

La première méthode de Stern

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) [KED 04]. Les processus cathodiques sont plus souvent de type tafélien que les processus anodiques [KED 02]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la Figure II. 12.

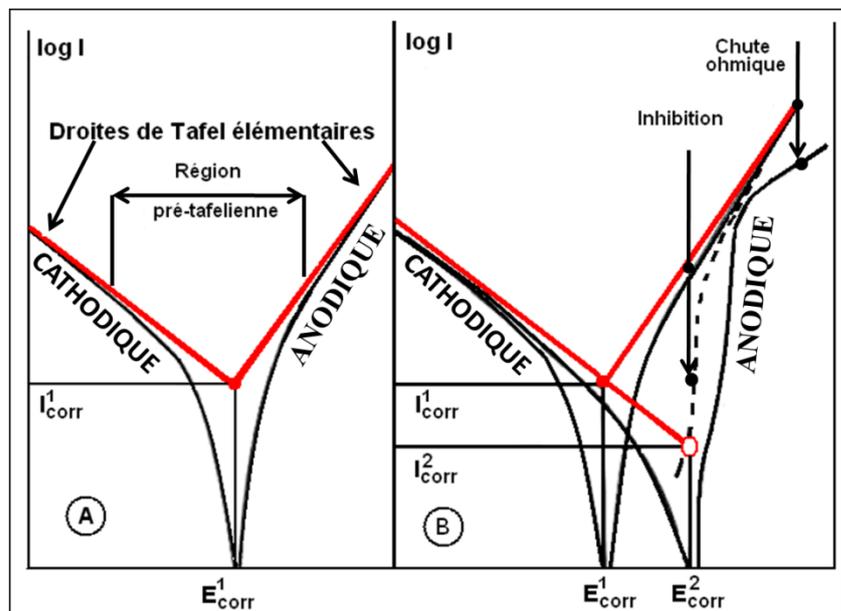


Figure II. 12. Première méthode de Stern:

- A. détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $\log I=f(E)$;
- B. lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la région pré-tafélienne, ou par la chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à E_{corr} donne I_{corr} [KED 02].

L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel sur la courbe $\log I=f(E)$ aboutit au point (I_{corr}, E_{corr}) [STE 57]. A partir de l'expression de Stern et Geary et avec les coefficients β_a et β_c déterminés à partir du graphe, il est possible de calculer i_{corr} . La compilation des données de la littérature montre qu'il est exceptionnel de trouver et

souvent arbitraire de choisir des portions linéaires sur les courbes $\log I=f(E)$ et que l'approximation de I_{corr} est assez médiocre.

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 ou la formation de films superficiels et plus généralement toute complication cinétique compromettant l'extrapolation, sont des facteurs qui rendent plus difficile la mise en œuvre de cette première méthode [DIN 05].

Les différentes courbes qui seront présentées dans la suite de ce mémoire ont été effectuées dans un domaine du potentiel - 250 à + 900 mV par rapport au potentiel d'abandon, à une vitesse de balayage de 10 mV/min après deux heures d'immersion en solution.

II.4.3.3. Evolution de la résistance de polarisation (R_p)

La seconde méthode de Stern

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette seconde méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou du côté cathodique de E_{corr} [KED 02]. La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance [VAR 99], Figure II. 13.

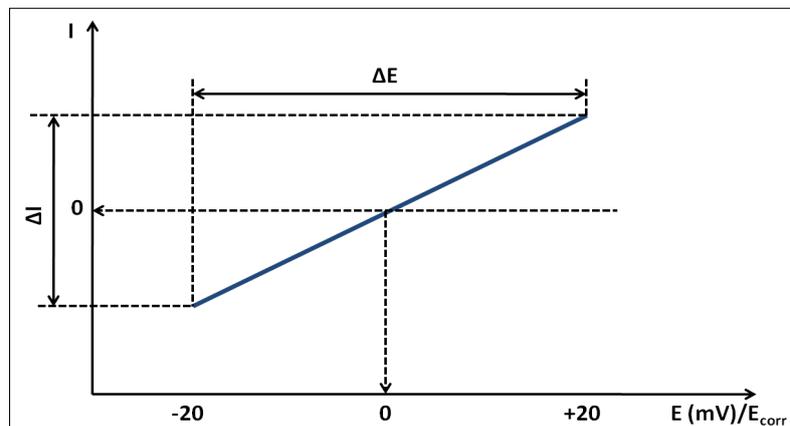


Figure II. 13. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [MIL 10]

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (\Omega \cdot cm^2) \quad (II.1)$$

Où β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (\text{II.2})$$

Où T - température [K], R - constante des gaz parfaits, 8,314 J/mol.K, α - coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$), 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 [KED 02].

Cette méthode est peu destructive et elle permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait d'une part de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part, parce que son application est limitée principalement au mécanisme d'activation [MAN 85]. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est petit: une faible R_p correspond donc à une forte vitesse de corrosion et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes.

II.4.3.4. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou cyclique voltampérométrie) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. C'est une technique plus qualitative que quantitative.

Pour un métal à l'état passif, l'enregistrement de la courbe de polarisation en mode cyclique permet l'observation des éventuelles apparitions ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) et la détermination de deux grandeurs caractéristiques du couple métal/milieu: le potentiel de germination de piqûre E_{gp} (correspondant à la rupture de la couche passive) et le potentiel de repassivation E_{rp} . Plus E_{gp} est éloigné de E_{corr} , meilleure est la résistance à la piqûration. Plus E_{rp} est proche de E_{gp} , moins grave est l'amorçage d'une piqûre, qui peut se repasser naturellement. Le cas où E_{rp} est plus faible que E_{corr} correspond à une impossibilité de repassivation, (Figure II. 14) [KED 02].

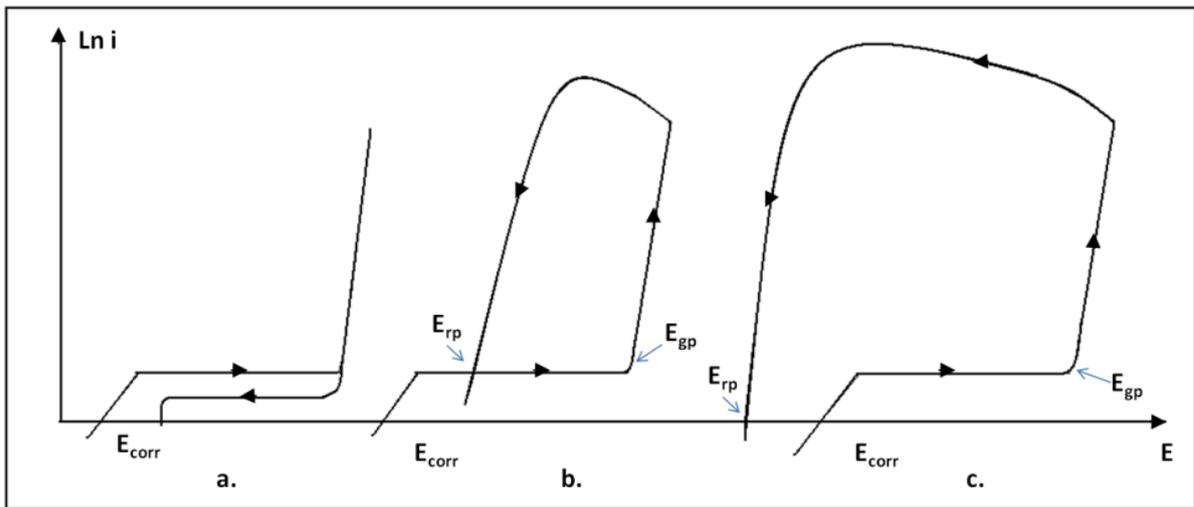


Figure II. 14. Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp} > E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp} < E_{corr}$) [MIL 10]

Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. La détermination de ces grandeurs nécessite de prendre les précautions suivantes:

- vitesse de balayage en tension faible (typiquement de l'ordre de 20 mV/min)
- inversion du balayage en potentiel effectuée avant que la densité de courant de piqure ne soit trop importante (inférieure par exemple à 0,1 mA/cm²) [KED 02], [LAN 93].

Chapitre III. Résultats expérimentaux relatifs de la tenue en corrosion des matériaux en milieu Glaceol D

L'étude a été faite en premier à température ambiante (notée 25°C dans ce mémoire). Le paragraphe III.1. en rend compte.

Les résultats de l'influence de la température, d'une part en statique et d'autre part en cyclage thermique, sont regroupés dans le paragraphe III.2.

Des conclusions intermédiaires terminent le chapitre (§ III.3).

III.1. Caractérisation de la tenue en corrosion à la température ambiante

Afin de comprendre le comportement électrochimique de ces matériaux dans le liquide de refroidissement Glaceol D, on a d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps puis, pour compléter et valider ces premiers résultats, des mesures de polarisation et résistance de polarisation ont été réalisées.

III.1.1. Influence de la concentration de Glaceol D - Nature de l'inhibiteur

III.1.1.1. Comportement électrochimique de l'alliage Al-Mn

III.1.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de Glaceol D

La Figure III. 1 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps (2 h d'immersion) de l'alliage Al-Mn, à la température ambiante pour différentes concentrations de Glaceol D (de 0 à 60% vol.) + 100 ppm NaCl. La solution à 0% est le "blanc" (30% vol. éthylène glycol et sans inhibiteur) pour comparaison.

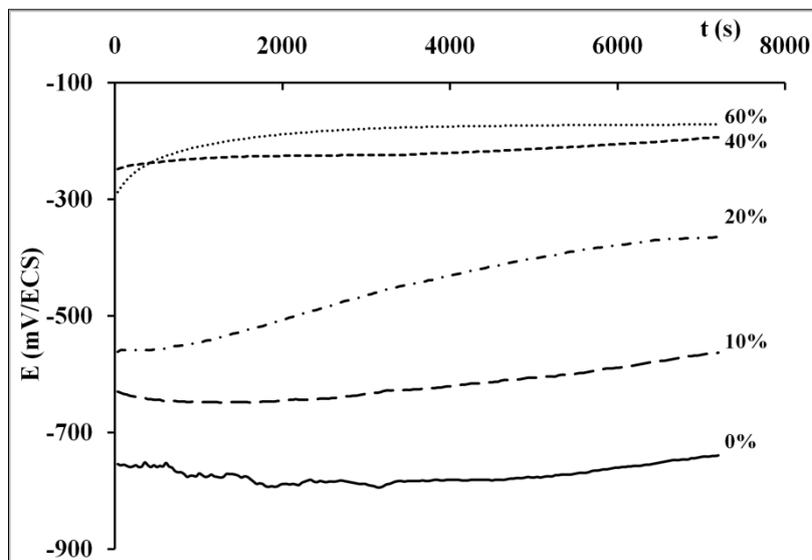


Figure III. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques

En absence de Glaceol D ("blanc"), on observe que la stabilisation du potentiel libre de l'alliage Al-Mn est atteinte après une heure d'immersion. L'évolution du potentiel naturel présente des variations qui caractérisent la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion (oxydes d'Al, Mn et/ou Si). D'autre part pour la même période d'immersion dans le milieu Glaceol D, on peut observer un anoblissement du potentiel, ce qui signifie que sur la surface métallique se forme une couche protectrice (probablement Al_2O_3 + tolytriazole).

Les valeurs du potentiel libre stabilisées de l'alliage Al-Mn en fonction de la concentration de Glaceol D à la température ambiante, après 2h d'immersion (quand le potentiel arrive à une stabilisation), sont présentées dans la Figure III. 2.

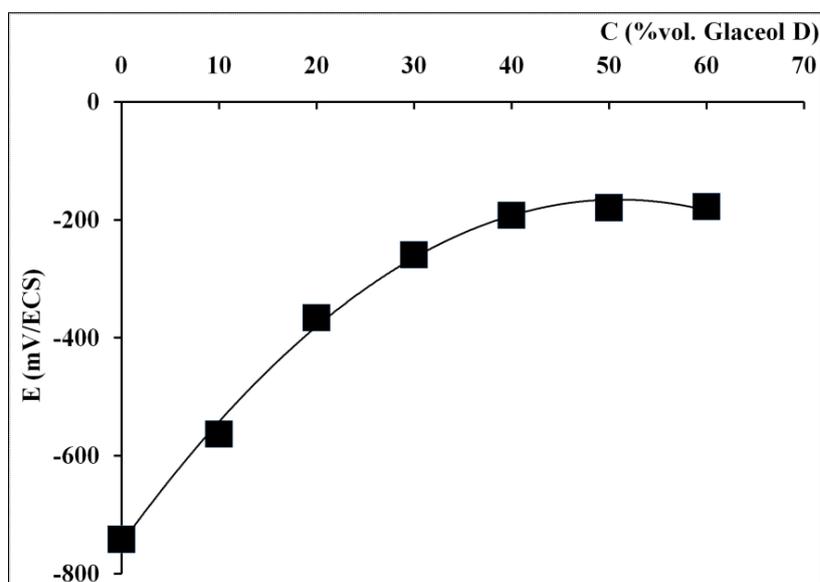


Figure III. 2. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de Glaceol D (+100 ppm NaCl) pour Al-Mn après 2h d'immersion

Pour des concentrations plus importantes de Glaceol D, donc également de la teneur en inhibiteur, l'anoblissement du potentiel libre est de plus en plus important (de -742 à -192 mV/ECS). Lorsqu'à la solution testée est ajoutée plus de 40% vol. Glaceol D, la valeur du potentiel libre reste constante (environ -200 mV/ECS). Cette valeur pourra être considérée optimale pour la protection à la température ambiante.

III.1.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de Glaceol D

En général, les réactions anodique et cathodique d'un alliage d'aluminium dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation de l'aluminium et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu:

- Réaction cathodique:



- Réaction anodique:



La réaction globale est alors:



L'oxygène dissous diffuse vers la surface de l'aluminium où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former les hydroxydes d'aluminium.

Zhang et al. considèrent en milieu éthylène glycol des réactions anodique et cathodique faisant intervenir ce dernier et qui s'ajoutent aux précédentes [ZHA 08].

Pour estimer l'effet de l'inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques, des mesures de polarisation ont été menées dans le domaine de potentiel de - 250 mV à + 900 mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 10 mV/min.

La Figure III. 3 montre les courbes de polarisation pour l'alliage Al-Mn dans la solution électrolytique avec et sans Glaceol D après 2h d'immersion.

Pour la solution éthylène glycol + 100 ppm NaCl et sans inhibiteur de corrosion, la branche cathodique de la courbe de polarisation montre un plateau de diffusion du courant cathodique à $E < -825$ mV. L'ajout de Glaceol D dans la solution électrolytique ne conduit pas à une diminution du courant cathodique, ce qui signifie que le processus cathodique est représenté par le processus de diffusion de l'oxygène.

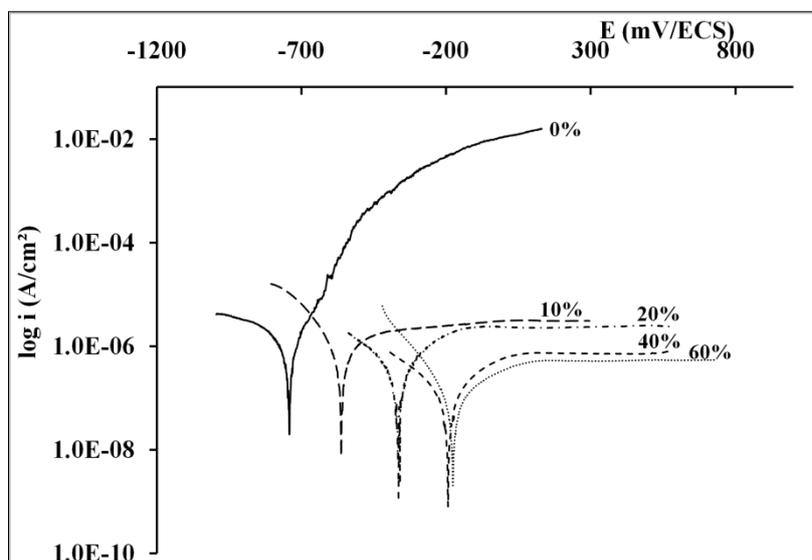


Figure III. 3. Tracés potentiodynamiques pour l'alliage Al-Mn à température ambiante en milieu Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion)

On peut remarquer que l'ajout des différentes concentrations de Glaceol D déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion anodiques. Il peut être également observé un changement de l'allure des courbes; il apparaît un grand domaine de passivation anodique.

Le Tableau III. 1 présente les paramètres électrochimiques de l'alliage Al-Mn déterminés à partir des courbes de polarisation.

Les pouvoirs protecteurs de l'inhibiteur ont été calculés à partir de la relation I.4 définie au chapitre I. Les densités de courant i_{corr} et i_{corr}^{inh} ont été déterminées par intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion, conformément au paragraphe II.4.3.2.

Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques

C (% vol.)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	EI* (%)	θ^{**}
0	-742	1,91	110	170	-	-
10	-563	0,81	370	150	54	0,5377
20	-366	0,35	230	275	79	0,7897
30	-259	0,21	300	110	88	0,8823
40	-192	0,11	195	200	94	0,9383
50	-179	0,09	185	150	95	0,9457
60	-177	0,08	230	110	96	0,9607

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

Le paramètre θ , qui représente le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices, a été déterminé comme indiqué dans le chapitre I, par la formule I.5. Bien évidemment θ augmente avec l'augmentation de la concentration de Glaceol D, donc celle de l'inhibiteur contenue dans la formulation de ce liquide de refroidissement, le tolytriazole.

Une inspection de ce tableau montre que le tolytriazole agit comme un inhibiteur de corrosion anodique. Une valeur plus réaliste de l'intensité des courants de corrosion serait donnée par la position des paliers passifs, ce qui augmenterait leurs valeurs, mais sans modifier nettement l'évolution en fonction du taux d'inhibiteur introduit.

Afin de confirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur tolytriazole 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, nous avons essayé de corrélérer les résultats expérimentaux avec les tracés des isothermes d'adsorption.

En effet, E.L. Din évoque que dans le cas de l'aluminium et ses alliages, le tolytriazole suit l'isotherme de Langmuir [DIN 05]. Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule entité chimique. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

Avec ces hypothèses, et pour une température donnée (température ambiante) on peut tracer la courbe C/θ en fonction de la concentration volumique, C de Glaceol D, Figure III. 4. Ce tracé donne une droite jusqu'à 10% vol., indiquant que l'adsorption de tolytriazole à la surface de l'alliage Al-Mn suit l'isotherme de Langmuir. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface métallique étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface car le nombre de couches adsorbées ne peut pas croître librement. Pour des faibles concentrations (< 10% vol. Glaceol D) l'isotherme de Langmuir indique que le film formé sur la surface métallique dans ces conditions est soit moins stable, soit moins couvrant.

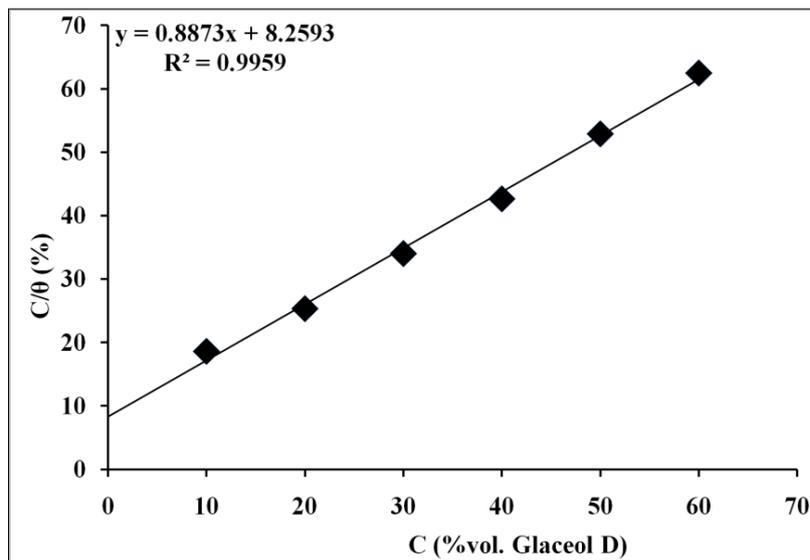


Figure III. 4. Isotherme de Langmuir pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D

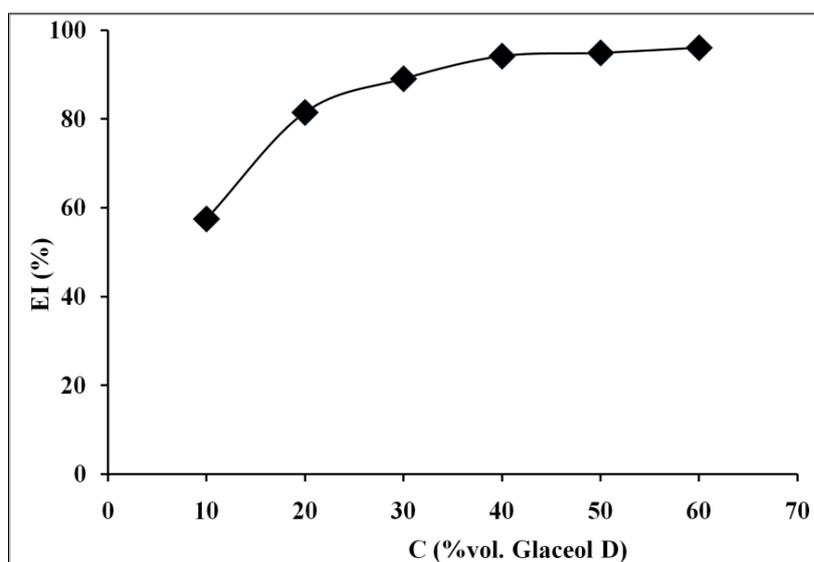


Figure III. 5. Efficacité de l'inhibiteur tolytriazole pour l'alliage Al-Mn à température ambiante

Le pouvoir protecteur atteint 54% pour une concentration de 10% vol. Glaceol D et plus de 95% pour une concentration de 60% vol. Glaceol D, voir Figure III. 5.

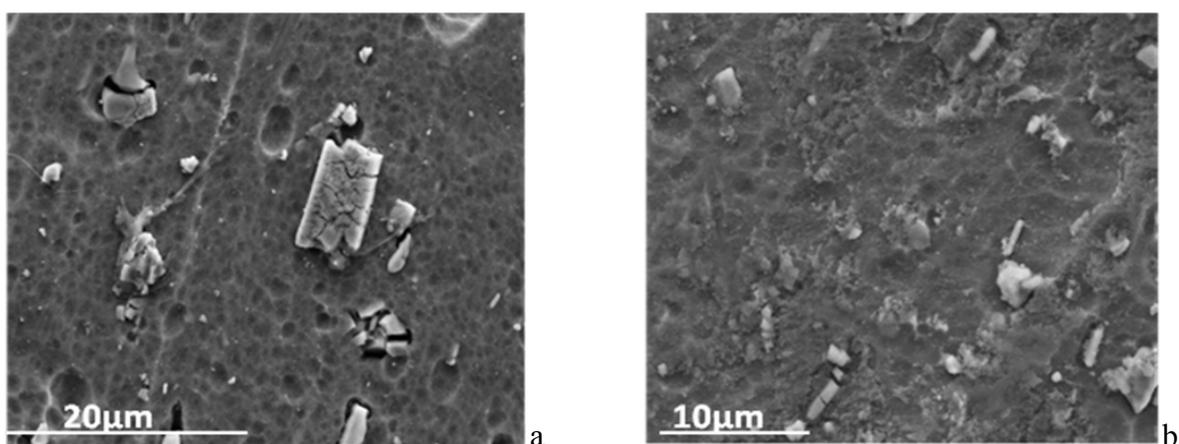


Figure III. 6. Images MEB pour Al-Mn après les essais potentiodynamiques dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à deux concentrations volumiques: a. 0% et b. 40% vol.

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer les surfaces métalliques après les essais potentiodynamiques, Figure III. 6. On a pu constater qu'en présence de plus de 40% vol. Glaceol D, la surface de l'échantillon est totalement couverte par une couche uniforme dans laquelle on peut distinguer la présence des particules intermétalliques.

Les résultats électrochimiques et les observations MEB obtenus pour la concentration de 40% vol. Glaceol D conduisent à la conclusion que cet ajout pourrait être optimal pour la température ambiante.

III.1.1.1.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pour différentes concentrations de Glaceol D

Pour confirmer les résultats obtenus par les mesures potentiodynamiques, on a réalisé des mesures de résistance de polarisation en fonction du temps, qui sont présentées Figure III. 7.

On peut observer que, lorsque l'on augmente la concentration de Glaceol D (de 30 à 40% vol.), l'alliage Al-Mn présente aussi une augmentation de la résistance de polarisation correspondant à une diminution de la vitesse de corrosion, et cette diminution est plus importante si le temps d'immersion augmente. Les densités de courant de corrosion décroissent et les potentiels de corrosion augmentent avec l'augmentation de la concentration de Glaceol D mais aussi avec celle du temps d'immersion.

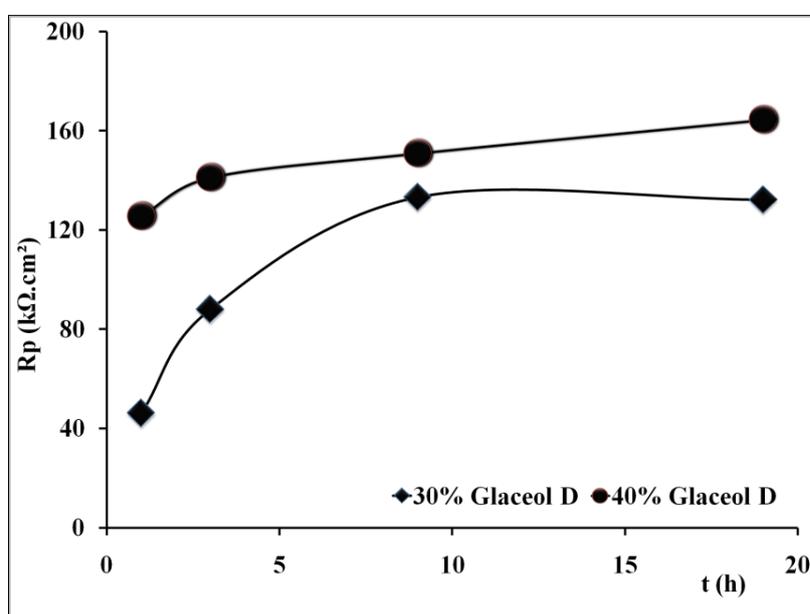


Figure III. 7. Influence de la concentration volumique de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) sur l'évolution de la résistance de polarisation pour Al-Mn à la température ambiante

Les valeurs élevées de la résistance de polarisation confirment l'efficacité de l'inhibiteur contenu dans la formulation du Glaceol D sur l'alliage Al-Mn.

III.1.1.2. Comportement électrochimique du matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si

III.1.1.2.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations de Glaceol D

Les essais électrochimiques ont été réalisés sur une des deux faces en alliage Al-Si. L'évolution du potentiel libre en fonction de la période d'immersion, à la température ambiante,

du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si, pour différentes concentrations de Glaceol D (de 0 à 60% vol.) avec 100 ppm NaCl est présentée Figure III. 8.

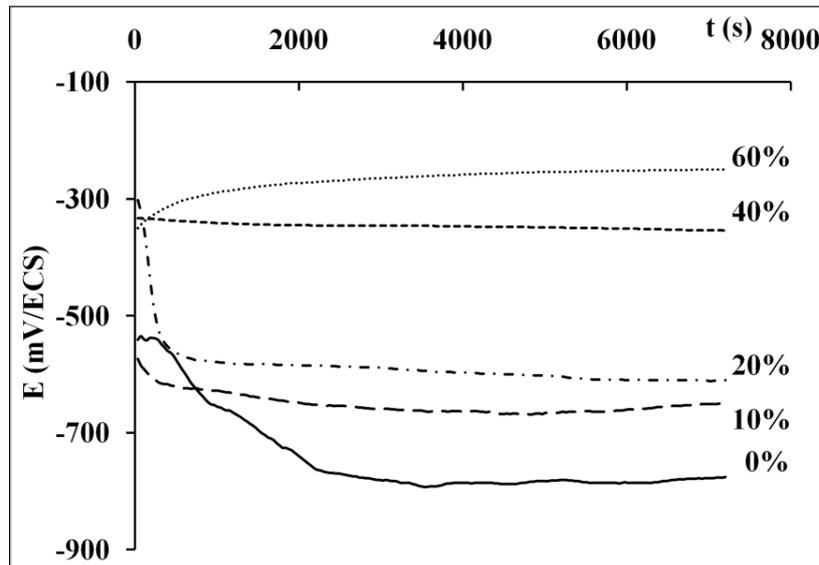


Figure III. 8. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D à différentes concentrations volumiques + 100 ppm NaCl

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise, comme précédemment, la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. La stabilisation à une valeur de -780 mV/ECS du potentiel libre est atteinte après une heure d'immersion.

On peut observer une augmentation du potentiel libre avec l'augmentation de la concentration de Glaceol D; cet anoblissement indique la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'échantillon. Pour la concentration de 20% vol. Glaceol D, on observe une chute du potentiel très forte dans les premières minutes d'immersion, ce qui peut présager une attaque de la surface, après le potentiel reste constant, indiquant une stabilité de l'interface surface métallique/Glaceol D.

Il est à noter les valeurs des potentiels libres similaires obtenues pour l'alliage Al-Mn et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si en absence de Glaceol D. Mais, en présence de Glaceol D il y a des différences de potentiel d'abandon entre eux (-177 mV pour Al-Mn contre -250 mV pour le matériau sandwich).

La Figure III. 9 présente l'évolution du potentiel naturel du matériau sandwich en fonction de la concentration de Glaceol D (après 2h d'immersion, quand le potentiel arrive à une stabilisation). Lorsque dans la solution électrolytique est ajoutée une quantité de Glaceol D plus importante, on note un anoblissement du potentiel libre.

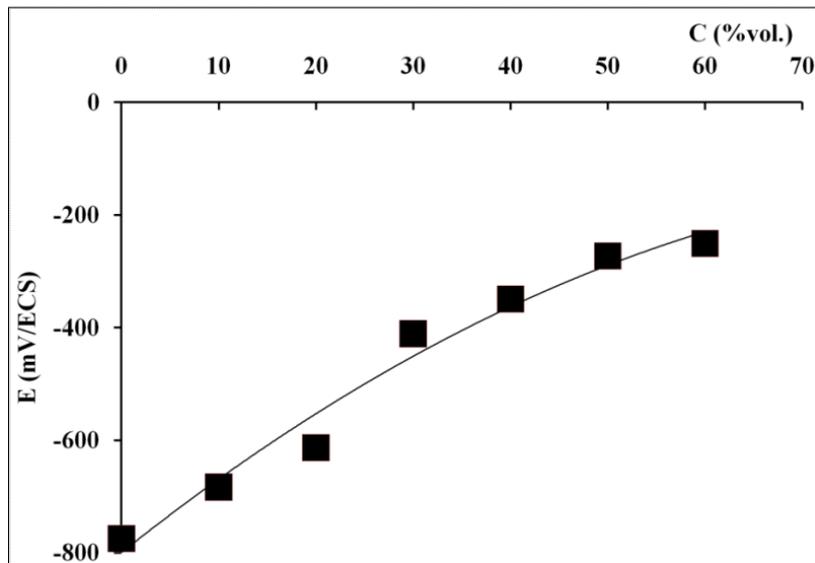


Figure III. 9. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si après 2h d'immersion à la température ambiante

Comme pour l'alliage Al-Mn, on a pu observer que, au moment où on ajoute des quantités plus importantes de Glaceol D, l'anoblissement du potentiel n'est plus marquant, sa valeur reste pratiquement constante.

III.1.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de Glaceol D

Ayant le même objectif, à savoir l'effet de l'inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques pour le matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si, on a tracé les courbes de polarisation dans les mêmes conditions que pour l'alliage Al-Mn (paragraphe III.1.1.2).

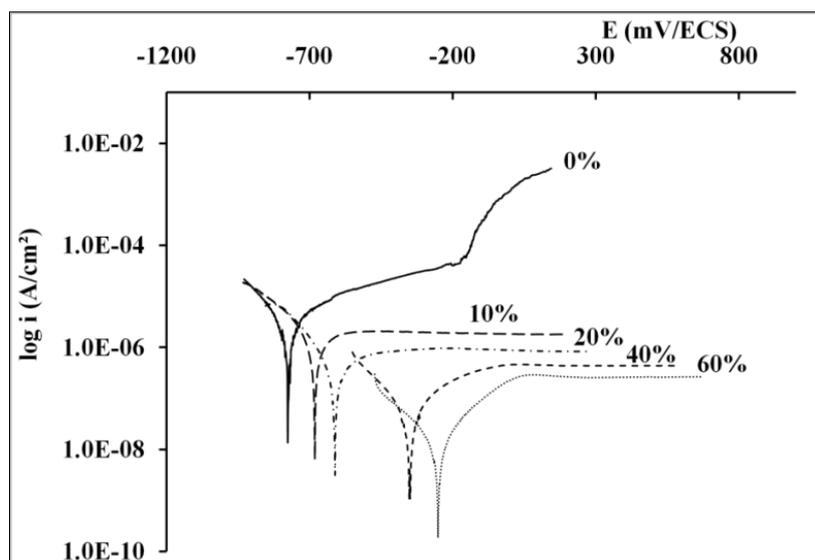


Figure III. 10. Tracés potentiodynamiques pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques à la température ambiante (après 2h d'immersion)

La Figure III. 10 montre les tracés potentiodynamiques obtenus dans la solution électrolytique (+100 ppm NaCl) avec et sans Glaceol D (différentes concentrations volumiques).

Pour la solution éthylène glycol + 100 ppm NaCl, donc sans inhibiteur de corrosion, la branche anodique de la courbe de polarisation présente un pseudo plateau de "passivation" suivi par une forte augmentation des densités de courants anodiques, qui prédit une attaque par piqûres de la surface. Le processus de diffusion de l'oxygène régit le processus cathodique.

L'ajout d'inhibiteur en solution induit un déplacement du potentiel de corrosion vers de valeurs plus nobles et une diminution importante du courant partiel anodique. Comme auparavant dans le cas d'alliage Al-Mn, on observe des grands domaines de passivation anodique pour toutes les concentrations du Glaceol D.

Tous les paramètres électrochimiques ont été déterminés, comme auparavant pour l'alliage Al-Mn, à partir des courbes de polarisation, et regroupés dans le Tableau III. 2.

Les densités de courant de corrosion ont diminué avec l'ajout de Glaceol D (de 2,7 à 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). On a pu observer que l'inhibiteur tolytriazole agit sur la réaction anodique. Ce qui signifie que pour ce système (Al-Si/Al-Mn/Al-Si – Glaceol D), le tolytriazole est un inhibiteur anodique.

Tableau III. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques

Conc. (% vol.)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	EI^* (%)	θ^{**}
0	-775	2,7	255	155	-	-
10	-683	0,80	220	110	70	0,7043
20	-613	0,28	240	120	90	0,8971
30	-410	0,06	185	185	98	0,9790
40	-349	0,04	175	130	98,58	0,9858
50	-273	0,02	140	140	99,28	0,9928
60	-250	0,01	145	170	99,59	0,9959

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

Le pouvoir protecteur atteint 70% pour une concentration de 10% vol. Glaceol D et plus de 90% pour des concentrations supérieures à 20% vol. Glaceol D, Figure III. 11. Il est intéressant d'observer que pour l'alliage Al-Mn aux mêmes concentrations de Glaceol D (10% vol.) cette efficacité est de 53% et de 79% pour 20% vol. Glaceol D.

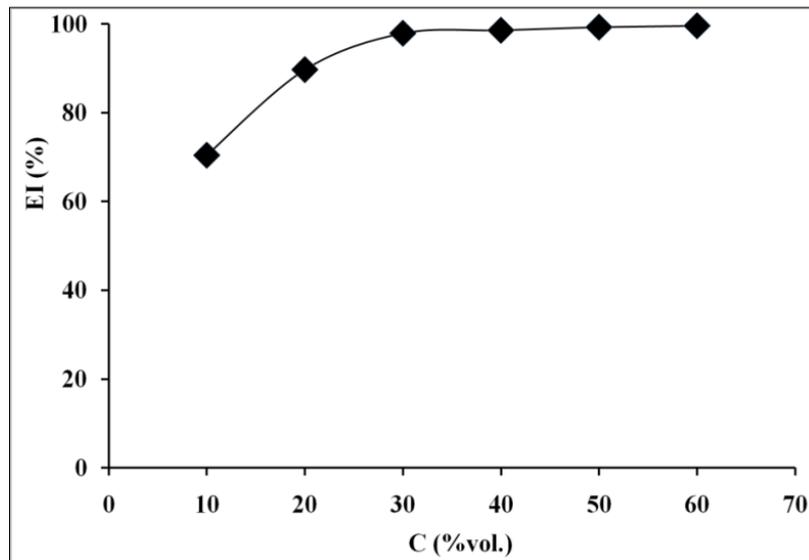


Figure III. 11. Efficacité de l'inhibiteur tolytriazole contenu dans Glaceol D sur Al-Si/Al-Mn/Al-Si

L'observation du Tableau III. 3 révèle que le taux de recouvrement θ , augmente avec l'augmentation de la concentration en Glaceol D. La Figure III. 12 donne le tracé C/θ en fonction de la concentration volumique, C de Glaceol D. Cela donne une ligne droite indiquant que l'adsorption de tolytriazole à la surface du Al-Si/Al-Mn/Al-Si suit l'isotherme de Langmuir, comme auparavant, dans le cas d'alliage Al-Mn.

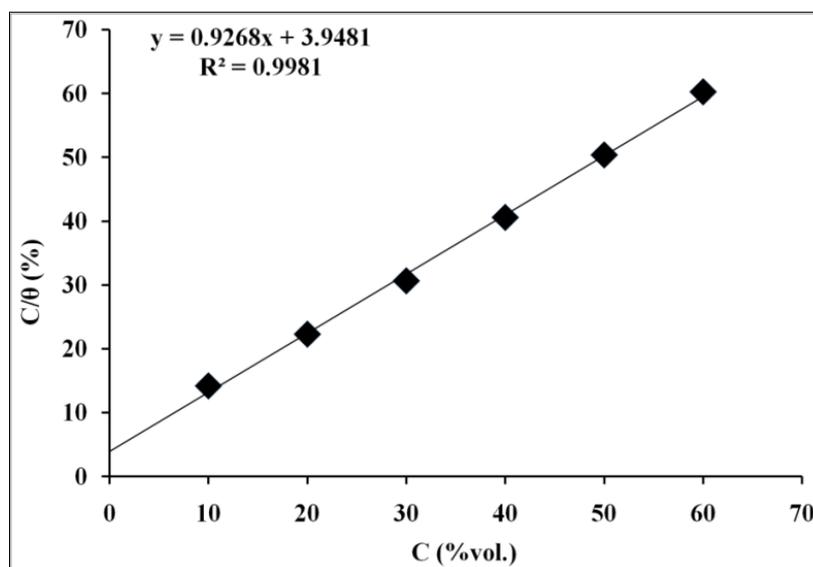


Figure III. 12. Isotherme de Langmuir pour le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D à la température ambiante

De ce résultat, on peut conclure qu'il pourra avoir lieu une adsorption physique de ces molécules à la surface métallique et qu'il n'y a pas d'interaction entre elles (molécules).

III.1.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pour différentes concentrations de Glaceol D

Afin de compléter et de confirmer les résultats obtenus par les essais de polarisation, des mesures de résistance de polarisation en fonction de temps ont été réalisées. La Figure III. 13 présente les évolutions de la R_p pour les concentrations de 30 et 40% vol. Glaceol D pour le matériau sandwich à la température ambiante.

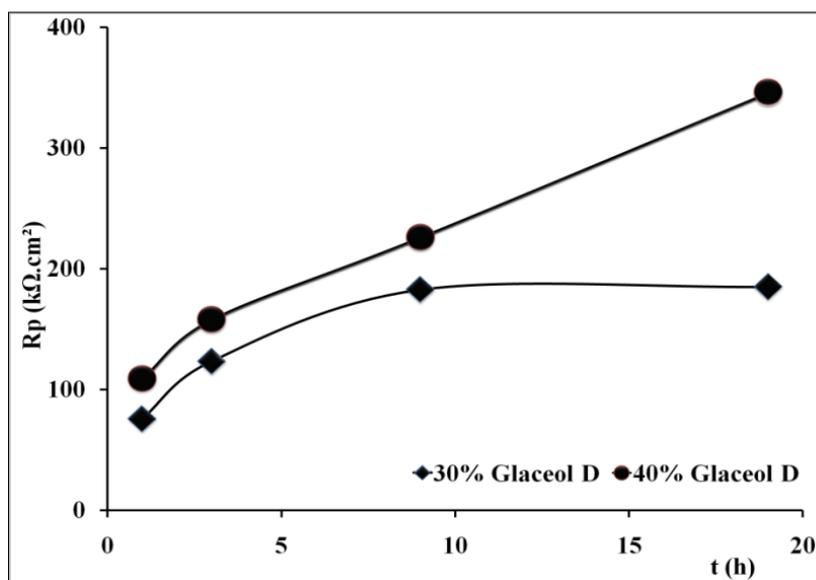


Figure III. 13. Influence de la concentration volumique de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) sur l'évolution de la résistance de polarisation pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si à la température ambiante

On constate que la vitesse de corrosion pour le matériau sandwich diminue avec l'augmentation de la concentration de Glaceol D et avec le temps d'immersion.

Pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si, avec 30% et 40% vol. Glaceol D, la résistance de polarisation après 19h d'immersion est supérieure à celle obtenue pour l'alliage Al-Mn, par exemple pour 40% vol., R_p est de 346 $k\Omega \cdot cm^2$ pour le matériau sandwich et de 165 $k\Omega \cdot cm^2$ pour l'alliage Al-Mn. Ce qui signifie une vitesse de corrosion inférieure pour le matériau sandwich.

Cela montre encore une fois l'effet favorable de l'inhibiteur tolytriazole pour le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si comme dans le cas d'alliage Al-Mn.

III.1.1.3. Bilan

L'inhibiteur tolytriazole contenu dans le liquide de refroidissement Glaceol D est un inhibiteur anodique. L'adsorption de tolytriazole suit l'isotherme de Langmuir, la couche étant

de type monomoléculaire et la surface métallique étant saturée lors du remplissage de la monocouche.

Les quantités importantes de Glaceol D déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus électropositives et conduisent aussi à une diminution des densités de courant anodiques. On remarque aussi un changement d'allure des courbes, avec la présence des paliers de passivation anodique.

Le film formé dépend du taux d'inhibiteur introduit. En effet, après une période de 2h d'immersion, le Glaceol D présente une efficacité satisfaisante pour des concentrations plus importantes, mais 10% (pour Al-Mn juste 53% et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si 70%) seront insuffisants pour protéger les matériaux.

A partir de la présence d'une couche sur les surfaces analysées et les résultats électrochimiques obtenus, on peut conclure que la concentration de 40% vol. Glaceol D pourrait être optimale pour la température ambiante.

Le matériau sandwich présente des valeurs supérieures de la R_p par rapport à l'Al-Mn.

La vitesse de corrosion diminue avec le temps d'immersion et aussi avec la concentration de Glaceol D, montrant l'effet favorable de l'inhibiteur tolytriazole.

III.1.2. Influence de la concentration de NaCl sur le comportement électrochimique des matériaux

La résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans une solution aqueuse est due à la formation rapide d'un film d'oxydes [FRA 98]. Bockris et Minesvki ont examiné le mécanisme de passivation de l'aluminium et de ses alliages [BOC 93]. 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 cristallisée. Alors que certains anions sont nécessaires pour la formation des films des oxydes anodiques, d'autres sont agressifs.

La corrosion des alliages d'aluminium se manifeste par la formation de piqûres, qui est associée à la présence d'ions halogénures, comme Cl^- (voir § I.3.1), ce dernier étant fréquemment utilisé dans les liquides de refroidissement [BAU 90], [DeM 78].

Il arrive, lorsque l'on change le liquide de refroidissement d'une voiture, surtout pour un particulier, que l'on ne réfléchisse pas et qu'on introduise parfois de l'eau du robinet à la place d'eau permutée ou distillée. C'est pour cela qu'on a essayé de simuler l'effet de ce type d'eau en ajoutant diverses quantités de NaCl, dans la solution électrolytique.

III.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de NaCl

Dans la Figure III. 14 sont présentées les évolutions du potentiel naturel en fonction de la quantité de NaCl introduite dans la solution d'électrolyte pour les deux matériaux étudiés. Les valeurs des potentiels d'abandon sont celles mesurées après une immersion de 2h (à stabilisation) dans les solutions ayant une concentration de 30% vol. Glaceol D, avec et sans ajout de NaCl.

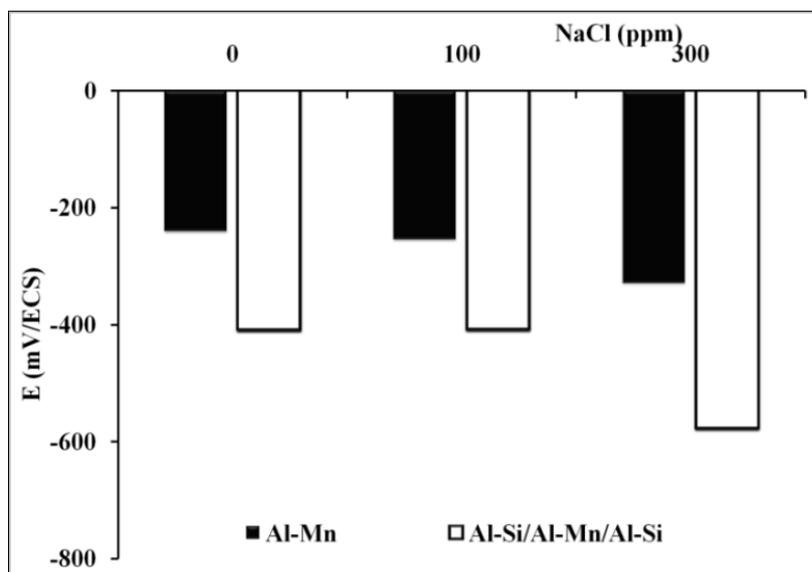


Figure III. 14. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à la température ambiante pour les deux matériaux étudiés dans Glaceol D (30% vol.) + différentes quantités de NaCl

Le potentiel est relativement stable si on ajoute 100 ppm NaCl, mais au moment où on introduit une quantité plus importante de NaCl, le potentiel se déplace vers des valeurs moins nobles, indiquant une attaque de la surface métallique. Les deux matériaux présentent le même comportement électrochimique dans cette solution, 30% vol. Glaceol D. Il est à noter que le potentiel libre de l'alliage est plus noble que celui du matériau sandwich.

Il ne nous est pas apparu nécessaire de les représenter par une figure, mais pour une concentration de 40% vol. Glaceol D on a observé la même tendance, avec la diminution des potentiels. Ce qui signifie que les surfaces peuvent souffrir une attaque même si la quantité de Glaceol D est plus importante.

III.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de NaCl

Après une période d'immersion de 2h dans 30% vol. Glaceol D avec ou sans NaCl à la température ambiante on a enregistré les courbes de polarisation, Figure III. 15.

En absence ou en présence de NaCl la branche anodique présente un grand palier de passivation, et on a pu noter, pour Al-Mn, que l'ajout de 300 ppm de NaCl dans la solution

Glaceol D se traduit par une légère instabilité du courant, ce qui est assez peu visible sur le tracé. Ceci peut faire penser à une tendance à la piqûration avec possibilité de repassivation, comme en témoigne la continuité du palier.

Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles et une augmentation de la densité du courant de corrosion d'un facteur 10 ont été également notés.

Mais les valeurs des densités de courant de corrosion obtenues en absence et présence de NaCl sont presque deux fois plus grandes pour Al-Mn que pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (en absence: $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ versus $0,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et en présence de 300 ppm NaCl: $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ versus $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour Al-Mn et matériau sandwich respectivement). Ceci montre encore une fois que le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si présente un meilleur comportement à la corrosion que l'alliage Al-Mn dans le milieu Glaceol D.

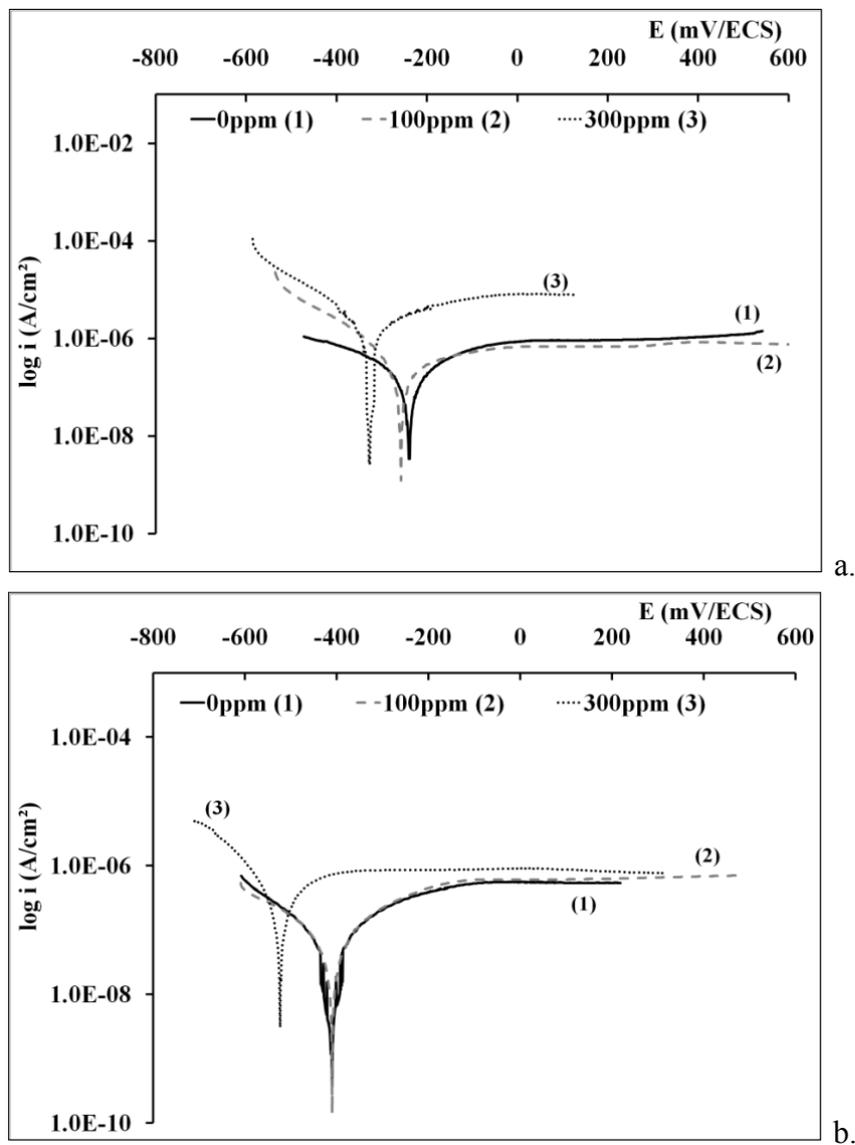


Figure III. 15. Tracés potentiodynamiques obtenus après 2h d'immersion dans Glaceol D (30% vol.) et divers ajouts de NaCl à la température ambiante pour Al-Mn (a) et Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b)

Dans les deux cas, pour l'alliage Al-Mn et pour le matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si, l'ajout de 100 ppm NaCl ne paraît pas avoir d'effet par rapport à la solution sans NaCl.

III.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la concentration de NaCl

Afin de compléter les résultats obtenus auparavant, des essais de résistance de polarisation ont été effectués. L'évolution de la R_p en fonction du temps et de la concentration de NaCl dans une solution 30% vol. Glaceol D est présentée pour les deux matériaux dans la Figure III. 16.

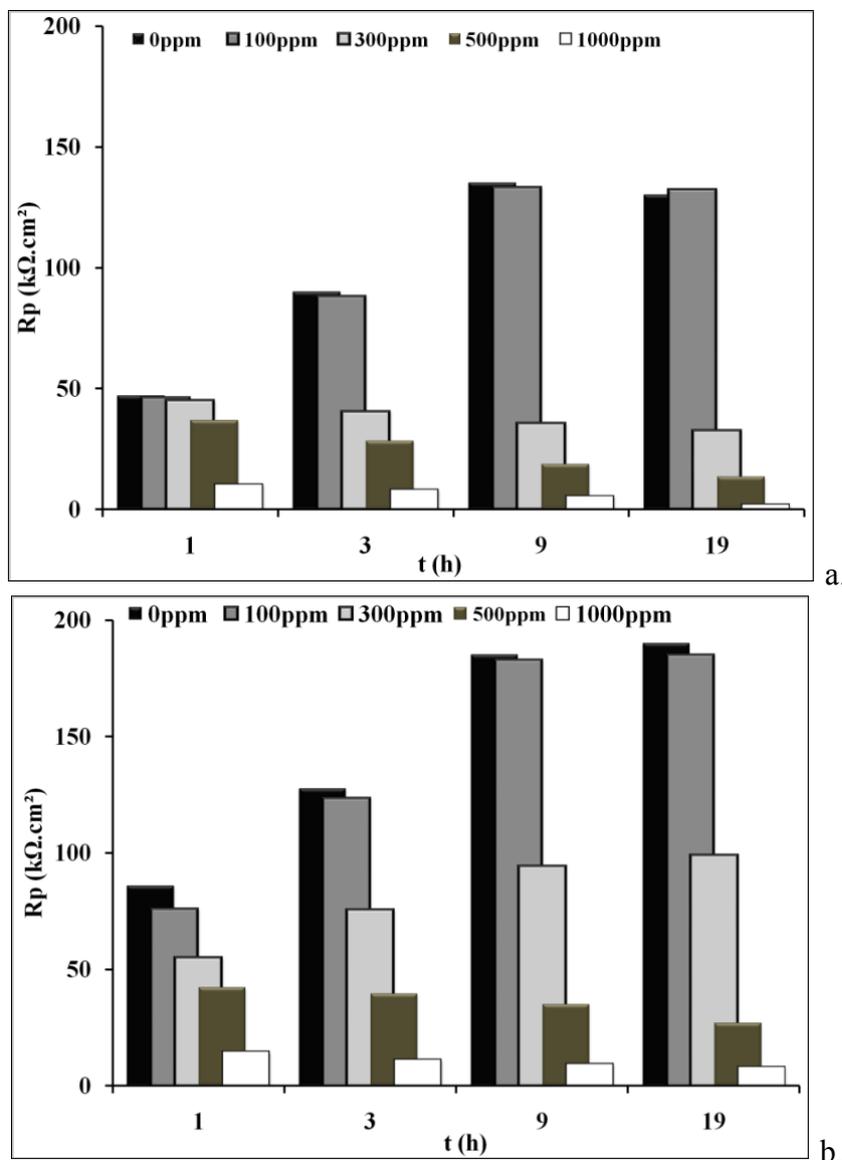


Figure III. 16. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la tenue en NaCl dans 30% vol. Glaceol D pour les deux matériaux: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

Il est intéressant de noter des comportements différents pour les matériaux étudiés.

Un premier comportement correspond au domaine des R_p obtenues dans un milieu qui ne contient pas de NaCl ou contient juste 100 ppm NaCl. Ici on observe une augmentation de la résistance de polarisation avec le temps d'immersion, qui se stabilise en temps à une valeur maximale. Pendant ces essais on obtient des valeurs de R_p légèrement supérieures pour le matériau sandwich par rapport à l'alliage Al-Mn (180 $k\Omega.cm^2$ pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si et 140 $k\Omega.cm^2$ pour Al-Mn). On note que, pour les deux matériaux, l'ajout de 100 ppm NaCl ne modifie pas les valeurs de la R_p obtenues sans NaCl. Ce qui est en accord avec les résultats précédents.

Le deuxième comportement est représenté par les résistances de polarisation mesurées dans les milieux avec 500 et 1000 ppm NaCl. Ici, par contre, on note le phénomène inverse, c'est-à-dire une "stabilisation" dans les premières heures suivie par une diminution de la résistance de polarisation avec la période d'immersion. Si dans le premiers cas cette augmentation de la résistance de polarisation conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, aux concentrations plus importantes de NaCl la vitesse de corrosion augmente visiblement au cours du temps, [CON 10a]. Il est à noter que pour les deux matériaux les R_p obtenues sont inférieures à 40 $k\Omega.cm^2$ et 15 $k\Omega.cm^2$ pour la concentration de 500 ppm NaCl respectivement de 1000 ppm NaCl; mais, celles enregistrées pour Al-Mn sont plus petites que celles obtenues pour le matériau sandwich, ce qui prédit une corrosion un peu plus accélérée de la surface.

Pour la concentration de 300 ppm NaCl, il existe des différences entre les comportements de ces deux matériaux étudiés. Au cours du temps on observe pour l'Al-Mn une faible diminution de la résistance de polarisation, au contraire, pour le matériau sandwich on note une faible augmentation de la R_p . Pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si les valeurs de R_p sont autour de 80 $k\Omega.cm^2$ par rapport à celles d'Al-Mn 45 $k\Omega.cm^2$, conduisant à une vitesse de corrosion inférieure pour le matériau sandwich. De plus, après les 19h d'immersion par rapport aux R_p mesurées en absence de NaCl quand on ajoute 300ppm NaCl on note une diminution trois fois plus petite pour l'alliage Al-Mn et pour le matériau sandwich cette diminution est juste deux fois.

Si dans la solution Glaceol D on ajoute ou pas des ions Cl^- on a pu observer que le matériau sandwich présente une résistance de polarisation supérieure à l'alliage Al-Mn.

L'attaque par les ions chlorures a été le sujet d'étude de plusieurs recherches. À l'heure actuelle, on connaît les conditions dans lesquelles la corrosion est amorcée et propagée... et comment elle est ralentie. Comme tous les métaux passifs, l'aluminium est sensible à la corrosion localisée qui résulte d'une rupture locale du film passif. Elle se traduit par une piqûre qui peut se propager. Il y a adsorption des ions Cl^- dans le film protecteur suivie d'une rupture de celui-ci aux points faibles avec formation de microfissures. D'habitude la plupart de ces attaques

s'arrêtent au bout de quelques jours. Les essais de polarisation montrent que si les piqûres se produisent (Al-Mn dans Glaceol D + 300 ppm NaCl), elles se repassivent à cause du pouvoir inhibiteur du tolytriazole (présence du palier de passivation), par contre pour des périodes longues et/ou des concentrations plus importantes de NaCl (voir la Figure III. 16) le pouvoir protecteur du tolytriazole diminue et donc, de nouvelles piqûres pourront redémarrer sur d'autres sites sur les surfaces d'alliages à base d'aluminium.

Il y a réduction lente de l'oxygène sur les zones cathodiques. Celles-ci seraient constituées par les composés intermétalliques qui sont plus ou moins bien recouvertes par le film d'oxyde. A l'endroit des ruptures de ce film, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloruré intermédiaire (qui pourra être $AlCl_4^-$).

Nos résultats sont en adéquation avec les résultats d'Olusegum et Otaigbe [OLU 08] et les recherches de Wong [WON 79] et Tierce [TIE 07], voir paragraphe I.3.1 (E. Impuretés de l'eau et produits de corrosion).

Quand sont ajoutées des quantités importantes de NaCl (500 à 1000 ppm), le film formé à une concentration de 30% vol. Glaceol D ne semble pas capable de protéger les matériaux.

Des études ont été menées pour une concentration de 40% vol. Glaceol D, on a observé la même tendance pour l'évolution de la résistance de polarisation en fonction de temps (augmentation de la R_p en fonction de temps), mais les résistances de polarisation sont plus importantes (voir § III.1.1), l'inhibiteur étant capable de mieux protéger les surfaces métalliques.

Après les essais électrochimiques, les surfaces des échantillons ont été analysées par microscopie optique, on a constaté que les surfaces les plus affectées par la corrosion par piqûres ont été celles utilisées pour les tests avec 500 et 1000 ppm NaCl. Ces observations microscopiques sont en accord avec les résultats électrochimiques obtenus précédemment.

III.1.2.4. Bilan

Pour les deux matériaux, la présence de 100 ppm NaCl n'a pas d'effet par rapport à la solution sans NaCl. L'ajout de 300 ppm NaCl conduit à une légère instabilité du courant pour l'alliage Al-Mn, (une tendance à la piqûration avec possibilité de repassivation, comme en témoigne la continuité du palier) et à des densités de courant de corrosion plus importantes (facteur 10). Ces derniers sont deux fois plus petits pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si par rapport à l'alliage Al-Mn.

On a noté trois comportements différents pour les matériaux étudiés dans ces milieux:

- En absence ou présence de 100 ppm NaCl - diminution de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion; comportement similaire pour les matériaux,

- En présence de 300 ppm NaCl - augmentation de la vitesse de corrosion; faible augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion pour Al-Mn et diminution de la vitesse de corrosion avec la période d'immersion pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si;
- En présence de 500 et 1000 ppm NaCl - augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion; comportement similaire pour les deux matériaux.

Donc, quand sont ajoutées des quantités importantes de NaCl (500 à 1000 ppm), le film formé à une concentration 30% vol. Glaceol D semble ne pas être capable de protéger les matériaux, mais à faible concentration de NaCl ce milieu peut offrir une bonne protection.

Les résultats électrochimiques obtenus montrent un bon comportement du matériau sandwich par rapport à l'alliage Al-Mn en milieu Glaceol D avec ou sans différentes quantités de NaCl.

III.1.3. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure

Un matériau présente une vitesse de corrosion plus petite s'il est pur et homogène. La plupart des matériaux métalliques utilisés dans l'industrie sont des alliages avec une structure hétérogène. La présence des impuretés et des éléments d'alliage ou d'addition dans les solutions solides peuvent influencer leur comportement à la corrosion. Parfois, l'effet de ces hétérogénéités peut être bénéfique, par exemple le cas du zinc qui est utilisé comme anode sacrificielle dans la protection cathodique, parfois l'effet peut être néfaste, par exemple dans le cas des aciers ou le carbone forme des carbures, qui ont un rôle déterminant dans la corrosion [ION 11].

Du point de vue des propriétés électrochimiques 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, Zr sont sans effet.

III.1.3.1. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution du potentiel libre en fonction du temps

L'addition des éléments d'alliage modifie ainsi fortement le potentiel de corrosion dans le sens anodique ou cathodique [CRO 94]. Pour voir l'effet des éléments d'alliage, ou plus précisément l'effet des particules intermétalliques trouvées dans la microstructure des alliages étudiés, on a réalisé des tests sur l'électrode en aluminium pur laminé (99,999%). Les résultats présentés ci-dessous sont pour une concentration de 30% vol. Glaceol D, mais des essais à d'autres concentrations ont été réalisés.

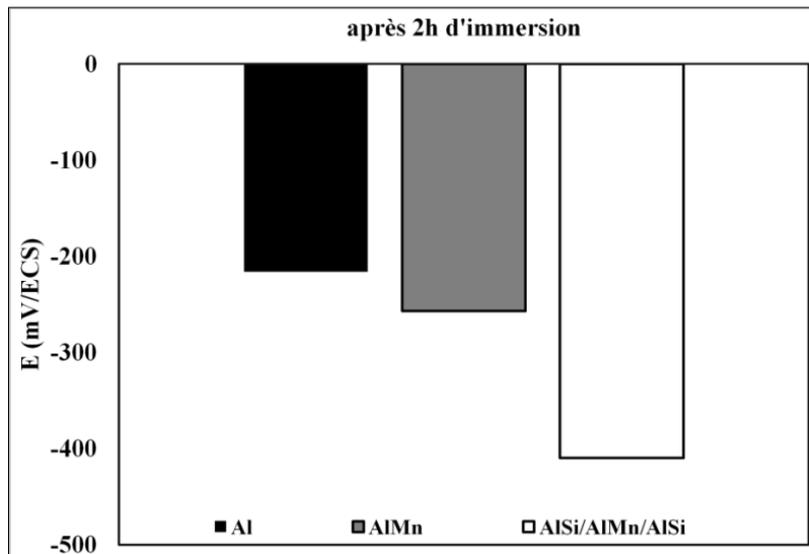


Figure III. 17. Potentiels libres enregistrés après 2h d'immersion pour Al, Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans une solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl

L'évolution du potentiel libre avec la durée d'immersion pour les deux matériaux, Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si par rapport à l'aluminium pur dans la solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl est présentée Figure III. 17. On observe que le potentiel d'abandon de Al est plus noble que celui de l'alliage Al-Mn et celui du matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si.

Dans la Figure III. 18 sont présentées les évolutions du potentiel libre pour les matériaux étudiés (juste pour l'alliage Al-Mn et le matériau sandwich), pour une période plus longue d'immersion, 19 heures.

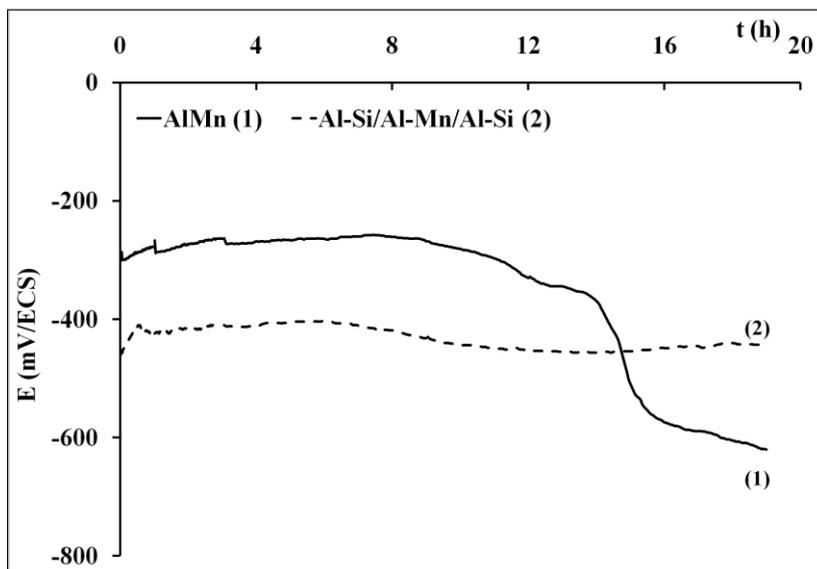


Figure III. 18. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante pour 19 h d'immersion

Si pour les premières heures d'immersion on peut noter un léger anoblissement du potentiel libre; pour des périodes plus longues (plus de 10h), l'interface Al-Mn/milieu devient instable; cela étant représenté par une forte diminution du potentiel libre d'approximativement - 350 mV/ECS qui pourra être attribuée à une rupture de la couche protectrice. Pour le matériau sandwich on observe une variation moins importante que pour l'alliage Al-Mn, l'interface étant plus stable pendant toute la période d'immersion.

III.1.3.2. Effet des éléments d'alliage sur les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation présentées dans la Figure III. 19 ont été tracées après 2h d'immersion dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl pour les matériaux étudiés et pour aluminium pur.

Les trois tracés potentiodynamiques présentent la même allure, avec un grand palier de passivation anodique. On peut observer que pour l'alliage Al-Mn, le potentiel de corrosion est plus noble que celui du matériau sandwich (-259 par rapport à -410 mV/ECS), mais moins noble que pour Al (-215 mV/ECS).

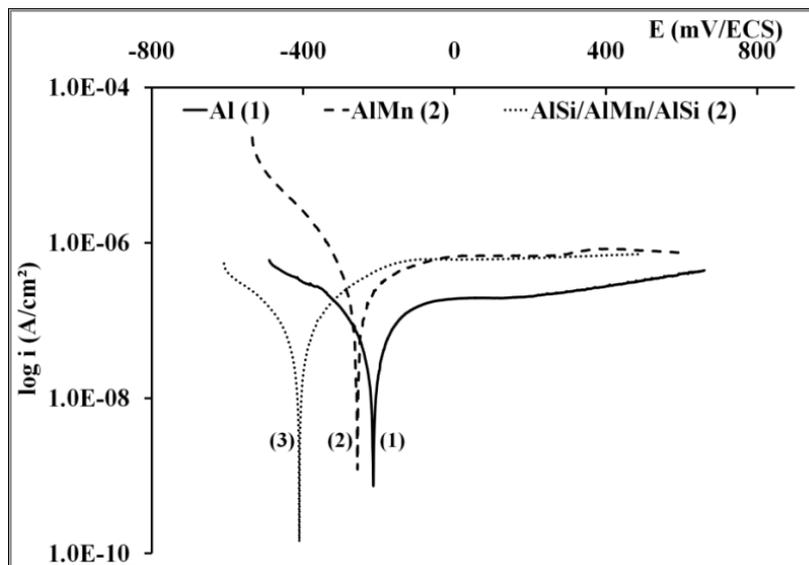


Figure III. 19. Courbes potentiodynamiques obtenues pour Al, Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si après 2h d'immersion dans une solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante

Les densités de courant ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion; on a obtenu une valeur de $0,21 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour Al-Mn, $0,06 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le matériau sandwich et $0,03 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'aluminium. Par rapport aux densités de courants anodiques enregistrées pour Al, celles correspondant aux matériaux Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si sont plus importantes (d'un facteur 10).

En général, pour la corrosion localisée des alliages d'aluminium avec des niveaux significatifs des éléments d'addition et impuretés, il est admis qu'elle est contrôlée par des microcouplages galvaniques, phénomène électrochimique entre la matrice riche en aluminium et les particules intermétalliques. La vitesse de corrosion dans les alliages pluriphasiques est influencée par la nature, la quantité et la distribution des phases.

Comme montré dans le paragraphe II.1, l'alliage Al-Mn est constitué des phases riches en Mn et Fe, comme Al_4Mn , Al_3Mn , Al_3Fe , $\alpha\text{-Al}(\text{FeMnSi})$ et $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$.

La surface du matériau sandwich testée, Al-Si contient des particules de Si et des phases comme $\beta\text{-AlFeSi}$ et $\alpha\text{-Al}(\text{FeMnSi})$.

Le nombre des particules intermétalliques de petite taille dans la matrice de l'alliage Al-Mn est plus important par rapport à celles existant dans l'alliage Al-Si dont une partie importante de la surface représente des particules de grosses tailles.

Analysant les effets du fer et du manganèse, il est bien connu que l'addition de Fe est néfaste pour la résistance à la corrosion de l'aluminium, contrairement à l'addition de manganèse [MON 79]. L'explication est donnée par les potentiels similaires entre les phases Al_3Mn , Al_4Mn et l'aluminium; par contre, les phases $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe,Si})$, FeAl_3 sont plus cathodiques par rapport à Al et il peut apparaître des couplages galvaniques.

En ce qui concerne le Si, il existe des recherches multiples concernant son influence sur le comportement à la corrosion des alliages d'aluminium. Les particules de Si ont été trouvées comme ne participant pas au processus de corrosion. La corrosion prend place préférentiellement autour des particules intermétalliques riches en Fe, $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$. Cela peut être expliqué par les mêmes valeurs des densités de courant de corrosion obtenues pour l'aluminium et pour le matériau sandwich, mais cette augmentation des courants anodiques peut être expliquée par le couplage galvanique produit entre les particules $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ et la matrice en aluminium.

La différence de comportement entre les deux matériaux, en faveur du matériau sandwich peut être expliquée par:

- Une interface particules/matrice plus importante dans le cas de l'alliage Al-Mn;
- Une proportion plus importante des phases intermétalliques ayant un comportement cathodique par rapport à l'aluminium dans l'alliage Al-Mn et un nombre plus important des particules riches en Si, particules qui ne participent pas au processus de corrosion.

III.1.3.3. Effet des éléments d'alliage sur l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps

Pour compléter et valider les résultats obtenus avant, on a fait des essais de résistance de polarisation en temps pour les trois matériaux, Figure III. 20.

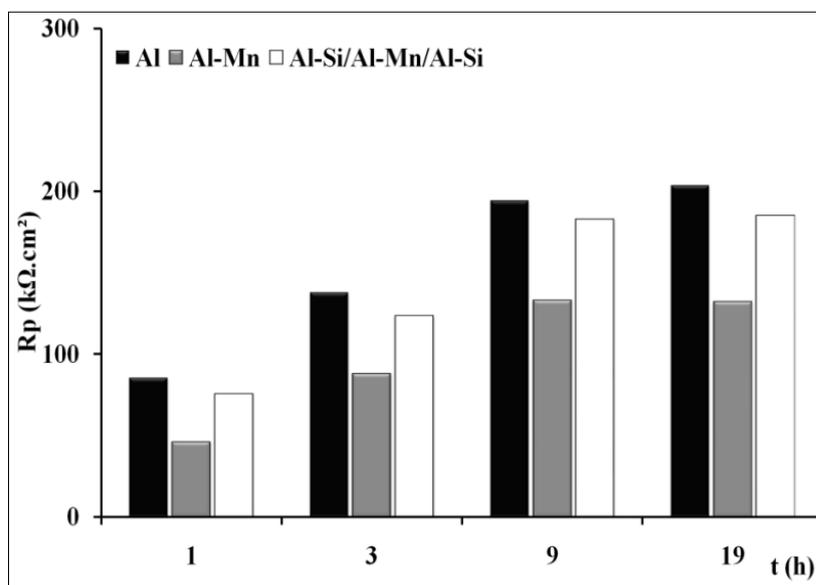


Figure III. 20. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour les trois matériaux en milieu 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante

On remarque une augmentation de la résistance de polarisation avec le temps, ce qui se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion et par conséquent une vitesse de corrosion qui diminue avec le temps d'immersion [CON 11a].

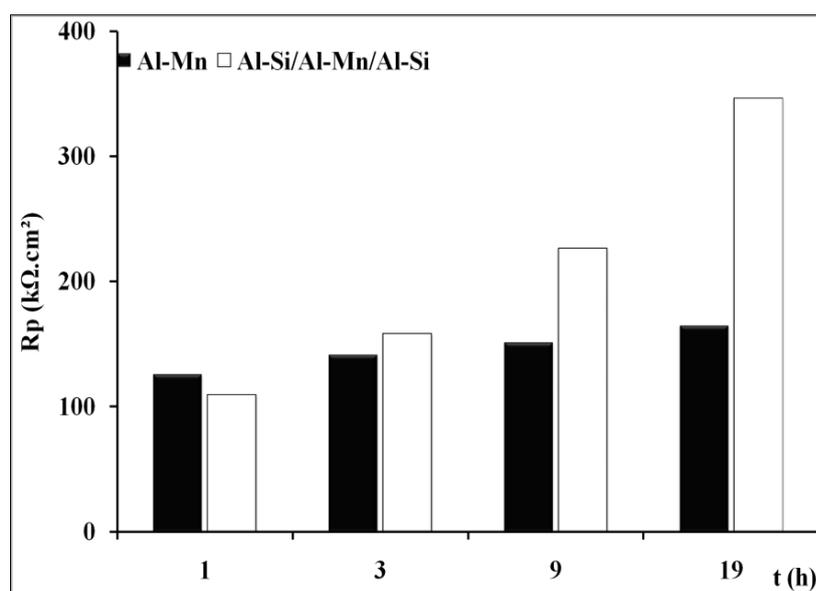


Figure III. 21. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour les deux matériaux en milieu 40% vol. Glaceol D+100 ppm NaCl à la température ambiante

III.1.4. Influence de l'état de la surface métallique

Il est connu que les surfaces métalliques très rugueuses présentent une vitesse de corrosion quelquefois plus grande que celles avec une petite rugosité et l'influence du degré d'usinage de la surface se manifeste plutôt dans la première période de la corrosion.

A l'état de livraison les tôles fournies par Vimetco ALRO Slatina présentent une surface caractéristique du processus du laminage, avec des rayures orientées dans la direction du laminage (Figure III. 22 a.et d.). Pour assurer la reproductibilité, les échantillons testés ont été découpés avant les tests de corrosion (voir paragraphe II.4.2). L'influence du décapage sur l'état de surface des échantillons est présentée dans la Figure III. 22.

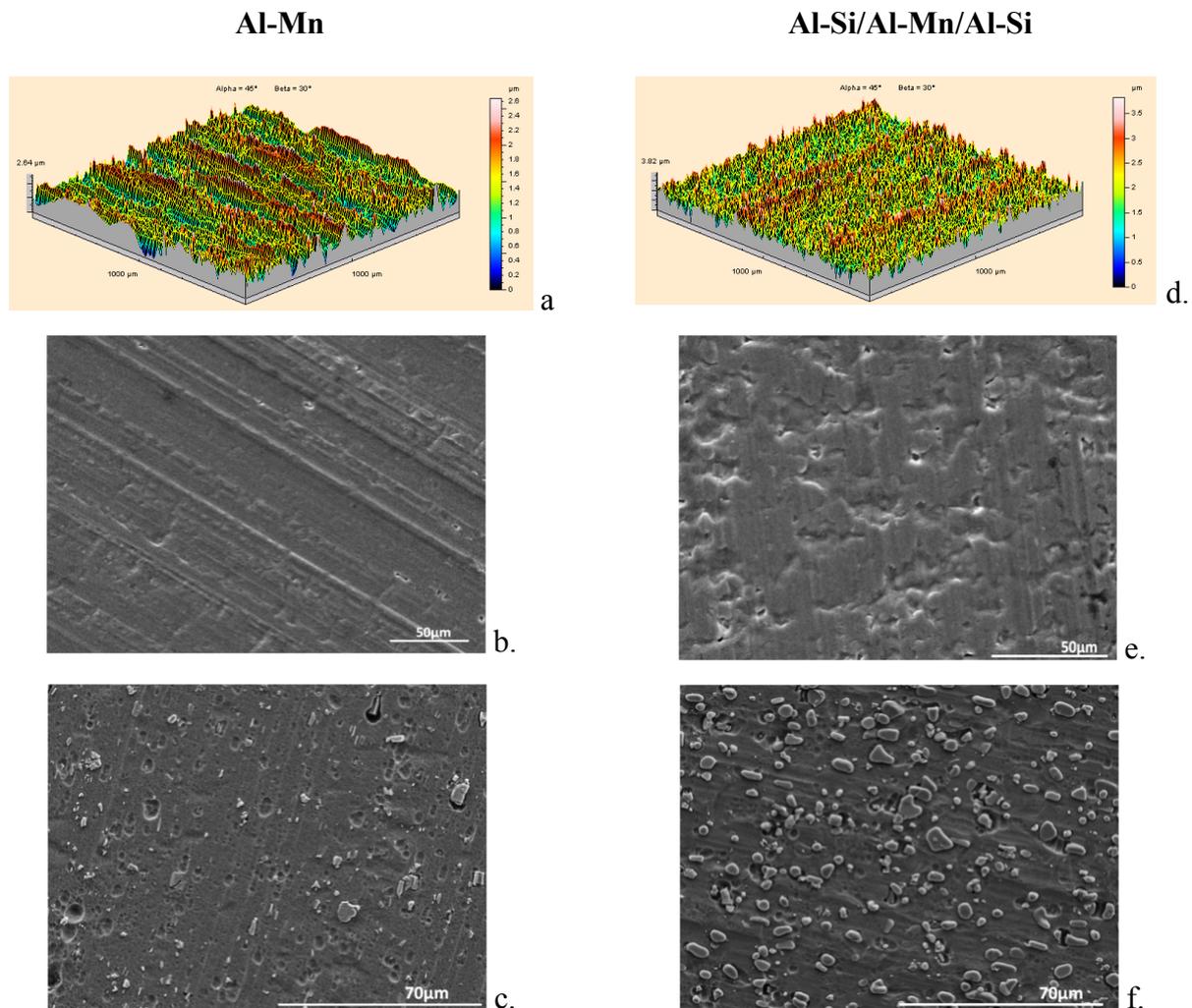


Figure III. 22. Etat de surface des échantillons: Al-Mn (a. rugosité, b. brut, c. décapé) et Al-Si/Al-Mn/Al-Si (d. rugosité, e. brut, f. décapé)

Afin de mettre en évidence l'influence de l'état de surface, des essais électrochimiques ont été menés sur des échantillons avec des surfaces décapées à la soude ou non décapées et sur de échantillons à l'état de livraison, et dégraissés à l'éthanol.

Si les surfaces métalliques sont juste dégraissées à l'éthanol et sans décapage, le potentiel naturel présente une diminution importante dans la première période d'immersion, suivie par une croissance donnée par la formation d'une couche protectrice, dans le cas de l'alliage Al-Mn et par une stabilité donnée par la formation des produits de corrosion dans le cas matériau sandwich. Ces réponses pourront être liées à la présence des différentes impuretés ou oxydes sur les surfaces métalliques. Par contre, pour les deux matériaux étudiés on note un potentiel libre constant quand on applique un décapage à la soude, ce qui indique une stabilité à l'interface métal/solution d'électrolyte.

III.1.4.2. Effet de l'état de surface sur les courbes de polarisation

Afin de montrer l'effet du décapage on a tracé des courbes de polarisation pour les deux matériaux à la température ambiante dans 40% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl, Figure III. 24.

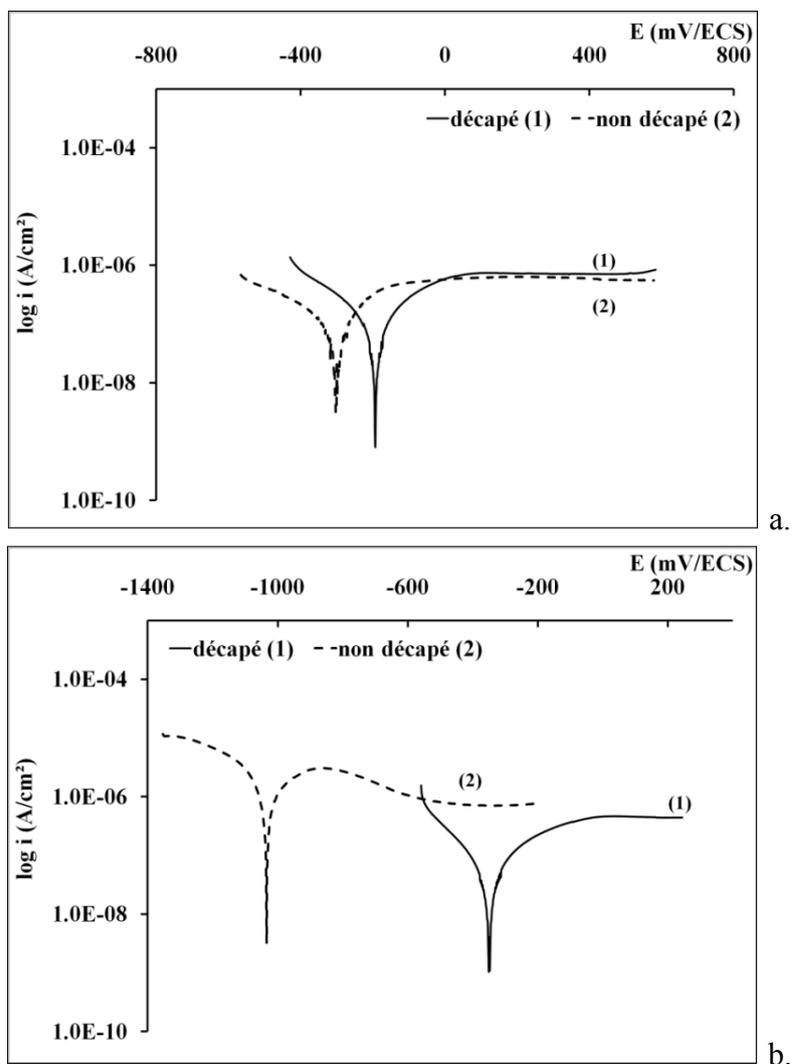


Figure III. 24. Courbes potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans 40% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de l'état de la surface métallique: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

On constate que toutes les courbes de polarisation présentent la même allure, sauf l'échantillon sandwich non décapé où le palier de passivation présente une décroissance d'intensité. Les potentiels de corrosion sont déplacés vers des valeurs plus nobles quand on applique le décapage. Les densités de courant de corrosion ont le même ordre de grandeur pour l'alliage Al-Mn décapé ou non décapé, par contre, on observe une croissance de la densité de courant de corrosion pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si non décapé par rapport à celui décapé.

III.1.4.3. Bilan

Pour les deux matériaux on note un potentiel constant quand on applique un décapage à la soude, ce qui indique une stabilité des matériaux à l'interface métal/solution d'électrolyte. Les tests électrochimiques suivants seront réalisés à l'état décapé.

Les densités de courant de corrosion de l'alliage Al-Mn ont des valeurs similaires à l'état décapé et non décapé. Le matériau sandwich décapé présente une vitesse de corrosion plus petite qu'à l'état initial non décapé.

La diminution de la densité de courant de corrosion d'un facteur 10^2 et le déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles du matériau sandwich ont montré l'effet des particules de Si existantes au-dessous de cette couche.

III.2. Etude de la tenue en corrosion à différentes températures d'emploi et cyclage thermique

Pour montrer l'influence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur tolytriazole (contenu dans le liquide de refroidissement Glaceol D), on a envisagé d'utiliser différentes méthodes électrochimiques: évolution du potentiel libre en fonction du temps, courbes de polarisation, résistance de polarisation et voltamétrie cyclique, à différentes températures. Pour compléter cette étude on a réalisé aussi des cycles thermiques de longue durée.

III.2.1. Influence de la température

Quand on envisage d'utiliser un antigel pour un système de refroidissement d'une voiture, on doit toujours réfléchir aux influences et aux conséquences de l'augmentation de la température d'emploi. Pour cette étude on a mené la solution électrolytique à différentes températures (25, 40, 60 et 80°C). Malheureusement, faire des essais aux températures supérieures à 80°C n'a pas été possible à cause des problèmes d'évaporation rencontrés dans nos systèmes. Les essais n'ont pas conduit à des résultats reproductibles.

Notre étude a d'abord porté sur la caractérisation des deux matériaux en milieu 30%vol. Glaceol D parce que c'est la concentration habituellement recommandée par le distributeur de ce liquide de refroidissement pour des températures hivernales ne descendant pas en dessous de -18°C. Nous avons ensuite testé le milieu à 40% vol. dans le but de regarder si, à une concentration plus élevée, le comportement des deux matériaux était moins affecté par l'élévation de température. Enfin le paragraphe III.2.1.3 rend compte de la comparaison du comportement des deux matériaux.

III.2.1.1. Influence de la température à une concentration donnée 30% Glaceol D

III.2.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à différentes températures

La Figure III. 25 regroupe les évolutions des potentiels libres en fonction de la période d'immersion et en fonction de la température dans la solution électrolytique à 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl pour les deux matériaux.

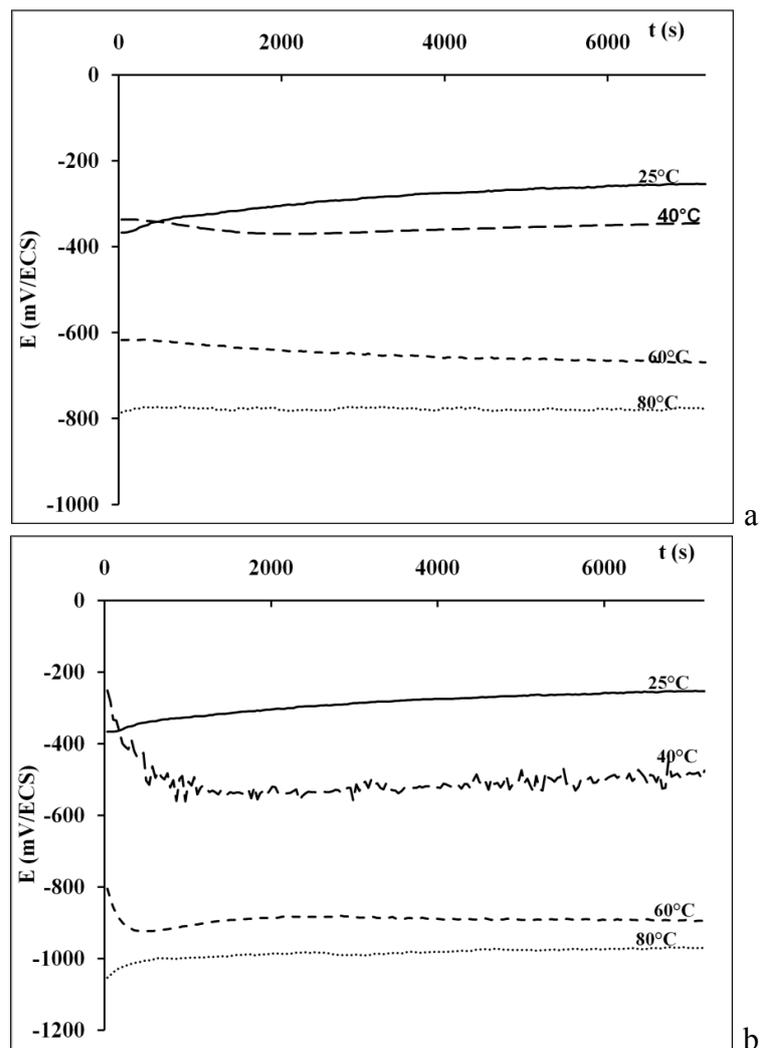


Figure III. 25. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

Nous tenons à rappeler que l'électrode de référence est maintenue à la température ambiante.

On peut noter que les potentiels naturels sont stables (du moins par rapport au choix de l'échelle sur les courbes présentés ci-dessus) sauf pour le matériau sandwich à 40°C qui présente de grandes fluctuations. Le potentiel libre diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution peut être liée à l'attaque de la surface métallique, phénomène qui est de plus en plus important à températures élevées.

III.2.1.1.2. Courbes de polarisation à différentes températures

La Figure III. 26 regroupe les tracés pour les deux matériaux dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes températures.

On observe un comportement similaire pour les deux matériaux: lorsque la température augmente les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs de moins en moins nobles.

A l'augmentation de la température, les densités de courant de corrosion ont des valeurs plus importantes, par conséquent une fois que la température augmente la vitesse de corrosion commence à croître. On observe de larges paliers de passivation anodiques pour toutes les températures; en outre, elles sont en plus parallèles, ce qui indique que le mécanisme d'action est indépendant de température.

L'alliage Al-Mn présente une augmentation des densités de courant anodiques d'une demi-décade par rapport à la croissance de la température. Dans le cas du matériau sandwich, dont la surface est en effet en alliage Al-Si, cette augmentation est observée seulement pour 60 et 80°C ; à 40°C le palier de passivation coïncide à celui de 25°C.

Les plateaux cathodiques observés pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si à températures supérieures (60, 80°C) sont attribués à la limite diffusionnelle de réduction de l'oxygène.

Le Tableau III. 3 présente les valeurs des potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion enregistrées pour les essais réalisés à différentes températures. Le calcul que nous avons fait a pour but de voir si le mécanisme réactionnel est modifié avec la température.

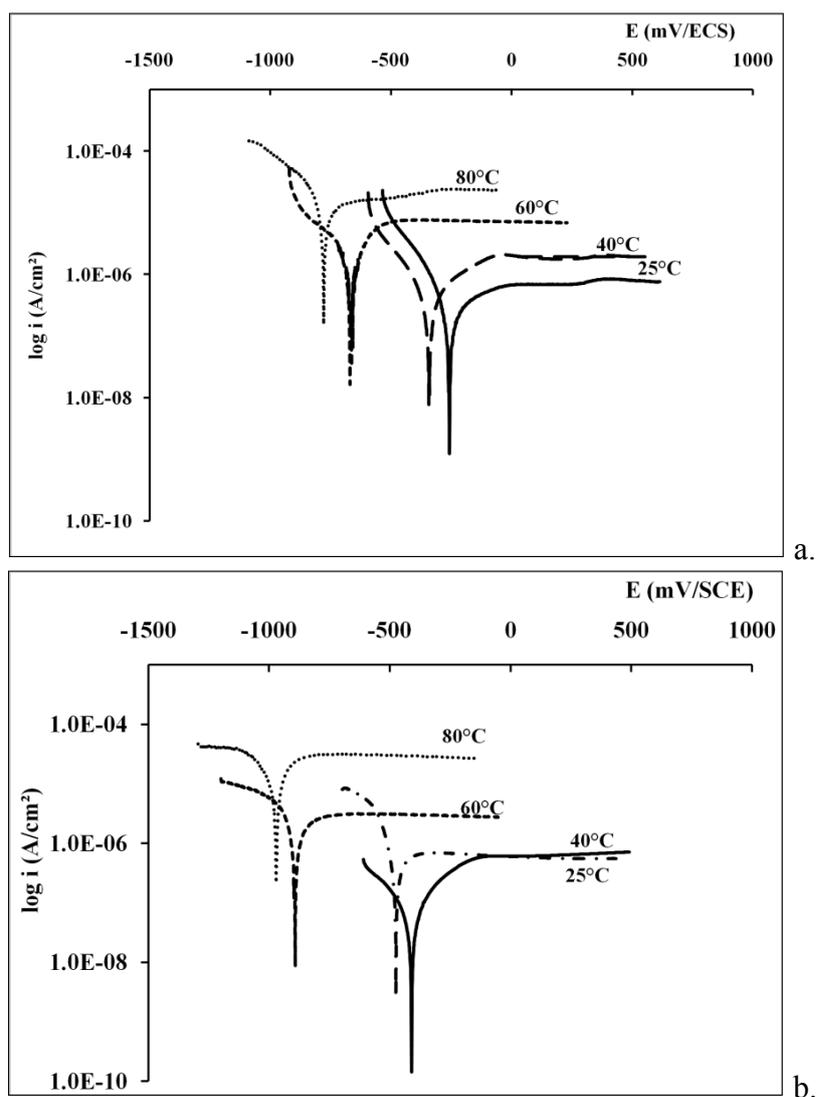


Figure III. 26. Courbes potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans 30% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl - Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques déterminés pour les deux matériaux dans la solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm à différentes températures

Matériau	T (°C)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
Al-Mn	25	-259	0,21	300	110
	40	-343	0,62	260	160
	60	-669	2,56	260	255
	80	-779	8,90	435	125
Al-Si/Al-Mn/Al-Si	25	-410	0,06	185	185
	40	-476	0,45	580	85
	60	-898	1,43	710	170
	80	-972	9,02	675	480

L'évolution de coefficients de Tafel avec la température pour Al-Mn n'est pas réellement très importante, ce qui laisse à penser que les mécanismes réactionnels (d'activation essentiellement) ne sont pas fondamentalement modifiés. Il est à noter les valeurs de i_{corr} d'Al-Si/Al-Mn/Al-Si inférieures par rapport à celles d'Al-Mn, ce qui signifie aussi une vitesse de corrosion plus petite pour le matériau sandwich.

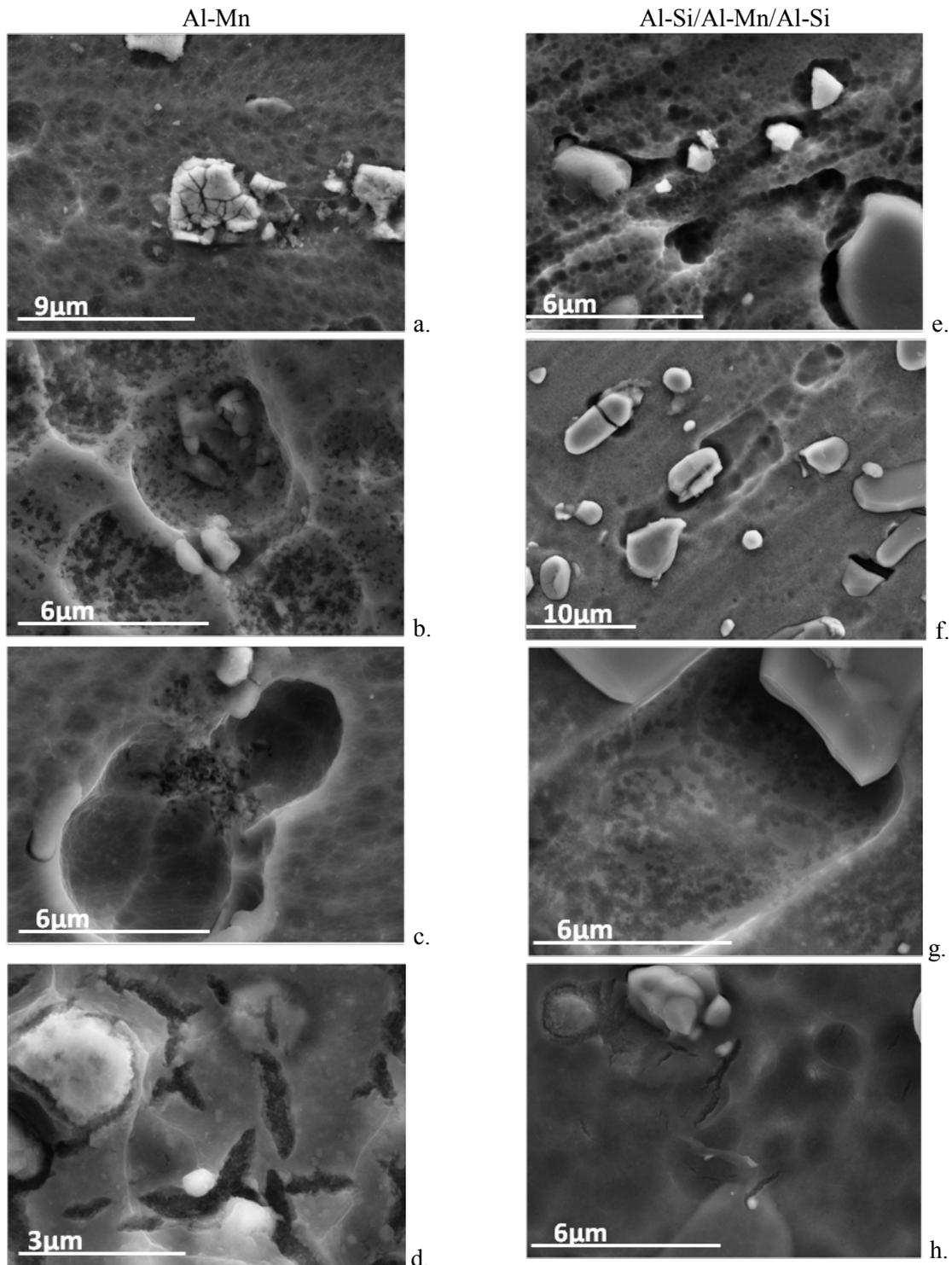


Figure III. 27. Images MEB réalisées après les essais de polarisation potentiodynamiques dans 30% vol. Glaceol D+100 ppm NaCl pour: alliage Al-Mn (a. 25°C, b. 40°C, c. 60°C, d. 80°C) et le matériau sandwich (e. 25°C, f. 40°C, g. 60°C, h. 80°C)

Les images de microscopie électronique à balayage montrent l'effet de la température sur la détérioration de la surface métallique, Figure III. 27. On peut observer une plus forte dégradation avec l'augmentation de la température. Pour l'alliage Al-Mn, la matrice d'aluminium commence à se dissoudre visiblement à partir de 40°C. La dissolution de la matrice est plus accentuée autour des particules intermétalliques.

On remarque la formation des produits de corrosion dans les trous voisins des particules riches en fer. A 80°C il y a des fissures qui apparaissent dans la matrice métallique.

Dans le cas du matériau sandwich on observe aussi des zones où la matrice en aluminium se dissout. Comme pour l'alliage Al-Mn ce phénomène est réalisé autour des particules intermétalliques riches en Fe et Mn et moins autour des particules de Si. Par rapport à l'alliage Al-Mn, les fissures qui apparaissent à 80°C sur la surface du matériau sandwich sont plus fines et moins nombreuses.

III.2.1.1.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps à différentes températures

Des études supplémentaires de résistance de polarisation ont été effectuées pour valider les résultats précédents. Les valeurs de résistance de polarisation pour les matériaux étudiés dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl sont regroupées dans la Figure III. 28.

Pour une meilleure lecture des graphiques, l'échelle de température a été inversée; la température ambiante étant au loin.

La différence de comportement entre les deux matériaux est visible à 40°C et même plus accentuée à la température ambiante. On note une grande résistance de polarisation à température ambiante qui augmente avec le temps d'immersion pour les deux matériaux. Si la température croît on observe une baisse de la résistance de polarisation et par conséquent une croissance de la vitesse de corrosion. Même si cette R_p diminue avec la température, elle garde toujours une stabilité ou même une croissance avec le temps d'immersion.

Ces résultats des mesures de R_p en fonction du temps corroborent les résultats obtenus précédemment.

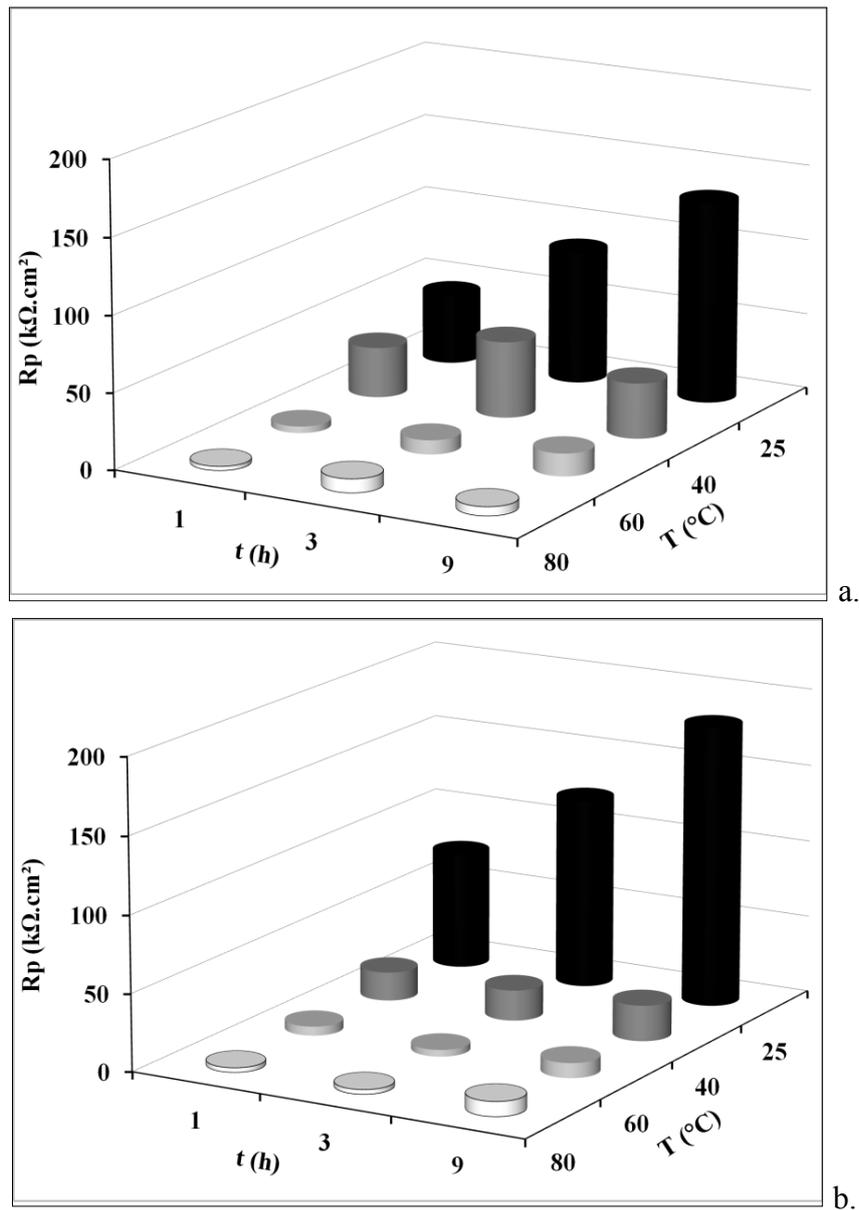


Figure III. 28. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

III.2.1.1.4. Courbes de Voltammétrie cyclique à différentes températures

La Figure III. 29 regroupe les courbes de voltammétrie cyclique réalisées pour les matériaux étudiés dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes températures.

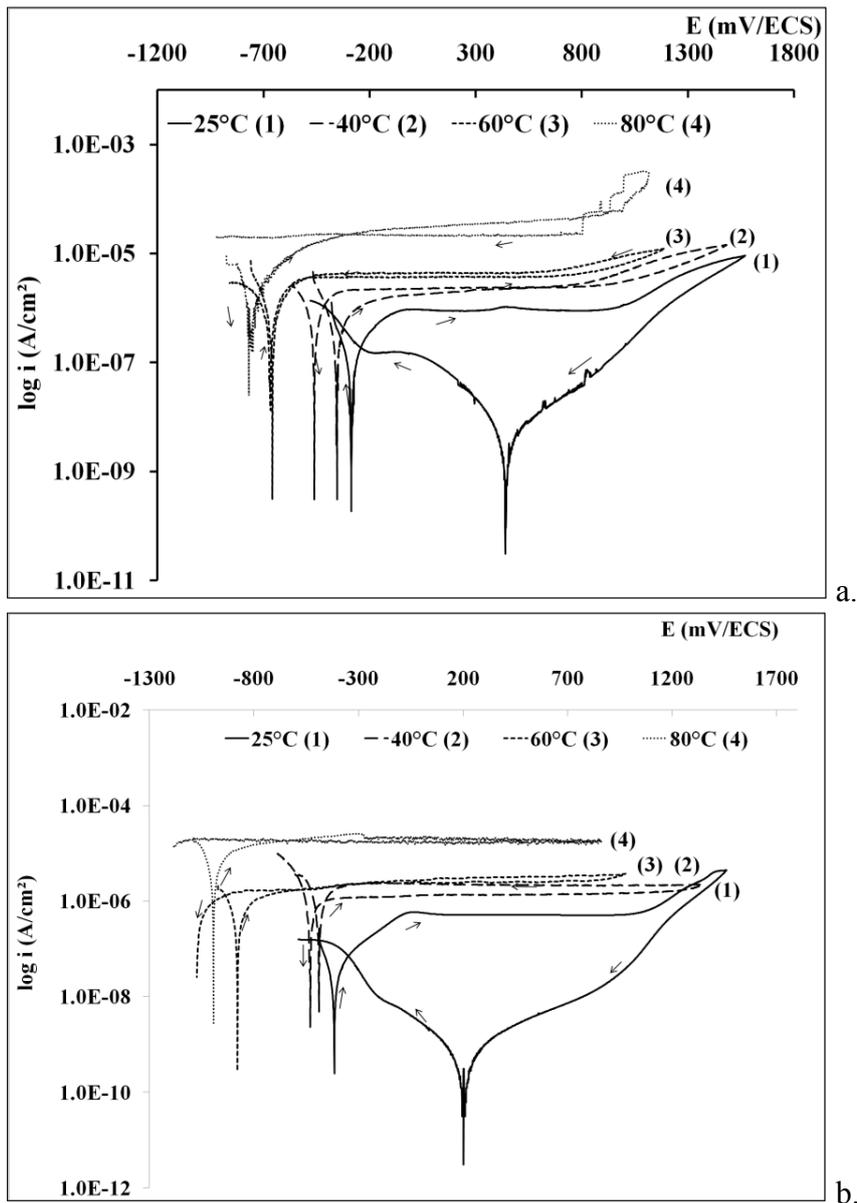


Figure III. 29. Tracés de voltammétrie cyclique dans 30% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de la température pour a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

On constate que, à toutes les températures, le risque de corrosion par piqûres est relativement peu à craindre pour les deux matériaux dans ce milieu inhibé peu chloruré.

III.2.1.1.5. Bilan

L'étude de l'influence de la température, qui avait pour but de simuler les conditions à l'état d'exploitation des matériaux, révèle une bonne efficacité du liquide de refroidissement commercial Glaceol D.

Par rapport à l'augmentation de la température, les potentiels d'abandon présentent une diminution liée à l'attaque de la surface métallique à des températures supérieures à 60°C. Les

densités de courant de corrosion sont déplacées vers des valeurs plus importantes. Par conséquent, une fois que la température augmente la vitesse de corrosion est accentuée.

Des grands paliers de passivation anodiques sont présents à toutes les températures. L'alliage Al-Mn présente une augmentation des densités de courant anodiques d'une demi-décade. De plus, ils sont parallèles, ce qui indique un mécanisme d'action indépendant de la température.

Les résultats des mesures de R_p en fonction de la période d'immersion sont en adéquation avec les résultats obtenus précédemment.

L'étude du risque de corrosion par piqûres à températures utilisées et dans ce milieu inhibé, peu chloruré est relativement peu à craindre.

Les analyses MEB montrent qu'avec l'augmentation de la température les surfaces métalliques présentent une forte dégradation de la matrice.

Autour des particules intermétalliques on observe une dissolution de la matrice plus accentuée. La formation des produits de corrosion dans les trous ou autour des ces particules riches en fer a été observée.

A 80°C sur la surface métallique sont remarquées des grandes fissures pour Al-Mn et plus fines pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si.

III.2.1.2. Influence de la température et de la concentration de Glaceol D (30 et 40%)

III.2.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à différentes températures et différentes teneurs de Glaceol D

Les évolutions des potentiels libres en fonction de la durée d'immersion et de la concentration de Glaceol D sont regroupées dans la Figure III. 30.

Les valeurs des potentiels libres sont celles enregistrées après une immersion de 2h dans les solutions électrolytiques (donc après stabilisation).

L'ajout de 40% vol. Glaceol D a un effet favorable déplaçant les potentiels vers des valeurs légèrement plus nobles, mais n'a presque aucune influence sur l'effet de la température d'essai: les potentiels naturels diminuent avec la croissance de la température (d'environ 600 mV) pour les deux matériaux.

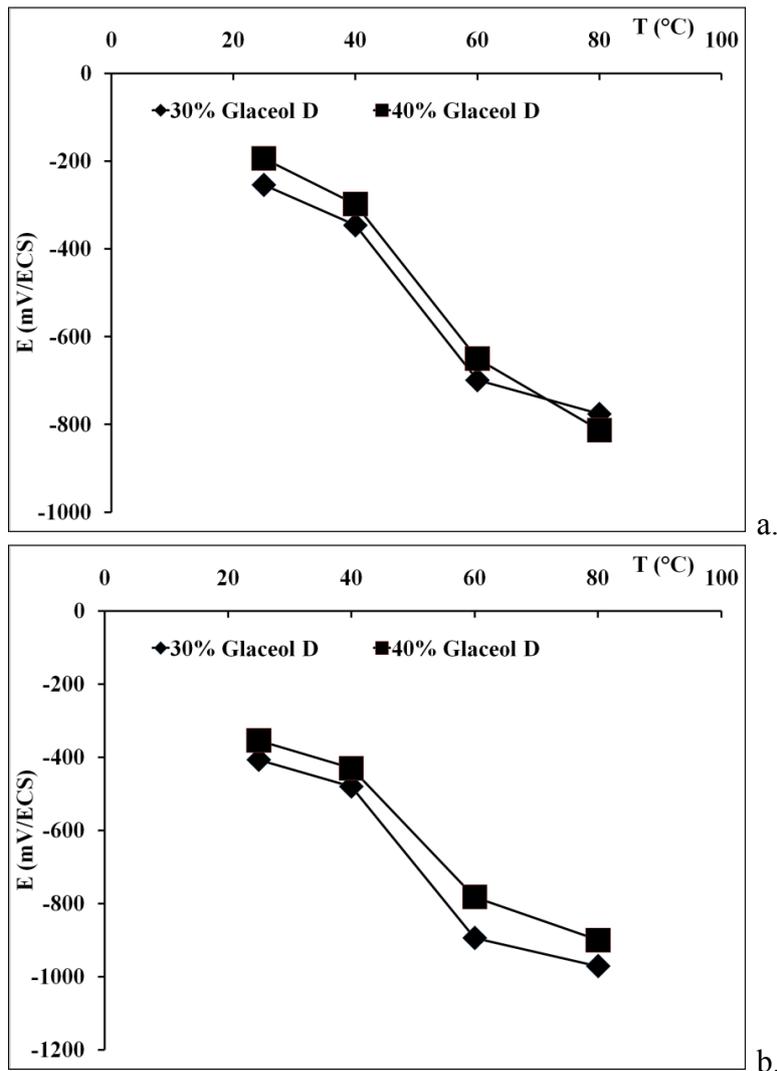


Figure III. 30. Evolution du potentiel libre en fonction du temps Glaceol D + 100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

III.2.1.2.2. Courbes de polarisation à différentes températures et différents teneurs de Glaceol D

L'effet du pourcentage ajouté de Glaceol D sur le comportement électrochimique des matériaux Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si à différentes températures d'emploi, (40, 60 et 80°C) est montré sur la Figure III. 31. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la densité de courant de corrosion, donc à une augmentation du taux de corrosion. L'alliage Al-Mn présente un comportement peu différent quand on augmente la proportion de Glaceol D. Quelle que soit la température au dessous de 40°C, son potentiel de corrosion se déplace très peu vers des valeurs plus nobles. Quand la température augmente à 80°C, le potentiel de corrosion devient plus négatif.

Les vitesses de corrosion ont à peu près les mêmes ordres de grandeur pour les deux concentrations [CON 11a]. A 40°C, les densités de courant anodiques diminuent d'environ une

demi-décade dans le cas de l'alliage Al-Mn. Il convient de noter que, dans le cas de Al-Si/Al-Mn/Al-Si à toutes les températures, on a un comportement similaire avec celui à température ambiante, c'est-à-dire quand on augmente la quantité de Glaceol D on observe un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et une petite diminution de la densité du courant de corrosion [CON 11b]. Par rapport à l'alliage Al-Mn, pour le matériau sandwich la diminution des densités de courant anodiques apparaît aux températures supérieures à 60°C.

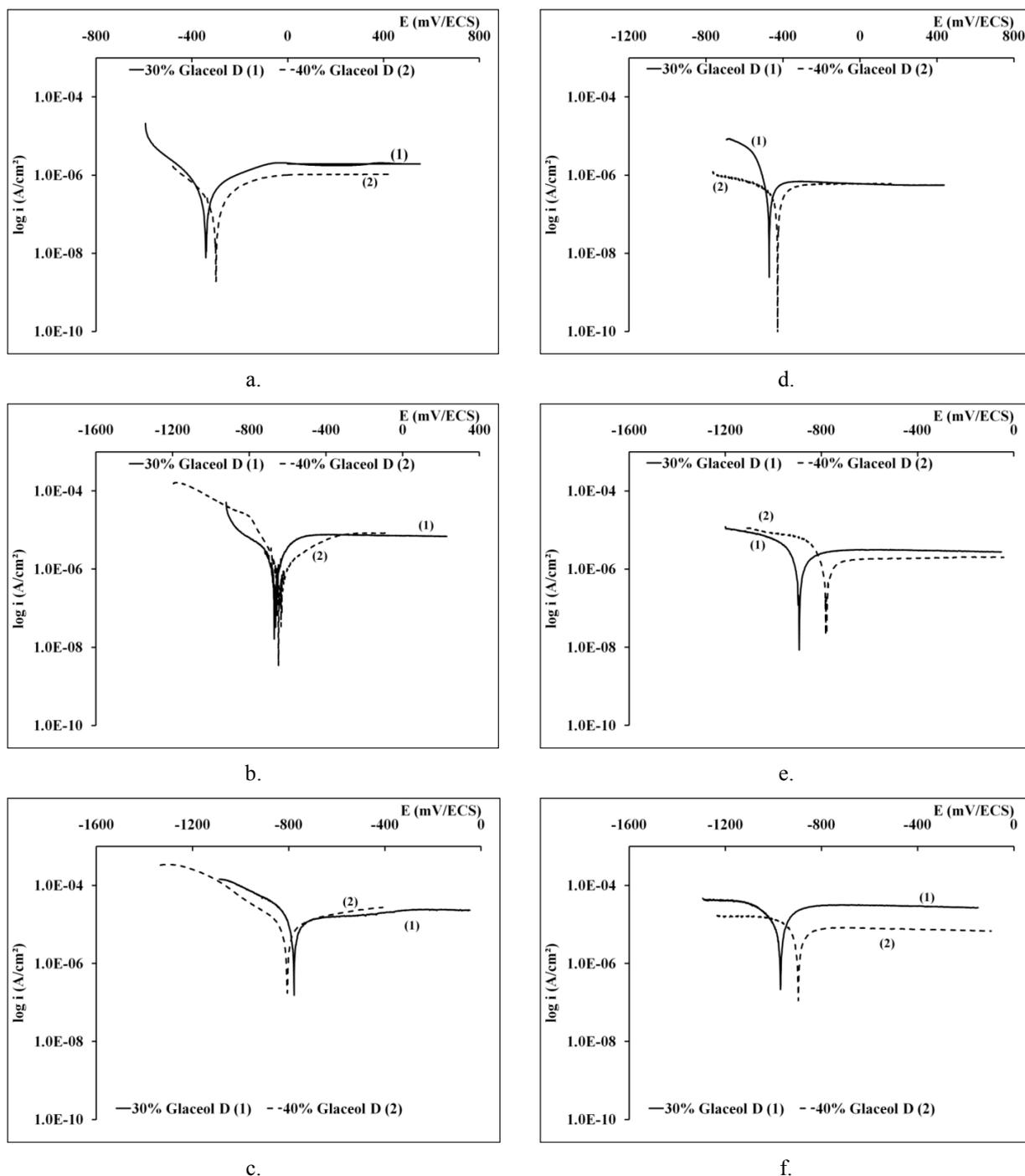


Figure III. 31. Tracés potentiodynamiques - Influence de la concentration de Glaceol D à diverses températures pour Al-Mn (a. 40°C, b. 60°C, c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (d. 40°C, e. 60°C, f. 80°C)

Cette étude en températures montre la supériorité sur le plan de la tenue en corrosion du matériau sandwich par rapport à l'alliage Al-Mn.

III.2.1.2.3. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps à différentes températures et différentes teneurs de Glaceol D

Des essais de résistance de polarisation ont été effectués pour les matériaux étudiés en fonction du contenu en Glaceol D + 100 ppm NaCl, Figure III. 32.

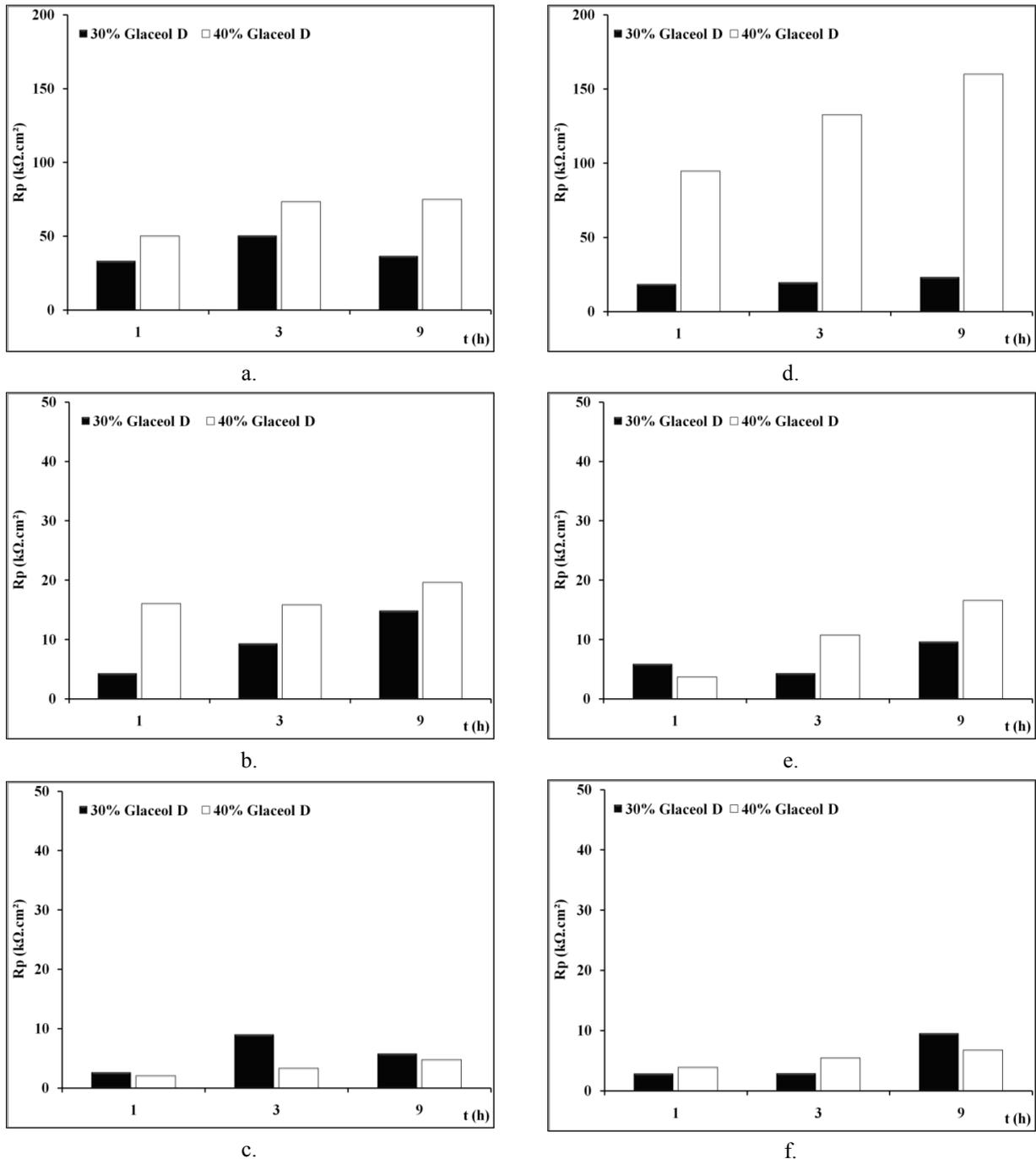


Figure III. 32. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la teneur en Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence de la température pour Al-Mn (a. 40°C, b. 60°C, c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (d. 40°C, e. 60°C, f. 80°C)

Pour les deux matériaux, la résistance de polarisation augmente avec le temps d'immersion.

L'ajout de Glaceol D dans la solution électrolytique a un effet bénéfique, il agit sur la résistance de polarisation à toutes les températures. L'augmentation de la R_p avec l'ajout de Glaceol D est plus importante à basses températures. A la fin des essais, pour Al-Mn cette valeur de R_p ne dépasse pas $70 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 40°C et est de moins $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 60°C ; pour le matériau sandwich les valeurs pour R_p sont $150 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 40°C et aussi inférieures à $20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour 60°C .

Quand la température augmente vers 80°C les deux matériaux présentent des valeurs pour la résistance de polarisation inférieures à $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

III.2.1.2.4. Bilan

L'augmentation de la température d'essai induit une diminution importante des potentiels libres pour les deux matériaux.

L'augmentation de la concentration de Glaceol D conduit à une faible augmentation du potentiel d'abandon, croissance qui est maintenue aux températures élevées.

Pour toutes les températures, l'augmentation de la teneur en Glaceol D dans la solution électrolytique a un effet bénéfique comme témoigne l'évolution de la résistance de polarisation des matériaux.

Même à l'ajout plus important de Glaceol D, la température garde l'effet défavorable, augmentant les vitesses de corrosion, par exemple à 80°C on observe des valeurs de la R_p inférieures à $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

III.2.1.3. Comportements comparés des deux matériaux en milieu 40%vol. Glaceol D à différentes températures

Comme cela a pu être observé précédemment quelle que soit la quantité de Glaceol D utilisée, ces deux matériaux ont un comportement presque similaire en fonction de la température; quand celle-ci augmente.

Avec l'augmentation de la température les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs moins nobles et les densités de courant de corrosion augmentent rapidement, Figures III. 33 et III. 39. Il est à noter que le potentiel de corrosion de l'alliage Al-Mn est plus noble que celui du matériau sandwich.

Sur la Figure III. 33 sont regroupées les courbes de polarisation pour les deux matériaux dans la solution électrolytique 40% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes températures.

Les densités de courant de corrosion de l'alliage Al-Mn présentent une faible augmentation par rapport au matériau sandwich à 40°C et une augmentation des densités de courant anodiques de presque une demi-décade pour les autres températures.

Pour toutes les températures utilisées, le matériau sandwich présente des paliers de passivation anodique plus grands que l'alliage Al-Mn. Un palier de diffusion de l'oxygène est observé pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si, Figure III. 33.

A cette concentration d'inhibiteur, les deux matériaux étudiés présentent la même évolution de la résistance de polarisation (Figure III. 32): une croissance avec le temps d'immersion et une diminution avec la température.

Il est à remarquer que le matériau sandwich a une vitesse de corrosion plus petite que l'alliage Al-Mn (sauf à 40°C).

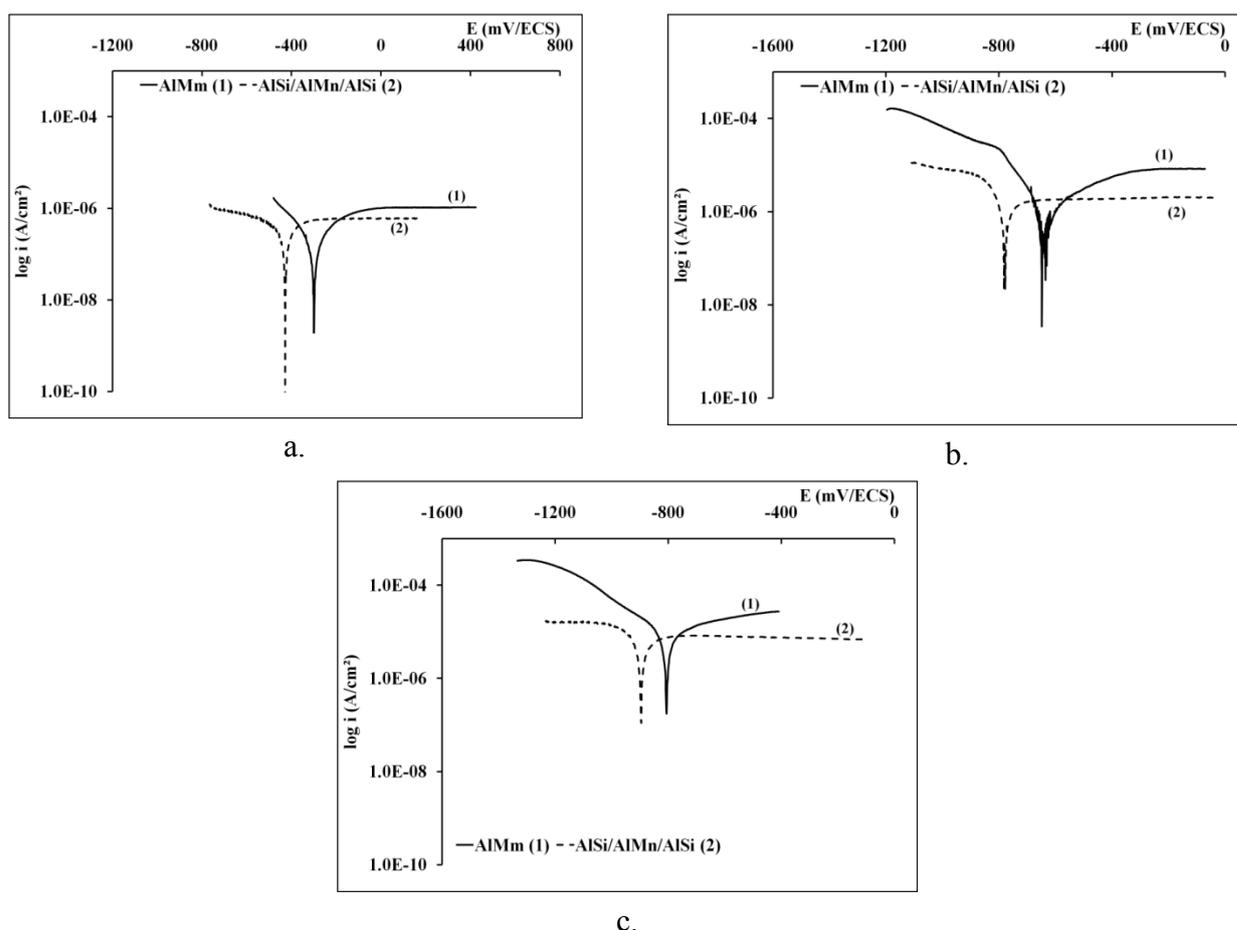


Figure III. 33. Tracés potentiodynamiques pour les deux matériaux dans 40% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl Influence de la température: a. 40°C, b. 60°C et c. 80°C

Ces résultats viennent donc confirmer encore une fois l'effet néfaste produit par des microcouplages galvaniques qui apparaissent entre les particules intermétalliques riches en fer et la matrice de d'alliage Al-Mn et l'effet moins négatif des particules de silicium.

Le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si présente un meilleur comportement électrochimique que l'alliage Al-Mn.

III.2.2. Influence du cyclage thermique

Après les essais à température ambiante et à différentes températures, on a envisagé de faire une étude de cyclage thermique, afin de reproduire les conditions réelles de fonctionnement d'un système de refroidissement (plutôt le changement de la température).

La Figure III. 34 présente le schéma d'un cycle thermique appliqué aux matériaux étudiés.

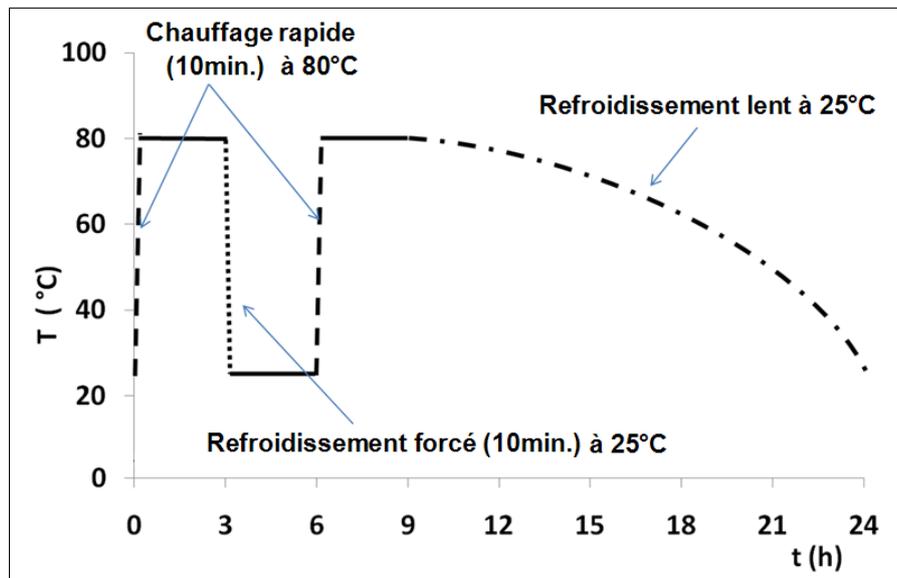


Figure III. 34. Schéma de cycle thermique appliqué aux matériaux

Ce type de cycle thermique a plusieurs étapes:

- Chauffage rapide 10 min. jusqu'à 80°C;
- Maintien de 3 h à 80°C;
- Refroidissement forcé, 10 min. jusqu'à 25°C;
- Maintien de 3 h à 25°C;
- Chauffage rapide 10 min. jusqu'à 80°C;
- Maintien de 3 h à 80°C;
- Refroidissement lent pendant la nuit jusqu'à 25°C.

Le cycle thermique a duré 4 jours. A la fin de chaque palier de température et après le refroidissement lent à 25°C, on a réalisé des mesures de résistance de polarisation.

La Figure III. 35 présente l'influence d'un cycle thermique, plus exactement les évolutions du potentiel naturel en fonction du temps d'immersion dans une solution 30% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl pour l'alliage Al-Mn et pour le matériau sandwich. Un axe secondaire a été ajouté pour montrer l'évolution du potentiel libre en fonction du changement des étapes du cycle thermique. Par contre la Figure III. 36 regroupe juste les évolutions du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour tout le cycle thermique (4 jours).

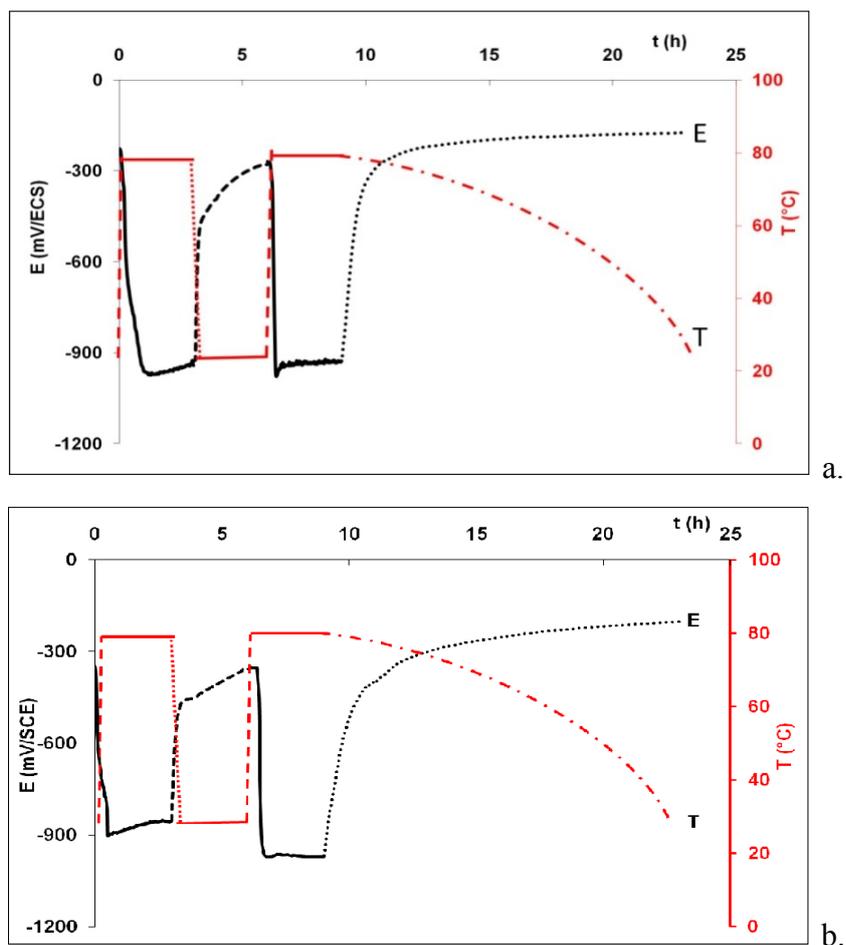


Figure III. 35. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence d'un cycle thermique pour: a. Al-Mn et b. matériau sandwich

On peut noter que la température joue un rôle important sur le comportement de ces matériaux dans ce milieu. Après chacune de ces étapes le potentiel reste constant à la fin des 3h d'immersion (pour chaque température) et on a pu mesurer les résistances de polarisation. Pour les deux matériaux, quand la température augmente ou descend rapidement, on observe un

déplacement du potentiel d'abandon vers des valeurs moins nobles, respectivement plus nobles. Ce changement du potentiel peut donner des informations sur la nature des processus qui sont en cours à l'interface métal/électrolyte, soit corrosion (à 80°C) soit passivation (à 25°C).

Après 24 heures d'immersion on a refait le cycle thermique et on a constaté qu'à la température ambiante le potentiel libre diminue de 150 mV/ECS pour Al-Mn et 50 mV/ECS pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si. Cette différence peut être donnée par les endommagements subis par la surface pendant le cycle thermique.

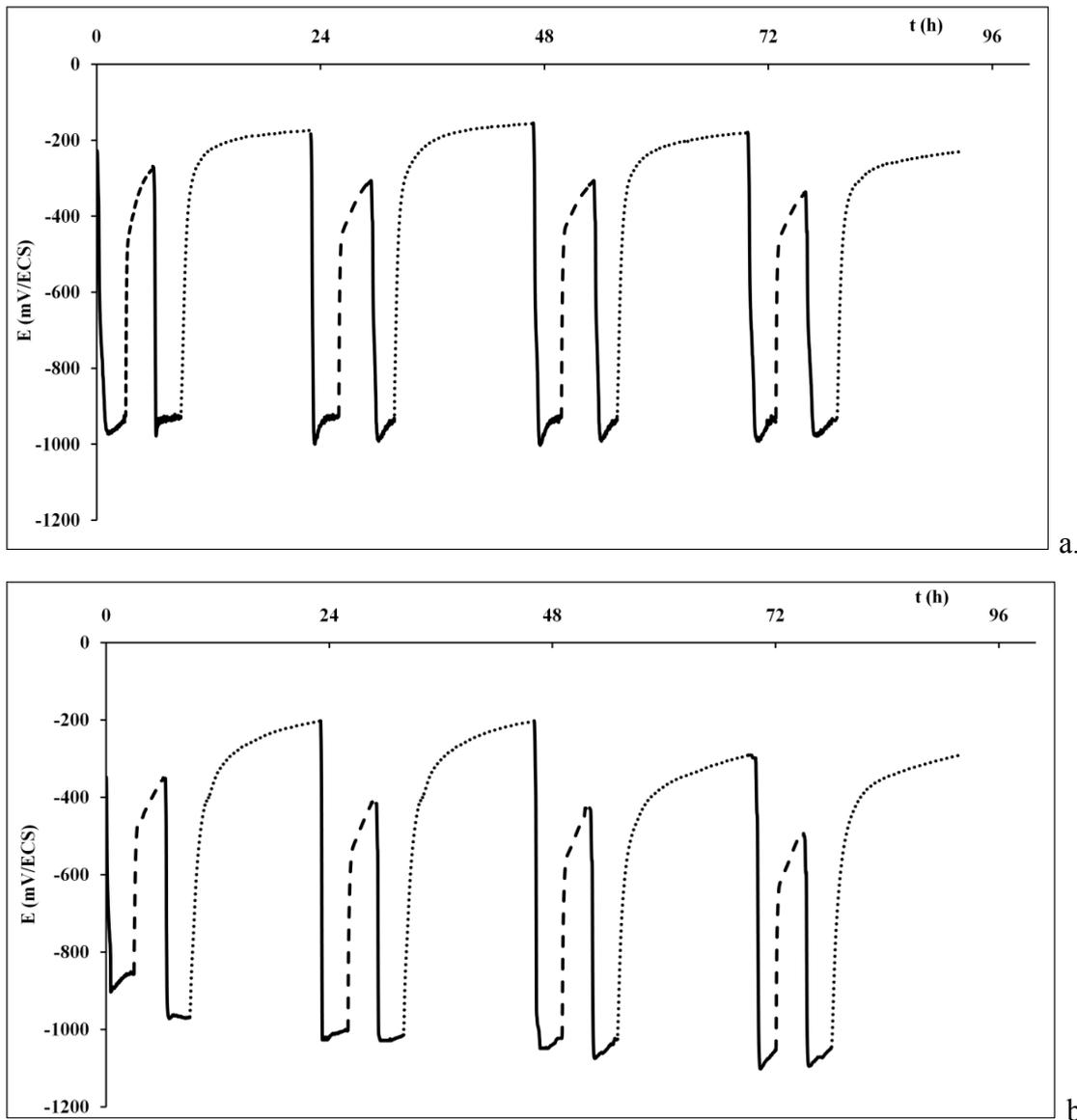


Figure III. 36. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence des cycles thermiques pour: a. Al-Mn et b. matériau sandwich

L'évolution du potentiel s'accompagne d'une résistance de polarisation plus petite, donc d'une vitesse de corrosion plus grande à 80°C ou d'une résistance de polarisation plus grande,

donc d'une vitesse de corrosion plus petite à la température ambiante, comme en témoigne la Figure III. 37, sur laquelle le temps est porté d'avant vers l'arrière.

Le fait que la résistance de polarisation augmente après un cycle signifie que la couche protectrice est favorisée à se reformer à la température ambiante. Cela montre, non seulement l'effet bénéfique de l'inhibiteur tolytriazole sur la protection des deux matériaux, mais aussi le fait que les deux matériaux sont des matériaux autoréparants.

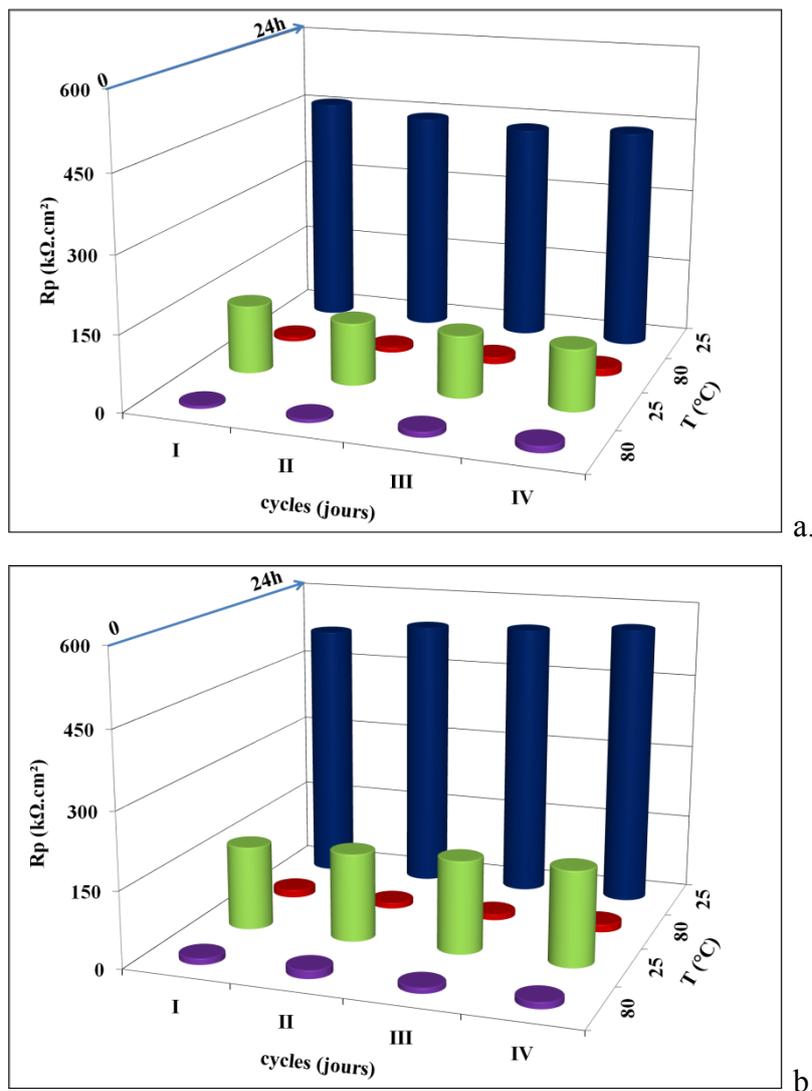


Figure III. 37. Influence des cycles thermiques sur l'évolution de la résistance de polarisation en solution électrolytique 30% vol. Glaceol D+ 100 ppm NaCl, pour Al-Mn (a) et Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b),

Il faut noter qu'à la fin de chaque cycle, la résistance de polarisation enregistrée pour le matériau sandwich est plus importante que pour l'alliage Al-Mn, par exemple 540 $k\Omega \cdot cm^2$ par rapport à 404 $k\Omega \cdot cm^2$ au dernier cycle.

Les valeurs de la résistance de polarisation, mesurées pendant les essais de cyclage thermique, confirment encore une fois le bon comportement à la corrosion du matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si par rapport à l'alliage Al-Mn.

L'analyse en microscopie optique (Figure III. 38.a et b) a mis en évidence le taux de recouvrement des surfaces métalliques.

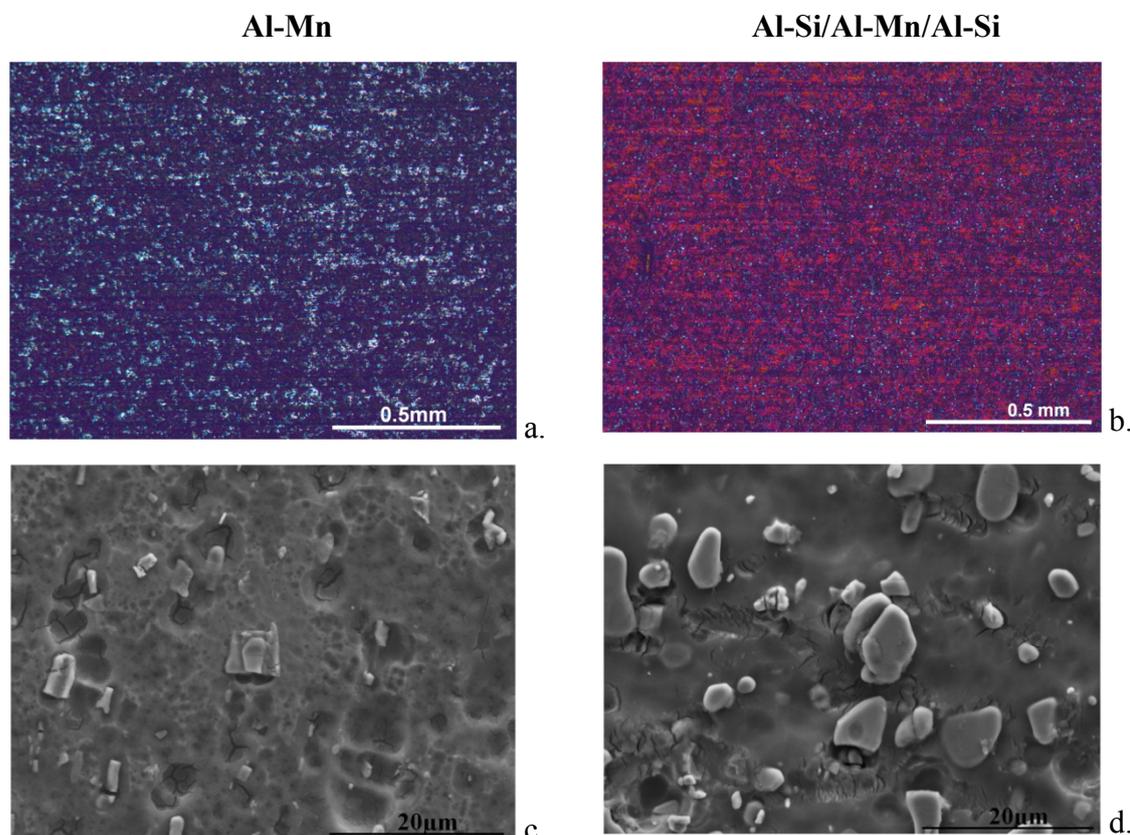


Figure III. 38. Surfaces métalliques après le cycle thermique (4 jours) dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Images en microscopie optique (a. Al-Mn et b. matériau sandwich).

Images MEB (c. Al-Mn et d. matériau sandwich)

On peut observer que la surface de l'alliage Al-Mn est moins uniformément couverte par rapport à celle du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si. La couche est formée en partie par des oxydes d'aluminium et en partie par des molécules inhibitrices de tolytriazole.

La microscopie électronique à balayage a montré, pour les deux matériaux (Figure III. 38.c et d) l'effet des particules intermétalliques aux essais des cycles thermiques: la dissolution de la matrice de solution solide autour des particules intermétalliques riches en Fe et l'apparition des fissures dans la matrice de manière préférentielle dans les trous de dislocation de ces particules.

III.2.3. Bilan

Les variations de valeurs du potentiel pendant le cycle thermique donnent des informations sur la nature des processus qui interviennent à l'interface métal/électrolyte, soit sensibilisation (à 80°C) soit passivation (à 25°C). Une diminution du potentiel (de 150 et 50 mV/ECS pour Al-Mn, ou Al-Si/Al-Mn/Al-Si respectivement) est enregistrée entre chaque cycle (25°C à la fin de chaque cycle), cette différence peut résulter des endommagements subis par la surface pendant le cycle.

Le suivi de la résistance de polarisation montre une cohérence avec l'évolution de potentiel. A 80°C on note une valeur plus petite de R_p , donc une vitesse de corrosion plus grande et à la température ambiante une résistance de polarisation plus grande donc une sensibilité diminuée.

Le fait que la résistance de polarisation augmente après un cycle thermique signifie que le retour à la température ambiante favorise la reformation de la couche protectrice. Cela montre non seulement l'effet bénéfique de cet inhibiteur sur la protection des matériaux mais aussi le fait que les deux matériaux peuvent être qualifiés autoréparants.

A la fin de chaque cycle, la résistance de polarisation enregistrée pour le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si est un peu plus importante que pour l'alliage Al-Mn. Ces résultats confirment encore une fois le bon comportement à la corrosion d'Al-Si/Al-Mn/Al-Si.

La microscopie optique a mis en évidence le taux de recouvrement des surfaces métalliques, par des oxydes d'aluminium et par des molécules inhibitrices de tolytriazole.

Et les images des surfaces, réalisées par MEB ont mis en évidence que la dissolution de l'aluminium se réalise autour ou dans les trous des particules intermétalliques riches en Fe.

III.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des deux matériaux en milieu Glaceol D

L'analyse des résultats électrochimiques permettent de conclure que, à la température ambiante, en absence de Glaceol D, pour les deux matériaux, l'évolution du potentiel libre caractérise une tendance marquée à la corrosion uniforme, atténuée toutefois par la formation de la couche d'alumine protectrice.

En présence de Glaceol D, donc du tolytriazole, à la température ambiante, le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et la diminution des densités de courant de corrosion sont de plus en plus importants quand la concentration de Glaceol D ajoutée est plus importante. L'allure des courbes est changée par la présence des paliers de

passivation anodique. La vitesse de corrosion des ces matériaux diminue avec le temps d'immersion et avec la concentration, montrant l'effet favorable de l'inhibiteur tolytriazole.

L'inhibiteur contenu dans le liquide de refroidissement Glaceol D est un inhibiteur anodique. Il bloque la dissolution métallique en formant une couche monomoléculaire sur la surface. Il n'influe pas sur la réduction de l'oxygène dissous en solution. L'adsorption du tolytriazole sur les surfaces suit l'isotherme de Langmuir.

Les caractéristiques de la couche protectrice formée (épaisseur, continuité, stabilité...) dépendent du taux d'inhibiteur introduit. Glaceol D présente une efficacité protectrice assez moyenne pour une concentration de 10% (pour Al-Mn, elle est juste de 53% et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si elle est de 70%), ce qui sera insuffisant pour protéger correctement les matériaux. Au contraire, pour une concentration de 30% vol. Glaceol D l'efficacité de l'inhibiteur est de 90% pour l'alliage Al-Mn et plus de 97% pour le matériau sandwich.

Après les résultats électrochimiques et l'analyse métallographique des surfaces ont peut conclure que pour la température ambiante, la concentration de 40% vol. Glaceol D semble être optimale pour la protection de ces deux matériaux.

A la température ambiante, le matériau sandwich présente des résistances de polarisation plus importantes par rapport à l'alliage Al-Mn, ayant un meilleur comportement à la corrosion en milieu Glaceol D.

L'étude sur l'influence de la quantité de NaCl introduite dans Glaceol D a conduit à l'observation des trois comportements différents pour les deux matériaux étudiés:

- En présence de 100 ppm NaCl - n'a pas d'effet par rapport à la solution sans NaCl, diminution de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion, comportement similaire pour les deux types de matériaux;
- En présence de 300 ppm NaCl - augmentation de la vitesse de corrosion; faible augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion pour AlMn et diminution de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion pour AlSi/AlMn/AlSi; légère instabilité du courant anodique, (une tendance à la piqûration avec possibilité de repassivation, comme en témoigne la continuité du palier) et a une augmentation de la densité de courant de corrosion (d'un facteur 10). Il est à noter que ces derniers sont deux fois plus petits pour AlSi/AlMn/AlSi que pour à l'alliage.
- En présence de 500 et 1000 ppm NaCl - augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion; comportement similaire pour les deux matériaux. Dans ces conditions la vitesse de corrosion est accélérée et il apparait une rupture du film passif conduisant à l'apparition de piqûres.

La concentration de 30% vol. Glaceol D semble ne pas être capable de protéger les matériaux quand sont ajoutées des quantités importantes de NaCl (500 à 1000 ppm), mais à faible concentration de NaCl ce milieu peut aussi offrir une bonne protection.

Pour 40% vol. Glaceol D la vitesse de corrosion diminue au cours du temps, dans les premiers instants d'immersion, même quand on ajoute des quantités plus importantes de NaCl (par rapport à 30% vol. Glaceol D), ce qui peut être accidentellement le cas de dilutions effectuées par des particuliers utilisant une eau de distribution au lieu d'une eau distillée.

Par rapport à l'alliage Al-Mn, le matériau sandwich a présenté également un meilleur comportement à la corrosion dans ces milieux qui contiennent des ions Cl^- .

L'influence de la nature des éléments d'addition a été mise en évidence par l'étude, dans les mêmes conditions expérimentales de l'aluminium pur. Le matériau sandwich a montré un comportement similaire à celui de l'aluminium pur, par contre l'alliage Al-Mn est plus sensible à la corrosion. La différence de comportement a été liée à la microstructure des matériaux, à la présence du phénomène des microcouplages galvaniques entre la matrice en aluminium et les particules intermétalliques contenant du Fe. La vitesse de corrosion étant influencée par la nature, la quantité et la distribution des phases. Ces particules intermétalliques riches en Fe se comportent comme cathodes dans la réaction de dissolution de la matrice en aluminium.

Les microscopies optique et électronique à balayage confirment que l'attaque de l'alliage Al-Mn et du matériau sandwich est localisée au voisinage de ces particules riches en Fe et que Si ne participe pas au processus de corrosion.

L'influence des particules intermétalliques présentes en surface a été mise en évidence par une pré-étape de décapage qui a enlevé ces particules intermétalliques existantes sur la couche naturelle d'oxydes.

Après le décapage à la soude le potentiel d'abandon présente une évolution constante, indiquant une stabilité à l'interface matériaux/milieu. L'alliage Al-Mn présente des densités de corrosion similaires. La couche superficielle du matériau sandwich, Al-Si présente une diminution de la densité de courant de corrosion d'un facteur 10^2 et un déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles, indiquant l'effet bénéfique de silicium.

L'efficacité du liquide de refroidissement commercial Glaceol D a été mise en valeur par une étude à différentes températures.

Avec l'augmentation de la température, les essais sur les deux types de matériaux ont montré une diminution des potentiels d'abandon, une attaque de la surface métallique à des températures supérieures à 60°C et des densités de courant de corrosion plus importantes.

L'ajout de 40% vol. Glaceol D déplace les potentiels naturels dont les valeurs diminuent lorsque la température augmente (approximativement jusqu'à + 600 mV) et ceci pour les deux matériaux. Pour l'alliage Al-Mn augmentation des densités de courant anodiques est d'une demi-décade par rapport à la croissance de la température.

Des grands paliers de passivation anodiques parallèles sont présents à toutes les températures, ils sont en plus pratiquement parallèles, indiquant un mécanisme d'action indépendant de la température.

En milieu 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl, les tests montrent qu'il y a un risque à la corrosion par piqûres relativement peu à craindre pour les deux matériaux.

Les résultats des mesures de R_p en fonction du temps sont en accord avec les résultats indiqués précédemment.

La dissolution de la matrice en aluminium se fait préférentiellement au voisinage des zones où sont situées les particules intermétalliques riches en Fe. A 80°C les fissures de la matrice commencent à être plus larges et profondes et elles sont moins nombreuses sur la surface du matériau sandwich que sur la surface des échantillons d'alliage.

Cette étude en températures montre la supériorité sur le plan de la tenue en corrosion du matériau sandwich par rapport à l'alliage Al-Mn.

Pendant un cyclage thermique, le potentiel d'abandon donne des informations sur la nature des processus intervenant à l'interface métal/électrolyte, soit par un processus de corrosion à 80°C soit par un processus de passivation, à 25°C.

Les vitesses de corrosion sont plus petites à la température ambiante qu'à 80°C pour les deux matériaux.

Il apparaît également que ces deux matériaux sont "autoréparants" et que revenus à la température ambiante les paramètres électrochimiques retrouvent presque les valeurs initiales. Ce qui semble indiquer que, après chaque cycle thermique, l'inhibiteur tolytriazole est réadsorbé, reformant la couche protectrice

A la fin de chaque cycle, la résistance de polarisation enregistrée pour le matériau sandwich est un peu plus importante que pour l'alliage.

Le taux de recouvrement des surfaces métalliques est observé par microscopie optique. Cette couche est formée par des oxydes d'aluminium et par des molécules inhibitrices de tolytriazole.

La dissolution de l'aluminium autour ou dans les trous des particules intermétalliques riches en Fe a été observée par MEB.

L'étude en fonction de la température qui avait pour but de simuler les conditions réelles dans lesquelles se trouveront les matériaux lors de leur emploi, que ce soit en statique ou

en cyclage nous permet de conclure à la bonne efficacité du liquide de refroidissement commercial, Glaceol D même au cours de l'échauffement.

Chapitre IV. Résultats expérimentaux relatifs à la tenue en corrosion des alliages d'aluminium en milieu contenant un inhibiteur vert – Allium Sativum

Afin de veiller à la protection de l'environnement diverses études envisagent l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion obtenus à partir d'extraits de plantes. Leurs avantages sont la protection de l'environnement, certes, mais aussi de la santé humaine et accessoirement la réduction des coûts.

Dans ce travail, nous abordons l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait d'*Allium Sativum* (l'ail - A.S.) dans l'éthylène glycol. D'après notre connaissance, il n'existe pas d'études concernant cet extrait testé comme inhibiteur de corrosion dans ce milieu. Par contre il a été utilisé comme possible alternative par Cojocar et al. pour la protection de l'acier en milieu 1M H₂SO₄ aéré, [COJ 09a]. Leurs résultats encourageants présentés aux Journées d'Electrochimie 2009 à Sinaia nous ont donné l'envie de tester pour la première fois dans les deux laboratoires l'efficacité d'un extrait de plante, un inhibiteur vert.

L'étude a été faite en premier à température ambiante, le paragraphe IV.1. en rend compte. Le paragraphe IV.2. regroupe les résultats concernant l'influence de la température en l'absence et en présence d'*Allium Sativum*. Des conclusions intermédiaires terminent le chapitre (§ IV.3).

IV.1. Etude à la température ambiante

Le but de ce paragraphe est de comprendre l'influence de la concentration d'*Allium Sativum* sur le comportement électrochimique de ces matériaux à base d'aluminium à la température ambiante. Pour cela on a d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps, puis on a réalisé des mesures de polarisation.

IV.1.1. Influence de la concentration d'*Allium Sativum* - Nature de l'inhibiteur

IV.1.1.1. Comportement électrochimique de l'alliage Al-Mn

VI.1.1.1.1. Evolution du potentiel libre pour différentes concentrations d'*Allium Sativum*

Bien que les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion, ils fournissent des informations thermodynamiques qualitatives [COJ 09b]. Suivre la variation du potentiel libre de l'électrode de travail en fonction du temps est important pour définir les domaines de corrosion, les processus d'inhibition partielle et totale et pour déterminer les concentrations d'inhibition optimales [ZHA 09].

La Figure IV. 1 présente l'évolution du potentiel d'abandon en fonction de la période d'immersion pour différentes quantités d'Allium Sativum (de 100 à 500 ppm/L) pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante.

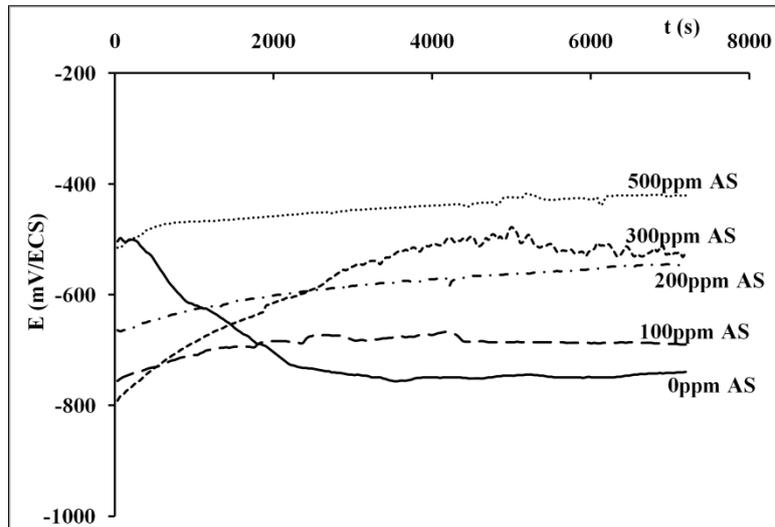


Figure IV. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl et différents ajouts d'Allium Sativum (100-500 ppm) pour Al-Mn à la température ambiante

Comme on peut l'observer sur la figure ci-dessus, la présence d'extrait d'ail influe sur la valeur du potentiel libre dans tous les cas, déplaçant le potentiel libre vers des valeurs moins négatives. Ces résultats suggèrent que l'ajout d'extrait d'Allium Sativum fournit un effet d'inhibition de l'alliage Al-Mn dans l'éthylène glycol.

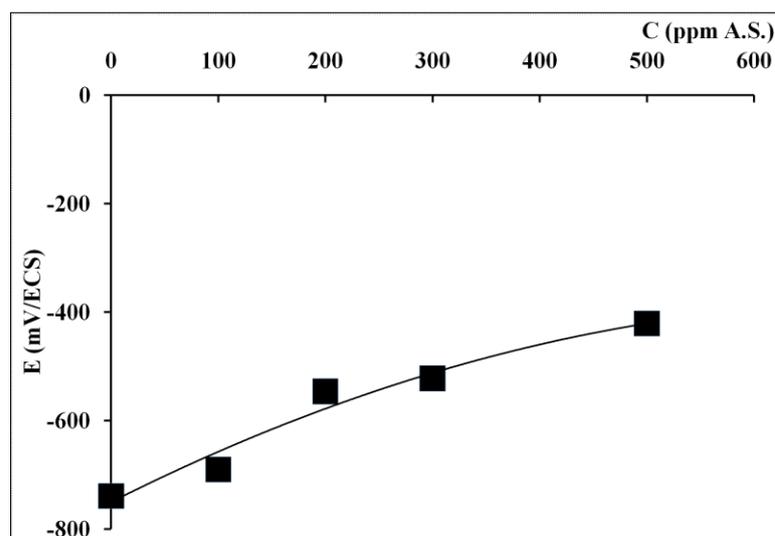


Figure IV. 2. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration d'Allium Sativum pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante après 2h d'immersion

La Figure IV. 2 présenté l'évolution du potentiel libre de l'alliage Al-Mn en fonction de la concentration d'Allium Sativum à la température ambiante, après 2h d'immersion (quand le potentiel arrive à sa stabilisation). On peut noter que pour des concentrations plus importantes d'Allium Sativum, l'anoblissement du potentiel libre est de plus en plus important (de -740 à -421 mV/ECS).

Cet anoblissement du potentiel libre indique un recouvrement de la surface de l'alliage Al-Mn avec des produits ou avec certains composés de l'inhibiteur vert, qui diminuent le taux de corrosion.

IV.1.1.1.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations d'Allium Sativum

Les courbes de polarisation pour l'alliage Al-Mn dans le milieu éthylène glycol en présence ou en l'absence de l'extrait d'Allium Sativum ont été tracées. La Figure IV. 3 montre les enregistrements potentiodynamiques obtenus pour l'alliage Al-Mn après les 2 h d'immersion dans ce milieu.

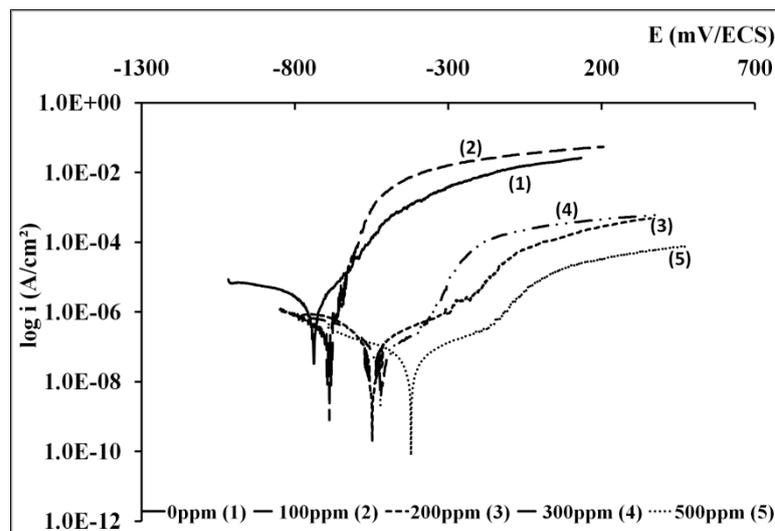


Figure IV. 3. Tracés potentiodynamiques pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante dans la solution 30% vol.  thyl ne glycol + 100 ppm NaCl et différentes concentrations d'Allium Sativum

L'ajout des différentes concentrations d'Allium Sativum a un effet bénéfique, il déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques par rapport au résultat obtenu en l'absence de l'inhibiteur.

L'Allium Sativum conduit à une diminution des densités de courant de corrosion.   basse concentration de l'inhibiteur, la branche anodique du tracé potentiodynamique présente une forte augmentation qui suggère une dissolution de la matrice de l'alliage. Pour des

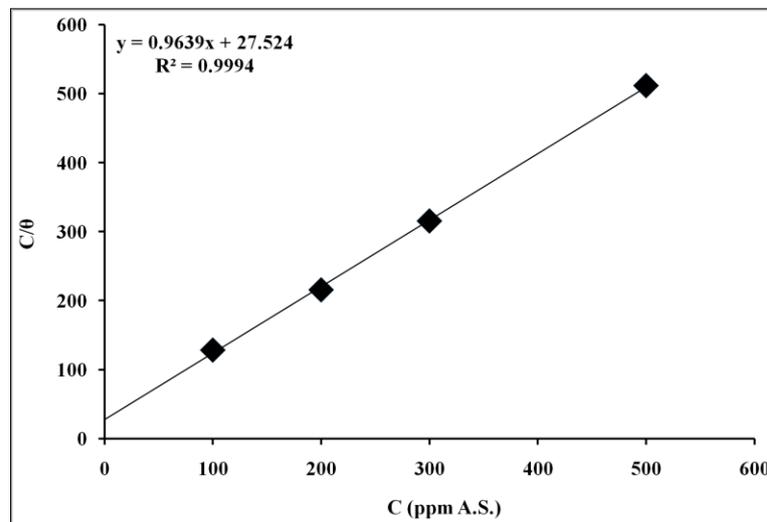
concentrations plus importantes de l'inhibiteur (à partir de 200 ppm A.S.), on peut observer un changement de l'allure des courbes avec apparition d'un domaine de passivation anodique.

Le Tableau IV. 1 présente les paramètres électrochimiques de l'alliage Al-Mn déterminés à partir des courbes de polarisation.

*Tableau IV. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante dans la solution éthylène glycol+100 ppm à différentes concentrations d'*Allium Sativum**

C (ppm)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	EI (%)	θ
0	-739	1,13	85	145	-	-
100	-690	0,25	30	210	71	0,7099
200	-546	0,08	170	115	93	0,9280
300	-522	0,05	168	115	95	0.9515
500	-421	0,02	160	135	98	0.9777

En présence d'extrait d'ail les valeurs des coefficients de Tafel, β_a et β_c changent significativement, ce qui indique que le mécanisme d'inhibition se produit en bloquant les sites anodiques actifs et les sites cathodiques à la surface de l'alliage Al-Mn. Au-dessus de 100 ppm d'inhibiteur, le coefficient anodique, β_a croît toujours pour les solutions inhibées, ce qui indique des modifications dans le mécanisme de corrosion d'Al-Mn et l'effet bénéfique d'*Allium Sativum* sur la réaction anodique.



*Figure IV. 4. Isotherme de Langmuir pour l'alliage Al-Mn dans la solution 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl + *Allium Sativum**

On peut conclure que l'extrait d'Allium Sativum agit comme un inhibiteur de corrosion anodique.

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface métallique, θ , augmentent avec l'augmentation de la concentration d'Allium Sativum, Tableau IV. 1.

Pour la température ambiante on a tracé la courbe C/θ en fonction de la concentration d'Allium Sativum (C-ppm A.S.), Figure IV. 4. Ce tracé donne une ligne droite indiquant que l'adsorption d'Allium Sativum à la surface de l'alliage Al-Mn suit l'isotherme de Langmuir.

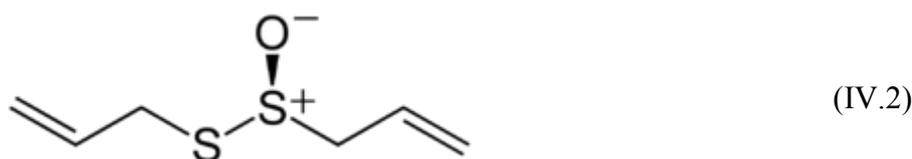
L'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface métallique étant saturée lors du remplissage de la monocouche.

Le principal composé organique de l'ail est l'allicine, mais ce n'est pas le seul, et il ne nous est pas possible, dans l'état actuel de notre recherche, de savoir si c'est effectivement l'allicine ou un autre constituant de cette plante qui est responsable de cet effet inhibiteur par adsorption sur la surface métallique.

Aussi dénommé diallyl thiosulfonate, l'allicine dont le nom normalisé IUPAC est le prop-2-ène-1-sulfinothioate de S-prop-2-én-1-yle a pour formule brute $C_6H_{10}OS_2$:



Et pour formule développée plane :



C'est par son groupement fonctionnel thiosulfinate $R-S(=O)-S-R$ qu'il pourrait s'adsorber sur les métaux en raison des doublets électroniques non liants de l'atome d'oxygène. L'élément soufre S, de numéro atomique $Z_S=16$ et de structure électronique $1s^22s^22p^63s^23p^4$ est un chalcogène, homologue de l'oxygène ; il possède donc aussi deux doublets non liants et peut être électrodonneur, il serait dans ce cas co-responsable avec O de l'adsorption de ce composé par formation de liaisons intermoléculaires à la surface des métaux.

L'inhibition de la corrosion d'alliage Al-Mn pourra être renforcée par synergie entre les molécules organo-soufre existant dans la composition d'Allium Sativum, mais pour préciser la nature du constituant intéressant de l'ail pour son effet filmogène donc protecteur, une étude plus spécifique serait nécessaire.

Le pouvoir protecteur est de 70% pour une concentration de 100 ppm d'Allium Sativum et atteint 97% pour 500 ppm de l'extrait d'Allium Sativum, voir Figure IV. 5.

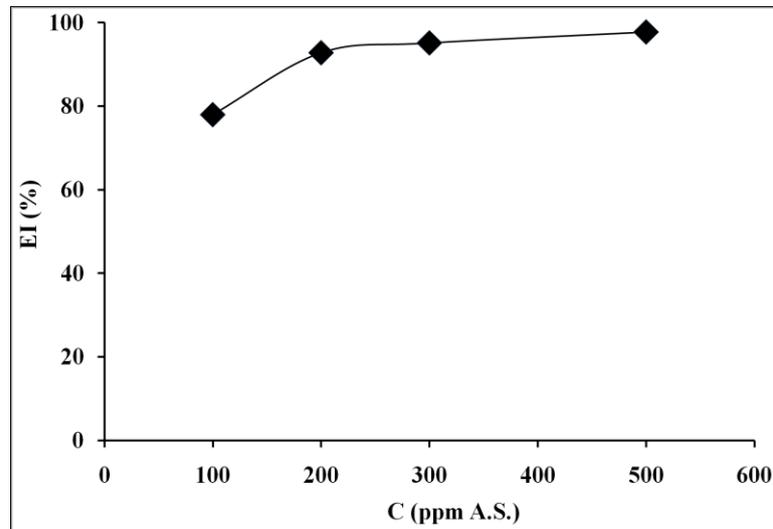


Figure IV. 5. Efficacité d'inhibiteur Allium Sativum pour l'alliage Al-Mn

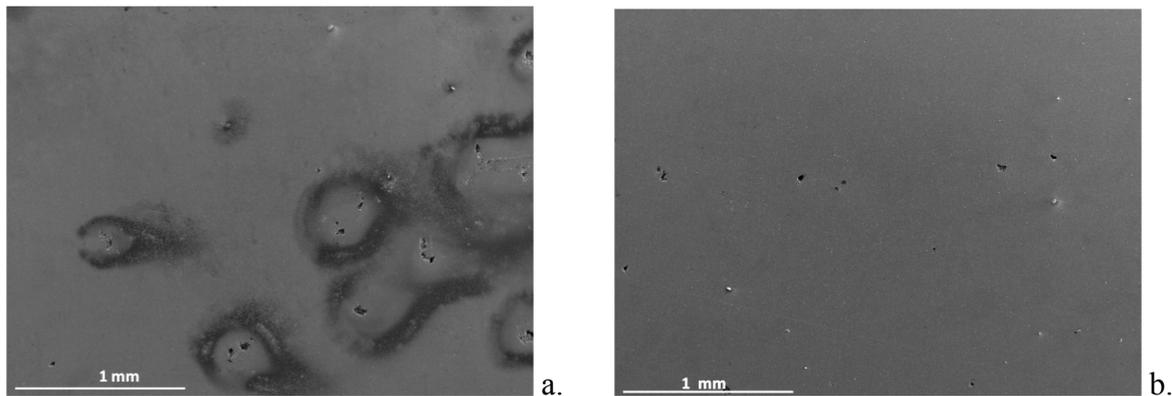


Figure IV. 6. Images MEB réalisées après les essais de polarisation pour l'alliage Al-Mn dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et a. sans et b. 300 ppm Allium Sativum

Les observations en microscopie électronique à balayage des surfaces métalliques après les essais potentiodynamiques ont montré qu'à plus de 200 ppm Allium Sativum le nombre de piqûres diminue considérablement (Figure IV. 6).

IV.1.1.2. Comportement électrochimique du matériau sandwich

IV.1.1.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour différentes concentrations d'Allium Sativum

L'évolution du potentiel d'abandon sur une durée maximale des deux heures d'immersion du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si, à la température ambiante, pour différentes

concentrations d'Allium Sativum dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl, est présentée dans la Figure IV. 7.

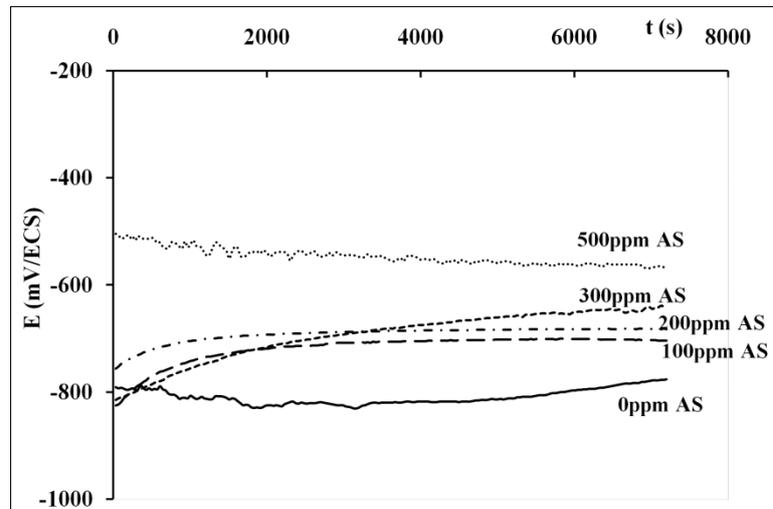


Figure IV. 7. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et différents ajouts d'Allium Sativum

La stabilisation du potentiel libre pour l'essai sans Allium Sativum se réalise après une heure d'immersion à -774 mV/ECS.

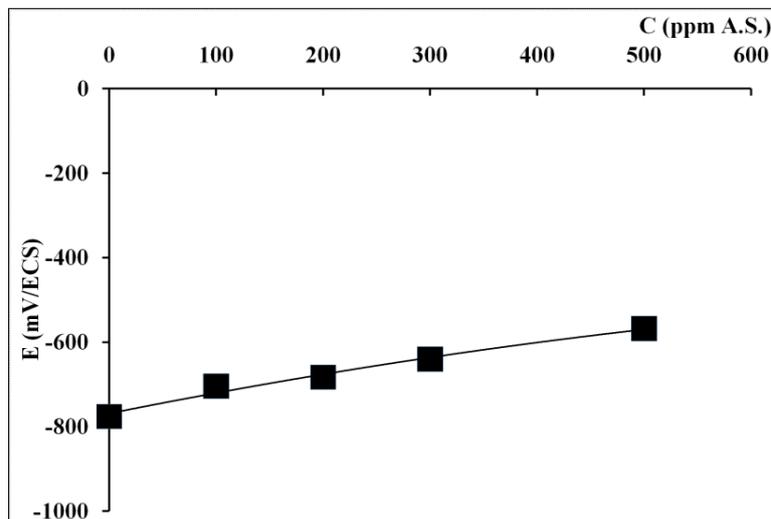


Figure IV. 8. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration d'Allium Sativum pour le matériau sandwich à la température ambiante après 2h d'immersion

Lorsque dans la solution d'éthylène glycol est ajoutée l'Allium Sativum on observe une augmentation du potentiel avec la concentration d'inhibiteur, indiquant la formation du film protecteur sur la surface d'échantillon.

La réponse immédiate de l'ajout d'Allium Sativum dans la solution électrolytique est l'anoblissement du potentiel libre avec 200 mV, Figure IV. 8.

IV.1.1.2.2. Courbes de polarisation pour différentes concentrations d'Allium Sativum

Les courbes de polarisation réalisées à la température ambiante pour le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl en l'absence et en présence de l'extrait d'Allium Sativum sont regroupées sur la Figure IV. 9.

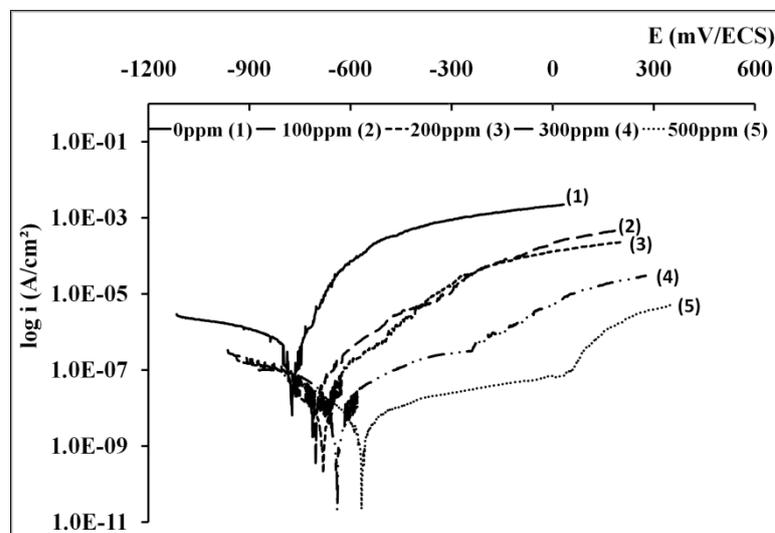


Figure IV. 9. Tracés potentiodynamiques pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl à différentes concentrations d'Allium Sativum

Pour la solution éthylène glycol + 100 ppm NaCl sans inhibiteur de corrosion, la branche anodique de la courbe de polarisation présente une forte augmentation des densités de courants anodiques, qui prédit une attaque par piqûres de la surface. Le processus de diffusion de l'oxygène régit le processus cathodique.

L'ajout de l'inhibiteur en solution induit un déplacement du potentiel de corrosion vers de valeurs plus nobles et une diminution importante du courant de corrosion. On a observé un début de domaine de passivation anodique à partir de 200 ppm d'Allium Sativum, plus nettement marqué pour 300 et 500 ppm.

Tous les paramètres électrochimiques ont été déterminés comme précédemment pour l'alliage Al-Mn à partir des courbes de polarisation, Tableau IV. 2.

Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution éthylène glycol+100 ppm à différentes concentrations d'Allium Sativum

C (ppm)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	EI (%)	θ
0	-774	0,3	65	145	-	-
100	-703	0,03	180	185	90	0,8979
200	-681	0,02	110	190	92	0,9197
300	-640	0,01	205	180	95	0,9468
500	-568	0,004	310	180	98	0,9843

Les données ci-dessus montrent que lorsque les concentrations d'Allium Sativum augmentent les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent. On peut observer que le coefficient β_a de Tafel change en présence d'Allium Sativum par rapport à la solution "blanc" (0 ppm A.S.), ce résultat traduit l'effet de l'extrait sur la réaction anodique, donc l'extrait d'ail agit comme un inhibiteur anodique.

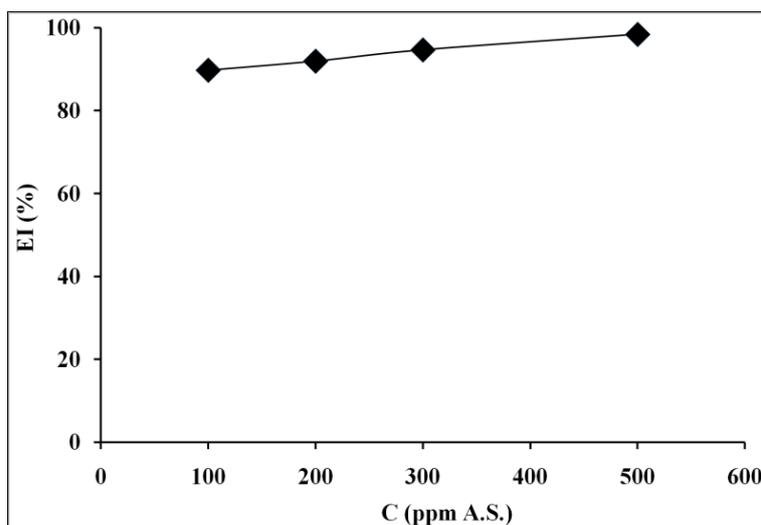


Figure IV. 10. Efficacité d'inhibiteur Allium Sativum sur Al-Si/Al-Mn/Al-Si

L'action inhibitrice d'Allium Sativum peut être due à l'adsorption de ses molécules sur la surface du matériau sandwich, réalisant une barrière entre le métal et le milieu.

Quand la concentration de l'extrait augmente, le taux de recouvrement augmente aussi et donc également l'efficacité d'inhibiteur. Pour la concentration maximale étudiée l'efficacité est de 98%, Figure IV. 10. Les pouvoirs protecteurs sont similaires pour les deux matériaux.

La Figure IV. 11 indique que l'adsorption de l'Allium Sativum à la surface du matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si suit l'isotherme de Langmuir, résultat similaire à ce qui a été observé dans le cas de l'alliage Al-Mn.

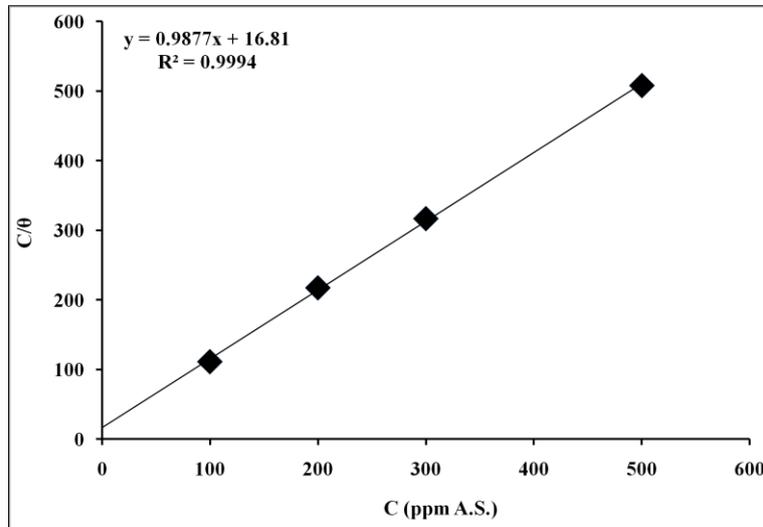


Figure IV. 11. Isotherme de Langmuir pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution contenant Allium Sativum

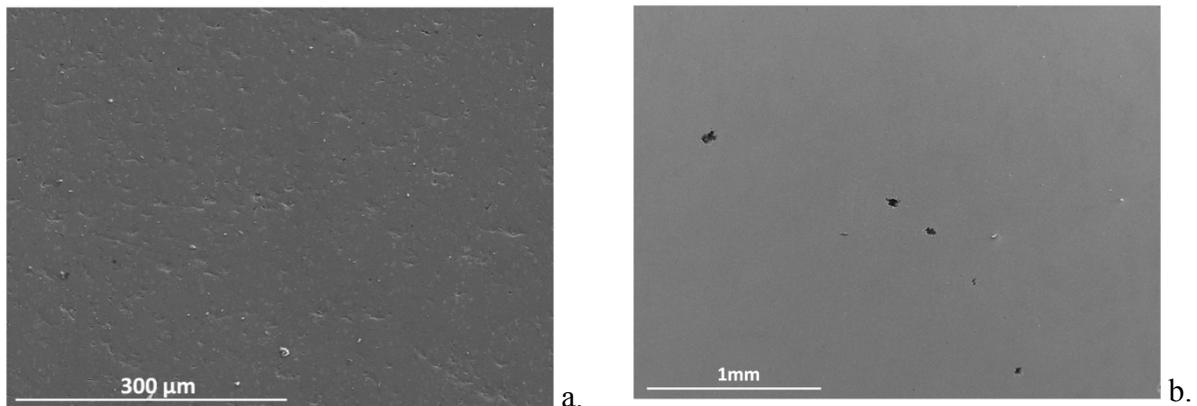


Figure IV. 12. Images MEB réalisées après les essais de polarisation pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et a. sans b. 300 ppm Allium Sativum

L'analyse en microscopie électronique à balayage, après les essais potentiodynamiques montre que, comme pour l'alliage Al-Mn, l'augmentation de la concentration d'Allium Sativum diminue considérablement le nombre des piqûres en surface (Figure IV. 12). Une apparition des piqûres reste toutefois possible même en présence de l'inhibiteur lors d'une forte polarisation anodique.

IV.1.1.3. Bilan

L'addition de l'extrait d'Allium Sativum a eu un effet bénéfique sur l'inhibition de la corrosion en milieu éthylène glycol des deux matériaux étudiés.

A la température ambiante, en l'absence de l'extrait, l'évolution du potentiel d'abandon caractérise l'attaque de la surface métallique. En présence de l'Allium Sativum le déplacement des potentiels libres vers des valeurs plus anodiques caractérise la formation d'une couche protectrice en surfaces des deux matériaux.

L'augmentation de la concentration de l'extrait diminue les densités de courant de corrosion, donc les vitesses de corrosion. L'apparition des paliers de passivation met aussi en évidence le processus d'inhibition.

L'Allium Sativum peut être considéré comme un inhibiteur anodique, son adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir en formant une monocouche moléculaire.

Cette monocouche pourra être formée par les différentes molécules existantes dans la composition du l'ail, agissant par effet de synergie.

Allium Sativum présente une bonne efficacité à faibles concentrations (d'environ 92% pour 200ppm) dans le cas de deux matériaux.

L'observation des surfaces après les essais a révélé une diminution considérable du nombre des piqûres à partir de 300 ppm Allium Sativum.

IV.2. Etude à différentes températures

Une autre originalité de cette étude a été d'observer l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait d'Allium Sativum. Ce paragraphe présente en premier les résultats obtenus aux différentes températures en absence de l'inhibiteur, suivis par ceux en présence d'inhibiteur pour les deux matériaux étudiés.

IV.2.1. Etude à différentes températures en l'absence d'Allium Sativum

IV.2.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion en l'absence d'Allium Sativum

L'évolution du potentiel libre en fonction du temps, pour les deux matériaux, dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl en l'absence d'Allium Sativum et à différentes températures (25, 40, 60 et 80°C) est regroupée dans la Figure IV. 13.

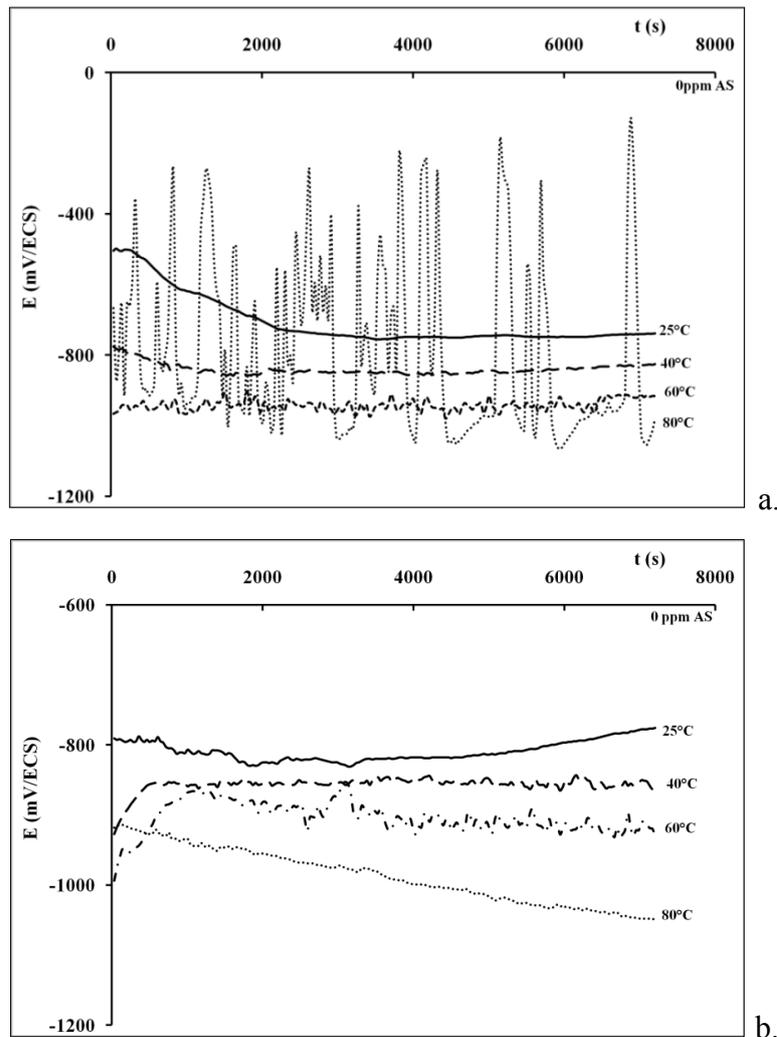


Figure IV. 13. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions électrolytiques en l'absence d'*Allium Sativum* pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich

On peut observer que, pour les deux matériaux, les potentiels naturels se déplacent vers des valeurs plus électro-négatives avec l'augmentation de la température. Dans un domaine de 20°C le potentiel d'abandon diminue d'environ 50 mV.

Avec l'augmentation de température le potentiel libre chute de plusieurs centaines de mV pour les deux matériaux, et l'effet est très marqué à 80°C. Pour l'alliage AlMn, les grandes fluctuations observées à cette température traduisent l'instabilité du système, alors que pour le matériau sandwich on observe une décroissance assez régulière qui indiquerait une faible protection du film naturel d'alumine.

IV.1.2.1.2. Courbes potentiodynamiques en absence d'*Allium Sativum*

Dans la Figure IV. 14 sont présentées les courbes potentiodynamiques à différentes températures pour les deux matériaux dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl en l'absence d'*Allium Sativum*.

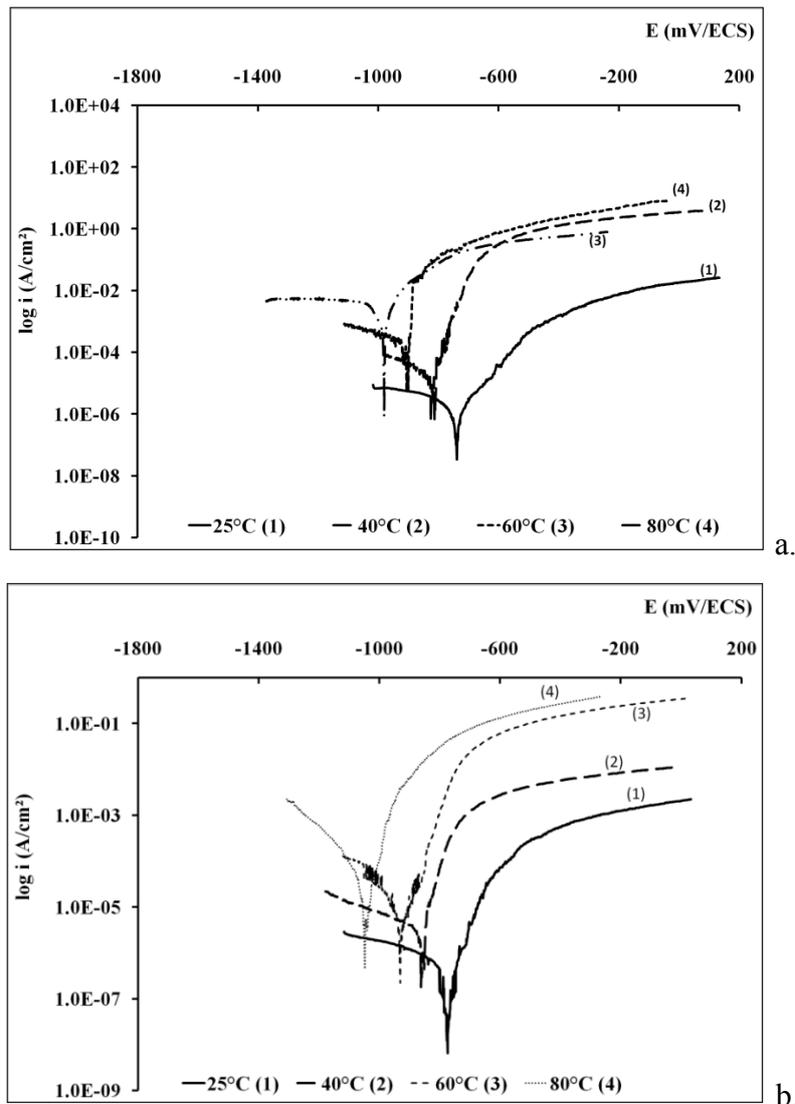


Figure IV. 14. Tracés potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans la solution électrolytique en l'absence d'*Allium Sativum*: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

La première constatation intéressante est l'absence de palier anodique quelle soit la température étudiée, la branche anodique s'élevant très rapidement à partir du potentiel de corrosion. Les densités de courant sont d'autant plus grandes que la température est plus élevée et les valeurs des potentiels de corrosion sont plus négatives. Ces observations confirment l'accélération de la cinétique de corrosion des alliages et complètent les renseignements issus des courbes OCP.

IV.2.2. Etude à différentes températures en présence de l'*Allium Sativum*

IV.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion en présence d'*Allium Sativum*

Les évolutions des potentiels libres en fonction du temps pour les matériaux étudiés dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl et 300 ppm *Allium Sativum* aux différentes températures sont regroupées dans la Figure IV. 15.

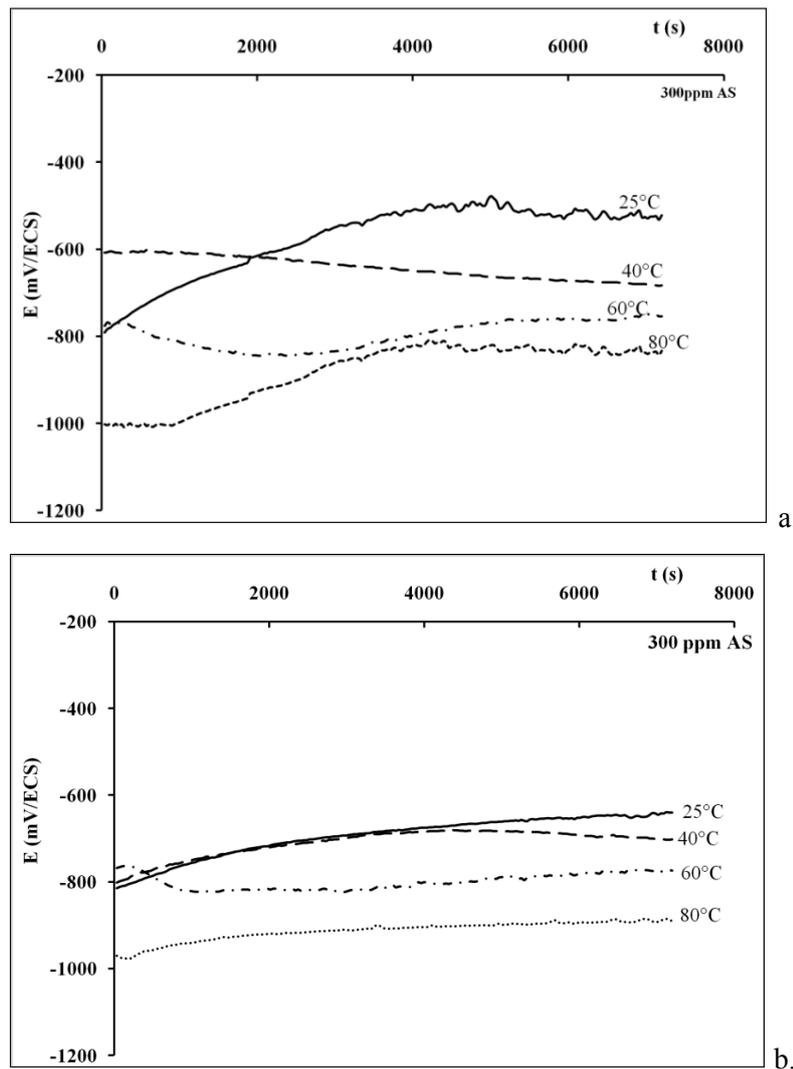


Figure IV. 15. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions avec 300 ppm *Allium Sativum* pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich

Ces évolutions montrent des comportements en corrosion similaires pour les deux matériaux, le déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la température (200 et 300 mV/ECS pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si et Al-Mn respectivement).

Pour les deux matériaux, l'allure des courbes est caractéristique de la formation d'un film sur la surface de l'électrode active, elle peut être attribuée à l'adsorption spontanée des molécules inhibitrices sur la surface métallique.

A 60°C, le potentiel commence par diminuer, juste après l'immersion des échantillons, mais pour se remettre à croître ensuite, ce qui montre que l'attaque possible de la surface peut être stoppée ou ralentie par l'adsorption en surface des molécules d'Allium Sativum et la formation d'une couche protectrice.

Les tests expérimentaux ont mis en évidence le fait que pour toutes les températures d'essais son effet est bénéfique et que les potentiels sont déplacés vers de valeurs plus anodiques qu'en absence de ce produit.

L'évolution des potentiels libres en fonction du temps, pour les matériaux étudiés dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl en présence de différents teneurs d'Allium Sativum à 80°C sont regroupées dans la Figure IV. 16.

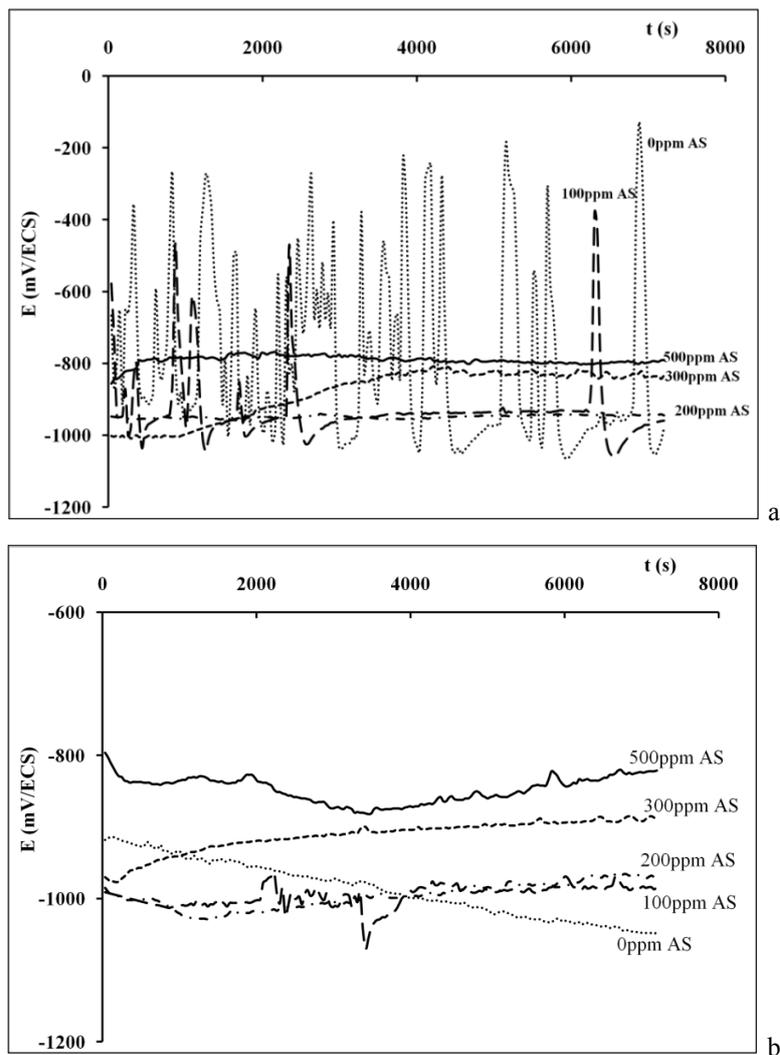


Figure IV. 16. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions avec Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich à 80°C.

En absence de l'inhibiteur ou en présence de faibles concentrations le potentiel libre présente des fluctuations, mais pour des concentrations plus importantes d'Allium Sativum le potentiel tend à se stabiliser au cours du temps, avec la formation d'une couche de surface protectrice diminuant la sensibilité à l'attaque corrosive.

IV.2.2.2. Courbes potentiodynamiques dans la solution électrolytique avec Allium Sativum

L'influence de la température sur le comportement des deux matériaux dans la solution électrolytique 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl et 300 ppm Allium Sativum aux différentes températures est donnée par les tracés potentiodynamiques présentés dans la Figure IV. 17.

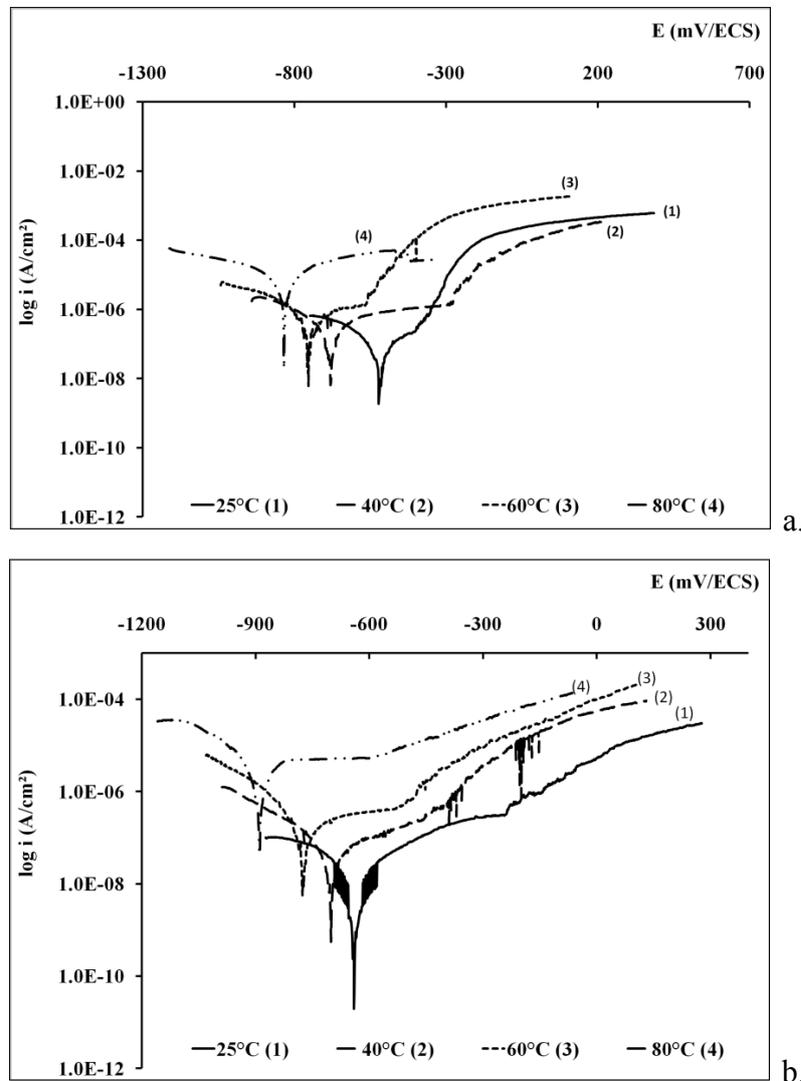


Figure IV. 17. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion dans la solution électrolytique avec 300 ppm Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich

Les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs plus négatives et les densités de courant de corrosion vers des valeurs plus importantes. Il est intéressant de noter la présence des paliers de passivation anodiques pour des températures très élevées indiquant un blocage de la réaction d'oxydation du métal par la formation du film protecteur.

Pour les deux matériaux les densités de courant de corrosion présentent les mêmes ordres de grandeur à chaque température utilisée.

Le taux d'efficacité de 300 ppm Allium Sativum pour les quatre températures d'essai a été déterminé à partir de la relation I.4. La détermination des courants de corrosion a été effectuée à partir des tracés potentiodynamiques. Pour les essais effectués sans inhibiteur, la valeur du courant de corrosion a été déterminée soit par l'intersection des tangentes aux courbes anodique et cathodique au potentiel de corrosion, soit en prolongeant le plateau cathodique, selon le cas. Pour les essais réalisés en présence de l'inhibiteur, le courant a été calculé en prolongeant le plateau anodique jusqu'au potentiel de corrosion.

Que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur, de manière générale les densités de courant de corrosion augmentent avec la température.

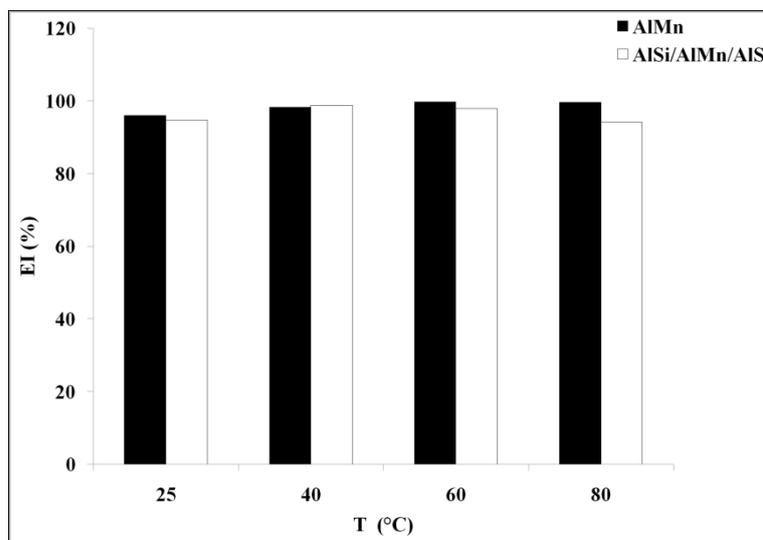


Figure IV. 18. Evolution de l'efficacité inhibitrice d'Allium Sativum avec la température (30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl + 300 ppm A.S.)

L'évolution de l'efficacité d'Allium Sativum en fonction de la température, pour les deux matériaux est présentée sur la Figure IV. 18. Le pouvoir protecteur pour 300 ppm Allium Sativum est supérieur à 95%, montrant l'effet bénéfique de cet extrait sur la protection des matériaux étudiés.

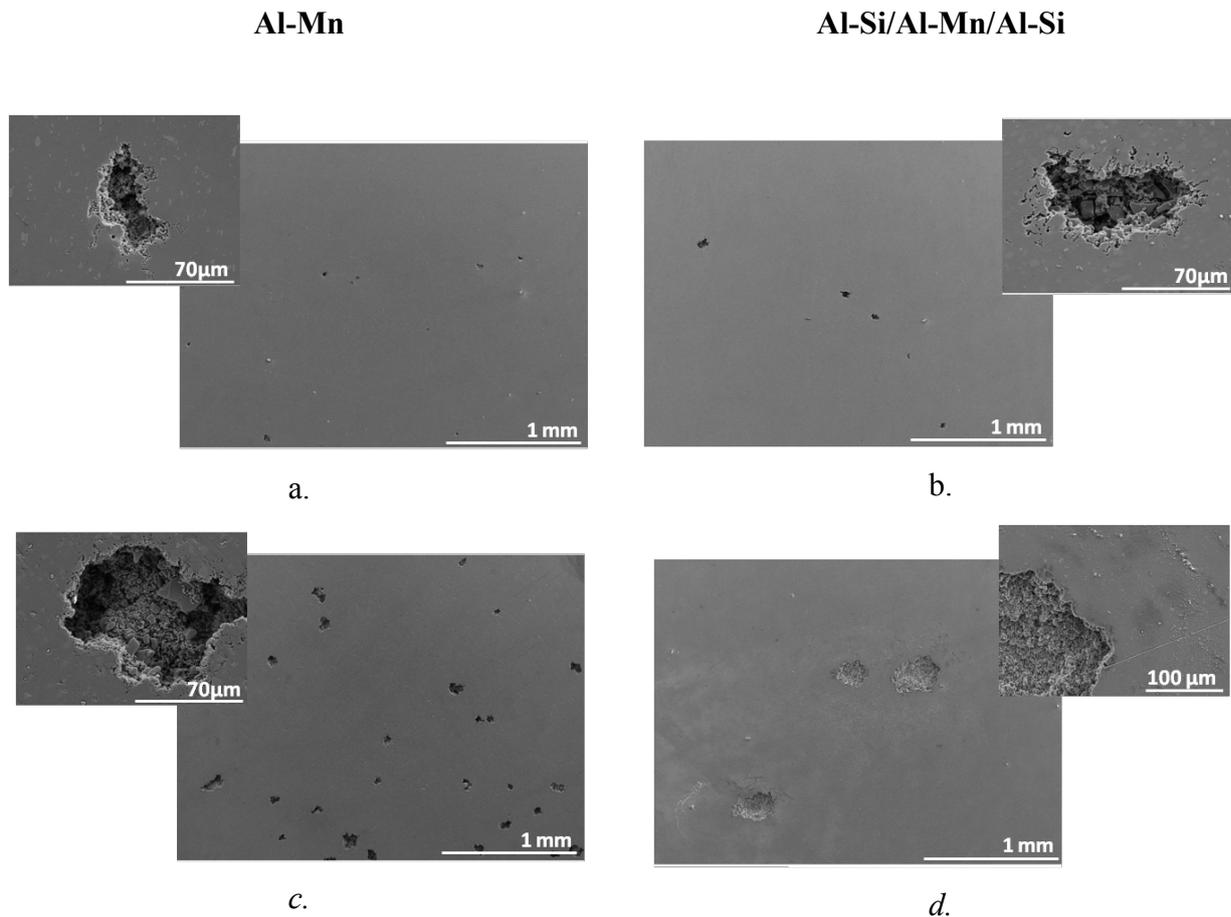


Figure IV. 19. Images MEB réalisées après les essais de polarisation dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl + 300 ppm *Allium Sativum*. Influence de la température pour Al-Mn (a. 25°C et c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b. 25°C et d. 80°C)

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure IV. 19) réalisées après les essais électrochimiques confirment les résultats électrochimiques obtenus.

Les surfaces testées en solution à la température ambiante présentent moins des piqûres que celles testées à 80°C. Ces piqûres peuvent apparaître aussi à cause de la forte polarisation anodique.

On remarque un nombre plus important des piqûres sur la surface de l'alliage Al-Mn par rapport à Al-Si/Al-Mn/Al-Si. A 80°C, le diamètre d'une piqûre est deux fois plus grand, d'environ 70 μm pour Al-Mn et 250 μm pour le matériau sandwich.

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration de l'inhibiteur à une température donnée, des tracés potentiodynamiques ont été réalisés à 80°C, Figure IV. 20.

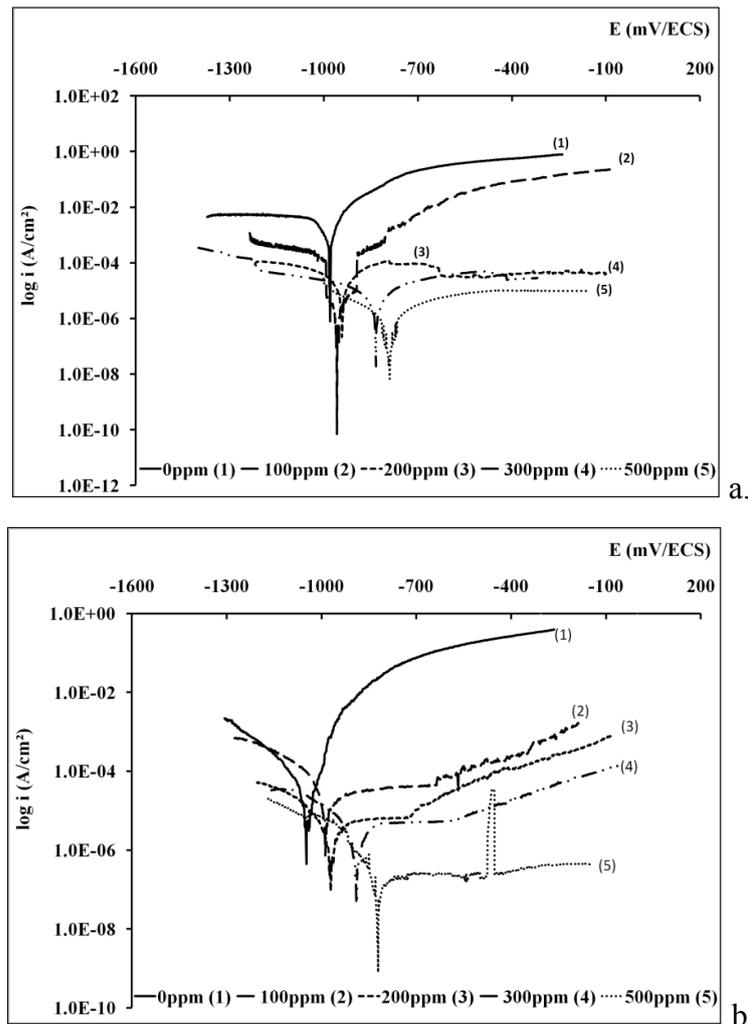


Figure IV. 20. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion, à 80°C dans la solution électrolytique en présence d'*Allium Sativum*: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

A 80°C, l'augmentation de la teneur en inhibiteur de 0 à 500 ppm déplace le potentiel de corrosion d'environ 200 mV/ECS vers des valeurs plus positives. Même à cette température élevée, on constate une diminution importante de la densité du courant de corrosion, due à l'ajout de l'inhibiteur dans la solution électrolytique. Aux concentrations supérieures à 200 ppm les densités diminuent d'un facteur 10^3 .

Il est également à noter que les tracés potentiodynamiques présentent de larges domaines de passivation anodiques. La croissance de ces plateaux est liée à l'augmentation de la concentration d'*Allium Sativum*.

IV.2.2.3. Effet de la concentration d'extrait et de la température sur la formation du film passif

Pour confirmer et compléter les résultats précédemment obtenus des courbes de polarisation à la concentration minimale et maximale ont été tracées pour la température ambiante et 80°C Figure IV. 21.

Pour les deux matériaux, à 100 ppm AS, et à 25°C, les courbes ne présentent pas de paliers de passivation. Pour le matériau sandwich, l'apparition du plateau de passivation à la concentration de 100 ppm Allium Sativum est observée à 80°C, mais pratiquement pas pour l'alliage Al-Mn.

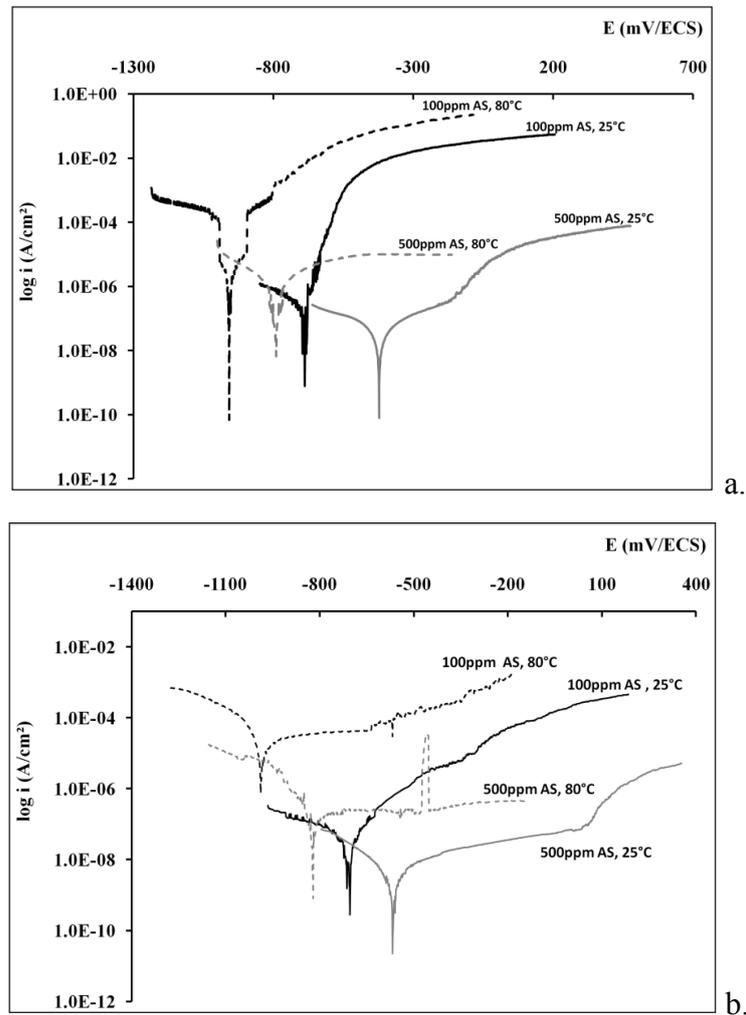


Figure IV. 21. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion dans la solution électrolytique en présence d'Allium Sativum: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si

A 500 ppm et 25°C les courbes des deux alliages présentent des paliers de passivation. Il faut remarquer que dans le cas du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si le palier est de 650 mV, ce qui est beaucoup plus étendu que pour l'alliage Al-Mn. Dans tous les cas, les densités de courant anodiques pour le matériau sandwich sont inférieures à celles obtenus avec l'alliage Al-Mn ce qui révèle une meilleure résistance à la corrosion dans ce milieu.

IV.3. Conclusions sur le comportement à la corrosion des deux matériaux en milieu contenant d'Allium Sativum

Dans ce chapitre l'efficacité d'un extrait d'Allium Sativum pour la protection anticorrosion de l'alliage Al-Mn et du matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si a été étudiée par méthodes électrochimiques.

L'étude à la température ambiante a permis de préciser le rôle de l'extrait d'Allium Sativum. Ce dernier a été trouvé ayant un effet bénéfique sur l'inhibition de la corrosion en milieu éthylène glycol de ces deux matériaux.

En absence de l'extrait, l'évolution du potentiel libre en fonction du temps caractérise l'attaque de la surface métallique. En sa présence il y a un déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins négatives qui caractérise la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.

Le processus d'inhibition a été mis en évidence par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles, par la diminution des densités de courant de corrosion et par l'apparition des paliers de passivation anodique. Ces modifications apparaissent quand la concentration d'Allium Sativum augmente.

Allium Sativum agit comme un inhibiteur anodique. Pour préciser la nature du constituant intéressant de l'ail pour son effet filmogène donc protecteur, une étude plus spécifique serait nécessaire.

Son adsorption à la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir, montrant la formation d'une couche monomoléculaire.

Une bonne efficacité de l'extrait a été déterminée pour les deux matériaux, comme étant d'environ 92% pour un ajout de 200 ppm.

Les surfaces analysées après les tests électrochimiques indiquent une diminution considérable du nombre des piqûres à partir de 300 ppm Allium Sativum.

Pour montrer l'efficacité de cet extrait à différentes températures on a réalisé des tests en présence et en absence d'inhibiteur.

En l'absence d'inhibiteur et à toutes les températures l'évolution du potentiel caractérise des phénomènes de corrosion, avec la formation de produits de corrosion. L'accélération de la cinétique de corrosion des matériaux a été confirmée par une augmentation des densités de courant de corrosion et par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Pour une concentration donnée de 300 ppm Allium Sativum, les potentiels de corrosion se déplacent vers de valeurs plus négatives et les densités de courant de corrosion augmentent,

mais sont toujours inférieures à celles obtenues en absence de l'extrait. Des paliers de passivation anodiques sont présents pour les températures très élevées indiquant, un blocage de la réaction d'oxydation du métal par la formation du film protecteur.

Les densités de courant de corrosion pour les deux matériaux présentent les mêmes ordres de grandeur à chaque température utilisée.

Les surfaces analysées après les essais électrochimiques aux différentes températures révèlent la présence des plusieurs piqûres à la température de 80°C, qui peuvent apparaître à cause de la forte polarisation anodique.

Mais, la surface de l'alliage Al-Mn présente un nombre plus important des piqûres que le matériau sandwich.

L'effet de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (0 à 500 ppm), à une température donnée, de 80°C est représenté par le déplacement du potentiel d'environ 200 mV/ECS vers des valeurs plus positives. Par rapport à la solution sans inhibiteur, une diminution des densités de courant de corrosion est observée (facteur 10^3). L'apparition du palier de passivation est relatée à partir des concentrations de 100 ppm pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si et de 200 ppm pour l'alliage Al-Mn. Avec l'augmentation de la concentration ces plateaux sont plus importants.

Les courbes potentiodynamiques tracées aux concentrations et aux températures minimales et maximales ont complété les résultats. A la température minimale (25°C), les branches anodiques indiquent la dissolution des matériaux. Par contre un palier de passivation apparaît à 80°C pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si.

Pour la concentration maximale de 500 ppm de l'extrait aux températures utilisées, les matériaux présentent des densités de courant de corrosion inférieures à celles obtenues pour 100 ppm. Des paliers de passivation anodiques de 600 mV confirment l'action de l'inhibiteur.

Pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si les valeurs de densités de courant sont inférieures à celles de l'alliage Al-Mn, montrant sa meilleure résistance à la corrosion dans ce milieu.

Le pouvoir protecteur pour 300 ppm *Allium Sativum* est supérieur à 95%, montrant l'effet bénéfique de cet extrait sur la protection des matériaux étudiés.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier le comportement en corrosion d'un nouveau matériau destiné à être utilisé pour la fabrication de pièces intégrées à des circuits de refroidissement automobiles. Ce matériau dit "matériau sandwich" constitué d'un cœur en alliage Al-Mn recouvert par placage sur chaque face d'une mince plaque d'alliage Al-Si et donc de structure Al-Si/Al-Mn/Al-Si est prévu pour être en contact avec un liquide de refroidissement commercial dénommé Glaceol D, contenant dans sa formulation un inhibiteur de corrosion le tolytriazole.

Cette étude de caractérisation comportementale de ce matériau a été menée à partir de tests électrochimiques stationnaires classiques (suivi de potentiel en temps, tracés de courbes intensité potentiel, détermination de résistances de polarisation), couplés à des observations métallographiques. Les principaux paramètres retenus ont été d'une part l'influence d'un prétraitement de surface du métal, et les conditions physicochimiques du milieu d'étude comme la teneur en produits actifs (en choisissant la dilution du Glaceol D, on fixe la teneur en inhibiteur), la nature de l'eau de dilution (permutée ou enrichie en NaCl) et la température: température stationnaire (entre la température ambiante et 80°C) ou cyclage thermique.

Outre cet inhibiteur classique et industriellement utilisé, contenu dans la formulation du produit commercial recommandé par l'industrie automobile franco-roumaine "Dacia-Renault", nous avons tenté une nouvelle approche originale en testant l'efficacité d'un inhibiteur vert - extrait de plantes: l'*Allium Sativum* (ou ail), dont le principal composant actif est l'allicine. Par son groupement fonctionnel de type thiosulfinate $R-S(=O)-S-R$, et les atomes électrodonneurs que sont le soufre et l'oxygène disposant de doublets non liants, ce composé possède les caractéristiques d'un produit filmogène et entre dans la catégorie des nouveaux types d'inhibiteurs verts investigués depuis quelques années. Une telle étude n'avait jamais été menée sur ce produit pour cette application dans nos conditions. Aussi, il s'agit là d'un point original de notre travail.

D'autre part, dans le but d'établir l'éventuelle supériorité de comportement de ce matériau sandwich, nous avons, pour comparaison, testé aussi dans nos conditions de concentration et de température, l'alliage Al-Mn, ayant fait l'objet d'un travail de thèse précédent [DIN 05], et l'aluminium pur 99,99%.

En ce qui concerne les résultats obtenus à température ambiante, en absence de Glaceol D, pour les deux matériaux, alliage Al-Mn et matériau sandwich, on peut conclure que l'évolution du potentiel libre caractérise une tendance marquée à la corrosion uniforme, atténuée toutefois par la formation de la couche d'alumine protectrice. Par contre la présence du

tolyltriazole, déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion; ces changements sont de plus en plus marqués quand la concentration de Glaceol D ajoutée est plus importante.

L'inhibiteur étudié, le tolyltriazole, contenu dans le liquide commercial Glaceol D, a été identifié comme étant un inhibiteur anodique. Il bloque la dissolution métallique en formant une couche monomoléculaire en surface et n'influe pas sur la réaction de réduction de l'oxygène dissous en solution. La formation de cette couche physisorbée de tolyltriazole suit l'isotherme de Langmuir et pour les faibles concentrations (10 ou 20% vol. en Glaceol D) la couche formée est moins stable ou moins couvrante. Il apparaît donc nécessaire de ne pas trop diluer le liquide de refroidissement, et à température ambiante, la concentration de 40% vol. Glaceol D semble être optimale pour la protection de ces deux matériaux (alliage et sandwich).

Déjà, pour une concentration de 30% vol. Glaceol D l'efficacité de l'inhibiteur est de 90% pour l'alliage Al-Mn et plus de 97% pour le matériau sandwich, valeurs déterminées après stabilisation du couple matériau/milieu. En effet les caractéristiques électrochimiques (comme la résistance de polarisation par exemple) évoluent au cours de la première heure d'immersion, généralement dans le sens d'une amélioration de comportement (la R_p augmente) en raison de la cinétique de formation du film adsorbé protecteur. A température ambiante, et pour cette teneur de 30%, le matériau sandwich a un meilleur comportement en corrosion que l'alliage Al-Mn.

Nous avons pu établir que des quantités notables de NaCl (jusqu'à 1000 ppm) augmentent les densités de courant de corrosion, soit par conséquent la vitesse de corrosion. Ces teneurs en sel pourraient provenir de l'utilisation d'une eau de distribution, par un particulier non averti, lors du remplissage ou d'un complément pour mise à niveau de liquide du circuit de refroidissement. Si la teneur n'est que de 30% vol. Glaceol D la couche protectrice formée ne peut pas bien protéger les surfaces métalliques dans ces milieux très chlorurés (500 ou 1000 ppm NaCl). Dans ces conditions la vitesse de corrosion est accélérée et il apparaît une rupture du film par piqûres. Pour 40% vol. Glaceol D la vitesse de corrosion diminue avec le temps d'immersion, même quand on ajoute des quantités plus importantes de NaCl (par rapport à 30%vol. Glaceol D). Pour cette application également, dans ces milieux contenant des ions Cl^- , par rapport à l'alliage Al-Mn, le matériau sandwich présente également un meilleur comportement à la corrosion.

L'influence de la nature des éléments d'addition sur le comportement de ces deux matériaux, l'alliage et le matériau sandwich, a été déterminée par rapport à l'aluminium pur, testé dans les mêmes conditions et selon les mêmes procédures expérimentales. Le matériau

sandwich a montré un comportement similaire à celui de l'aluminium pur, par contre l'alliage Al-Mn s'est avéré plus sensible à la corrosion. Cette différence de comportement est liée à la microstructure des matériaux, à une proportion plus importante des phases intermétalliques riches en Fe ayant un comportement cathodique dans la réaction de dissolution de la matrice en aluminium, à une interface particule/matrice plus importante dans le cas de l'alliage Al-Mn.

L'étude en fonction de la température qui avait pour but de simuler les conditions réelles dans lesquelles se trouveront les matériaux lors de leur emploi, que ce soit en statique ou en cyclage nous a permis de conclure à la bonne efficacité du liquide de refroidissement commercial, Glaceol D même au cours de l'échauffement.

Il apparaît également que ces deux matériaux sont "autoréparants" et que, même si la sensibilité à la corrosion est exacerbée lors de l'échauffement, revenus à la température ambiante les paramètres électrochimiques retrouvent presque les valeurs initiales. Les essais de cyclage thermique nous ont donné des informations sur le recouvrement des surfaces métalliques. Après chaque cycle thermique l'inhibiteur tolytriazole semble avoir été réadsorbé, reformant la couche protectrice que l'on pense endommagée à 80°C.

Cette étude a aussi permis d'établir la supériorité du matériau sandwich par rapport à l'alliage Al-Mn pour toutes les températures testées, c'est-à-dire de l'ambiante à 80°C. Il serait intéressant de poursuivre cette étude pour des températures plus élevées, ce qui avec notre dispositif expérimental n'a pas été possible. Le temps qu'il nous aurait fallu consacrer pour apporter les adaptations nécessaires pour atteindre 90 ou 95°C nous aurait conduits à déborder du cadre limité en temps de ce travail de thèse.

Au cours de ce travail nous avons établi la possibilité d'utiliser un extrait végétal d'ail (*Allium Sativum*) comme inhibiteur de corrosion pour la protection de ces matériaux base aluminium: l'alliage Al-Mn et le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si. Certes, il s'agit de résultats à confirmer, en particulier en ce qui concerne la préparation des milieux inhibés et la mise en solution du principe actif de l'extrait; il est indispensable de maîtriser cette étape pour s'assurer de la reproductibilité des conditions d'essai. Il apparaît aussi nécessaire de déterminer la stabilité d'une formulation d'un produit commercial qui utiliserait ce principe actif pour connaître, même approximativement, la durée de vie en stockage et en service. Il nous apparaît donc nécessaire que des recherches soient poursuivies dans cette voie, par exemple en utilisant le composé allicine lui-même à la place d'extrait d'ail.

L'étude menée à la température ambiante nous a permis d'établir que cet extrait végétal agit comme un inhibiteur anodique filmogène formant une couche protectrice sur la surface métallique. Et les observations métallographiques des échantillons après essais électrochimiques font apparaître que l'ajout d'*Allium Sativum* au milieu corrosif limite l'étendue des zones attaquées et d'autant plus que la quantité ajoutée est plus importante. Sans ce composant les zones corrodées sont très nettes et assez vastes.

L'étude à différentes températures a confirmé l'effet inhibiteur de ce produit. Par rapport à une solution ne contenant pas d'*Allium Sativum* tous les essais réalisés dans des solutions inhibées avec ce produit ont conduit à des courbes intensité - potentiel présentant des grands paliers de passivation anodiques. Il est intéressant de noter que pour une concentration d'inhibiteur donnée l'étendue en potentiel des paliers de passivation s'agrandit avec l'augmentation de la température. Et les tracés C/θ quotient de la teneur en extrait par le taux de recouvrement de l'aire métallique, en fonction de cette même teneur C en extrait, montrent que l'effet inhibiteur suit l'isotherme de Langmuir, ce qui signifie que l'adsorption serait monomoléculaire.

Toutefois, si l'allicine est bien le principal constituant organique de l'ail, ce dernier contient plusieurs autres composés et il est assez difficile de dire lequel est réellement responsable de cette action inhibitrice d'un ajout d'extrait, lequel s'adsorbe réellement en surface. Il nous apparaît donc nécessaire que des recherches soient poursuivies dans cette voie, par exemple en utilisant le composé allicine lui-même à la place d'extrait d'ail.

Pour terminer, nous voudrions revenir sur les deux principaux aspects originaux de notre travail de recherche. Il s'agit d'une part de la détermination du comportement électrochimique du matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si en milieu Glaceol D - liquide de refroidissement commercial - qui s'est avéré "auto-réparant": au cours de cyclages thermiques si le film protecteur formé par action de l'inhibiteur inclus à la formulation est endommagé lors des montées en température, il se reconstitue ensuite lors du retour à température ambiante, propriété qui avait déjà été identifiée pour l'alliage Al-Mn, mais il ne nous est pas possible de préciser, dans l'état actuel de nos recherches s'il s'agit d'une repassivation ou d'une réadsorption, ou d'un tout autre mécanisme; d'autre part l'étude de la possibilité d'utiliser un extrait végétal d'ail (*Allium Sativum*) comme inhibiteur de corrosion pour la protection des alliages d'aluminium.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail:

- soit pour poursuivre dans le domaine des inhibiteurs classiques, comme le tolyltriazole, et le développement de nouveaux matériaux mieux adaptés à l'action protectrice de tels produits dans des conditions définies, afin de mieux comprendre le rôle de la microstructure et des particules intermétalliques sur la sensibilité à la corrosion métallique et les possibilités de protection en présence de tels inhibiteurs;
- soit pour développer de nouvelles approches dans le domaine des inhibiteurs verts et biodégradables non polluants dont l'emploi pourra être de plus en plus souvent souhaité dans les années à venir, en raison de leur caractère éco-compatible ou de leur faible coût; il s'agit là d'un champ d'investigation assez nouveau et pour lequel il apparaît intéressant d'entreprendre des études suivies afin d'établir en particulier les potentialités de nouveaux composés, de mieux comprendre les mécanismes par lesquels ils agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion, et de déterminer les éventuelles limites d'utilisation possibles, en particulier selon les conditions de température.

Bibliographie

Les références aux articles sont notés entre crochets [] aux sites électroniques figurent en fin de liste et sont notés entre accolades { }

- [ABD 06] ABDEL-GABER, A.M., ABD-EL-NABEY, B.A., SIDAHMED, I.M., EL-ZAYADY, A.M., SAADAWAY, M., Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion Science*, **48**, 9, 2765-2779, 2006;
- [ABH 04] ABDALLAH, M., Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22**, 2, 161-175, 2004;
- [ABR 95] ABRUDEANU, M., Coroziune si protectie anticoroziiva, ARS-TEMPUS Pitesti, 129pp., ISBN 973-96657-3-X, Pitesti,1995;
- [ABR 97] ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M., Durabilitate și coroziiune - tehnici de laborator, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești, 1997;
- [AGN 58] AGNEW, R.J., TRUITT, J.K., ROBERTSON, W.D., Corrosion of Metals in Ethylene Glycol Solutions, *Industrial and Engineering chemistry, SO*, **649**, 1958;
- [AMM 97] AMMELOOT, F., Etude des conditions de formation et de croissance de films minces à la surface de cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion, *Thèse*, Paris: Université de Paris VI, 1997;
- [ARE 02] ARENAS, M.A., CONDE, A., de DAMBORENEA, J.J., Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinsplate, *Corrosion Science*, **44**, 3, 511-520, 2002;
- [ASS 02] ASSOULI, B., Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, *Thèse génie de matériaux*, Lyon: INSA de Lyon, 164pp, N° 02 ISAL 0103, 2002;
- [AST 99] ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Pennsylvania:ASTM. E 407, 21pp, 1999;
- [AUD 84] AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984;
- [AUD 03] AUDISIO, S., Ed. Le Livre multimédia de la corrosion, II édition [CD ROM], Lyon: LPCI, INSA de Lyon, 2003;
- [BAB 94] BABOIAN, R., BARDNER, H., Reducing corrosion in aluminium-steel joints, *Automotive Engineering*, **102**, 103-105, 1994;

- [BAD 91] BADAWEY, W.A., AL-KHARAFI, F.M., EL-AZAB, A.S., Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions, *Corrosion Science*, **41**, 709-727, 1991;
- [BAD 97] BADAWEY, W.A., AL-KHARAFI, F.M., EL-AZAB, A.S., The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: I. Passivation in acid solution, *Corrosion Science*, **39**, 4, 681-700, 1997;
- [BAR 89] BARKER, K.C., BAL, A., Synergistic abrasive-corrosive wear of chromium containing steels, *British Corrosion Journal* **24**, 3, 222-225, 1989;
- [BAU 90] BAUMGARTNER, M., HAESCHE, H., Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics, *Corrosion. Science*, **31**, 231-236, 1990;
- [BAZ 02] BAZZI, L., SALGHI, R., ZINE, E., EL ISSAMI, S., KERTIT, S., HAMMOUTI B., Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063 au moyen de composés inorganiques dans une solution de chlorure de sodium à 3%, *Canadian Journal Chemistry*, **80**, 106-112, 2002;
- [BEN 06] BENABDELLAH, M., BENKADDOUR, M., HAMMAOUTI, B., BENDAHHOU, M., AOUNITI, A., Inhibition of steel corrosion in 2M H₃PO₄ by Artemisia oil, *Applied Surface Science*, **252**, 18, 6212-6217, 2006;
- [BET 98] BETHENCOURT, M., BOTANA, F.J., CALVINO, J.J., MARCOS, M., RODRIGUEZ CHACON, M.A., Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corrosion Science*, **40**, 11, 1803-1819, 1998;
- [BOC 93] 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;
- [BOE 59] BOEHMER, M.A., COMPTON, J.W.. Effects of Water Quality in Auto Cooling System Corrosion in Glycol Antifreeze Solutions, *Soap and Chemical Speciality*, **35**, 85-93, 1959;
- [BOI 68] BOIES, D. B., NORTHAN, B. J., Aluminum Corrosion: Possible Mechanisms of inhibition, *Materials Pro*, **11**, 7, 27-30, 1968;
- [BOM 05a] BOMMERSBACH, P. –Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, *Thèse génie des matériaux*, Lyon: INSA de LYON, 154pp, Nr. 05 ISAL 0060, 2005;

- [BOM 05b] BOMMERSBACH, P., ALEMANY-DUMONT C., MILLET J.P., NORMAND B., Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, **51**, 6, 1076-1084, 2005;
- [BOT 09] BOTHI RAJA, P., SETHURAMAN, M.G., Inhibition of corrosion mild steel in Sulphuric acid medium by Calotropis procera, *Pigment and Resin Technology*, **38**, 1, 33-37, 2009;
- [BOU 04a] BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., Naturally occurring ginger as a corrosion inhibitor for steel in molar hydrochloric acid at 353K, *Bulletin Electrochemistry*, **20**, 2, 63-65, 2004;
- [BOU 04b] BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel, *Pigment and Resin Technology*, **33**, 287-292, 2004;
- [BOU 06] BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., MAJIDI, L., Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Materials Letters*, **60**, 23, 2840-2843, 2006;
- [BRO 38] BROWN, R.H., MEARS, R.B., The electrochemistry of corrosion, *Transactions of the Electrochemical Society*, **74**, 495-513, 1938;
- [CAN 03] CANO, E., PINILLA, P., POLO, J.P., BASTIDAS, J.M., Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution, *Materials and Corrosion*, **54**, 222-228, 2003;
- [CAR 75] CARUTHERS, W.H., Aluminium and its alloys, *Process Industries Corrosion*, NACE, 201-206, 1975;
- [CES 64] CESSNA, J.C., Problems in the Use of Corrosion Inhibitors in Automobile Engine Cooling Systems, Interim Report of Committee T-3A, *Materials Protection*, **5**, 3, 37-45, 1964;
- [CHA 52] CHAMPION, F.A., Metal thickness and corrosion effects, *Metal Industry*, **74**, 7-9, 1952;
- [CHA 05] CHAIEB, E., BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B., BENKADDOUR, M., Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives, *Applied Surface Science*, **246**, 1-3, 199-206, 2005;
- [CHE 03] CHETOUANI, A., HAMMOUTI, B., Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna, *Bulletin of Electrochemistry*, **19**, 1, 23-25, 2003;
- [CHE 04] CHETOUANI, A., HAMMOUTI, B., BENKADDOUR, M., Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil, *Pigment and Resin Technology*, **33**, 26-31, 2004;

- [COJ 09a] COJOCARU, A., MAIOR, I., LINGVAY, I., LINGVAY, C., CĂPRĂRESCU, S., VAIREANU, D.I., Carbon steel corrosion inhibition by plant extract based green inhibitors – *Journées d’Electrochimie*, Sinaia, Roumanie, proceeding page 301, 6 - 10 juillet 2009;
- [COJ 09b] COJOCARU, A., MAIOR, I., VAIREANU, D.I., LINGVAY, I., LINGVAY, C., CĂPRĂRESCU, S., Estimation of Inhibition Efficiency for Carbon Steel Corrosion in Acid Media by Using Natural Plant Extracts, *Revista de chimie*, **60**, 1175-1180, 2009;
- [COM 56] COMPTON, K.G., MENDIZZA, A., Galvanic couple corrosion studies by means of the threaded bolt and wire test, *ASTM*, **175**, 116-125, 1956;
- [CON 09a] CONSTANTIN, F., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., Characterization of corrosion inhibitors by electrochemical methods, *University of Pitesti Scientific Buletin - Automotive*, ISSN 1453-1100, XV, **19A**, 53-57, 2009;
- [CON 09b] CONSTANTIN, F., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., Utilisation of electrochemical methods for characterization of some corrosion inhibitors for steel and cooper, *Conferința Internațională UgalMat, Proceeding Tehnologii și materiale avansate*, UgalMat, Galati University Press, ISSN 1843-5807, **II**, 353-357, 2009;
- [CON 10a] CONSTANTIN, F., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., Corrosion behavior of two aluminium based materials in chloride media, *University of Pitești Scientific Buletin - Automotive*, ISSN 1453-1100, XVI, **20 A**, 39-42, 2010;
- [CON 10b] CONSTANTIN, F., MILLET, J.P., ABRUDEANU, M., Protecția mediului: o provocare pentru cercetarea anticorozivă; studiul substituirii CrVI- Environmental protection: a challenge for anticorrosion research – substitution study of CrVI, *Revista de Corozivitate și Protecție Anticorozivă*, ISSN 1842-0346, **V**, 4, 31-38, 2010;
- [CON 11a] CONSTANTIN, F., MILLET, J.P., ABRUDEANU, M., PLĂIAȘU, A.G., Influence of a cooling liquid on the corrosion behaviour of Al-Mn alloy, *Revue Roumaine de Chimie*, **56**, 9, 917-921, 2011;
- [CON 11b] CONSTANTIN, F., MILLET, J.P., ABRUDEANU, M., IONESCU, C., Corrosion behaviour of the sandwich material Al-Si/Al-Mn/Al-Si in contact with an inhibited cooling liquid”, *Revista de chimie*, **62**, 12, 1157-1160, 2011;
- [CRO 94] CROLET, J.L., Métaux et alliages passivables-Règles de choix et emplois types, *Techniques de l’Ingénieur, traite Matériaux métalliques*, **M153**, 2-12, 1994;

- [DAV 04] DAVID HUANG, K., TZEN, S.C., MA, W.P., Effects of the antifreeze concentration in the engine coolant on the cavitation temperature of the water pump, *Applied Energy*, **79**, 261-273, 2004;
- [DEM 59] DEMPSTER, N.S., Corrosion of Aluminum Alloy in GlycolWater Cooling System, *Corrosion*, **15**, 8, 395-398, 1959;
- [DeM 78] De MICHELI, S.M., The electrochemical study of pitting corrosion of aluminium in chloride solutions, *Corrosion Science*, **18**, 7, 605-616, 1978;
- [DIL 53] DILLON, R.L., HOPE, R.S., Erosion–corrosion of aluminum alloys, REV, rapport HW-74359, 1953;
- [DIN 05] DIN, E.L., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, *Thèse en co-tutelle*, Lyon, Pitești: Institut National des Sciences Appliquées; Université de Pitești, 2005;
- [ELH 72] EL HOSARY, A.A., SALEH, R.M., SHAMS EL DIN, A.M., Corrosion inhibition by naturally occurring substances- I. The effect of Hibiscus Subdariffa (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn, *Corrosion Science*, **12**, 12, 897-904, 1972;
- [ELL 90] ELLENER, M., The structure of the high-temperature phase MnAl(h) and the displacive transformation from MnAl(h) into Mn₅Al₈, *Metallurgical Transactions*, **21A**, 1669-1672, 1990;
- [ELE 98] EL-ETRE, A.Y., Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution, *Corrosion Science*, **40**, 11, 1845-1850, 1998;
- [ELE 00] EL-ETRE, A.Y., ABDALLAH, M., Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water, *Corrosion Science*, **42**, 4, 731-738, 2000;
- [ELE 01] EL-ETRE, A.Y., Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin, *Corrosion Science*, **43**, 6, 1031-1039, 2001;
- [ELE 03] EL- ETRE, A. Y., Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract, *Corrosion Science*, **45**, 11, 2485-2495, 2003;
- [ELE 05] EL-ETRE, A.Y., ALDALLAH, M., EL- TANTAWY, Z.E., Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corrosion Science*, **47**, 2, 385-395, 2005;
- [ELE 06] EL- ETRE, A. Y., Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel, *Applied Surface Science*, **252**, 24, 8521-8525, 2006;

- [EMR 03] EMREGÜL, K.C., AKSUT, A.A., The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminium, *Corrosion Science*, **45**, 2415-2433, 2003;
- [FIA 90] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990;
- [FRA 98] FRANKEL, G.S., Pitting corrosion of metals, *Journal Electrochemistry Society*, **145**, 2186-2198, 1998;
- [FUK 79] FUKUZUKA, T., SHIMOGORI, K., FIJIWARA, K., Relationship between the initiation of microscopic pitting corrosion and the composition of the Al-MnxFe_{1-x} intermetallic compounds in aluminium-manganese alloys, *Boshoku Gijutsu*, **28**, 323-328, (1973);
- [GEH 63] GEHRES, E., An Analysis of Engine Cooling in Modern Passenger Cars, SAE Preprint 660C, National Meeting, Detroit, 1963;
- [GOD 59] GODFREY, D.J., Cavitation Damage-A Review of Present Knowledge, *Chemical and Industry*, **23**, 686-702, 1959;
- [GOR 63] GODARD, H.P., Galvanic corrosion of aluminium in the atmosphere, *Materials Protection*, 38-47, 1963;
- [GRE 48] GREEN, D.H., KRATZER, J.C., EMCH, P.I. Requirements of an Engine Antifreeze and Methods of Evaluation, *ASTM Bulletin* **154**, 57-67, 1948;
- [GRE 03] GREGORY, O.A., IGHO, F.O., Inhibitive action of Vernonia amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media, *Materials Letters*, **57**, 22-23, 3705-3711, 2003;
- [GUN 04] GUNASEKARAN, G., CHAUHAN, L.R., Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium, *Electrochimica Acta*, **49**, 25, 4387-4395, 2004;
- [HAM 73] HAMER NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, *Corrosion*, NACE, 28-41, 1973;
- [HAM 95] HAMMOUTI, B., KERTIT, S., MEHAOUI, A., Bgugaine a natural pyrrolidine alkaloid product as corrosion inhibitor of iron in HCl medium, *Bulletin of Electrochemistry*, **11**, 12, 553-555, 1995;
- [HAM 97] HAMMOUTI, B., KERTIT, S., MELHAOUI, A., Electrochemical behaviour of bgugaine as a corrosion inhibitor of iron in 1 M HCl, *Bulletin of Electrochemistry*, **13**, 3, 97-98, 1997;

- [HAN 68] HANNIGAN, H.J., Coolant Performance at Higher Temperatures, *SAE Preprint* 680497, Mid-Year Meeting, Detroit, 1968;
- [HEI 96] HEITZ, E., Mechanistically based prevention strategies of flow-induced corrosion, *Electrochimica Acta*, **41**, 4, 503-509, 1996;
- [HOL 85] HOLLANDER, O., MAY, R.C., The chemistry ofazole copper corrosion inhibitors in cooling water, *Corrosion*, **14**, 39-45, 1985;
- [HUI 00] HUISERT, M. H.M., SHARMAN, J.D.B., VAN ROOIJEN, H.W., VAN WESTING, E., P.M., DE WIT, J.H.W., KATGERMAN, L., Electrochemical characterisation of surface layers of aluminium of the 3000 series in relation with filiform corrosion, *International symposium of aluminium surface science and technology*, Royaume Uni, **2**, 461-466, 2000;
- [ION 11] IONESCU, C., PONTIAUX, P., ABRUDEANU, M., WENGER, F., **CONSTANTIN, F.**, A comparative study on tribocorrosion of two Ni-Cr model alloys in a solution of boric acid and lithium hydroxide, *Revista de chimie*, **62**, 11, 1077-1084, 2011;
- [ISO 93] ISOBE, Y., TAKEUCHI, K., TANAKA, M., MORI, M., YAMAUCHI, S., NAMBA, K., Development of corrosion resistant sheet for drawn cup type evaporators part 2: Application to evaporator, *SAE: Conference Proceedings of SAE international Congress, Warrendale, USA*, 930149, 1993;
- [JAM 09] JAMES, O., AKARANTA, O., Corrosion inhibition of aluminum in 2.0 M hydrochloric acid solution by the acetone extract of red onion skin, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, **3**, 12, 262-268, 2009;
- [JAN 80] JANIK-CZACHOR, M., WOOD, G.C., THOMPSON, G.E., The stability of the passive state on Al-Mo sputter-deposited glassy metals, *British Corrosion Journal*, **15**, 4, 154, 1980;
- [KAR 87] KARIMI, A., LEO, W.R., Phenomenological model for cavitation erosion rate computation, *Materials Science and Engineering*, **95**, 987, 1-14, 1987;
- [KED 02] KEDDAM, M., MILLET, J.P. Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, 2002;
- [KED 04] KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B., PEBERE, N., RICHARD, C., WERY, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-482, ISBN 2-88074-543-8, 2004;

- [KHA 02] KHAMIS, E., ALANDIS, N., Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel, *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*, **33**, 9, 550-554, 2002;
- [KHA 09] KHALED, K. AL-QAHTANI M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 1, 150-158, 2009;
- [KLI 00] KLISKIC, M., RADOSEVIC, J., GUDIC, S., KATALINIC, V., Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 7, 823-830, 2000;
- [KNU 72] KNUTSSON, L., MATTSON, E., RAMBERG, B.E., Erosion-corrosion in copper water tubing, *Brithis Corrosion Journal*, 208-213, 1972;
- [KUR 98] KURODA, TOHMA., Electrochemical properties of Al-Si brazing filler, Aluminium alloys-Their physical and mechanical properties, *Proceedings of the 6th International Conference on Aluminium Alloys, ICAA-6*, Japan, 1543-1546, 1998;
- [LAA 92] LAACHACH, A., AOUIAL, M., SRHIRI, A., BEN BACHIR, A., Corrosion inhibition of a 70/30 cupronickel in a 3% sodium chloride medium by various azole, *Journal of Chemical Physics*, **89**, 10, 2011-2017, 1992;
- [LAN 93] LANDOLT, D. – Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 165-205pp, ISBN 2-88074-245-5, 1993;
- [LI 02] LI, Y., ARNBERG, L. Precipitation of dispersoids in DC-cast 3003 alloy, *Materials Science Forum*, **396-402**, 875-880, 2002;
- [LI 03] LI, Y.,J., ARNBERG, L., Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization, *Materials Science and Engineering*, **347A**, 130-135, 2003;
- [LUO 09] LUO, D., GUO, J., YAN, Z., LI, T., Effect of high magnetic fields on the solidification microstructure of an Al-Mn alloy, *Rare Metals*, **28**, 3, 302-308, 2009;
- [MAN 75] MANSFELD, F., HENKEL, J.V., Galvanic corrosion of aluminum alloys. III. Effect of area ratio, *Corrosion Science*, **15**, 239-250, 1975;
- [MAN 85] MANSFELD, F., KENDIG, M.W., LORENZ, W.J., Corrosion Inhibition in Neutral Aerated Media, *Journal of the Electrochemical Society*, **132**, 2, 290-296, 1985;
- [MAR 01] MARTINEZ, S., STERN, I., Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 9, 973-978, 2001;

- [MEN 03] MENDIBIDE, C., Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, *Thèse génie de matériaux*, Lyon: INSA de Lyon, 179pp, N° 05 ISAL 0039, 2003;
- [MER 58] MERCER, A.D., WORMWELL, F., Research and Experience with Sodium Benzoate and Sodium Nitrite Mixtures as Corrosion Inhibitors in Engine Coolants, SCI Monograph **4**, The Protection of Motor Vehicles from Corrosion, *Society of Chemical Industry*, Belgrave Square, London, **69**, 1958;
- [MIL 08] MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008;
- [MIL 10] MILLET, J.P. Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO, S., BERANGER, G., DERRIEN, F., MORAN, F., TACHE, G., *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 617-632, ISBN 978-2-88-074-833-3, 2010;
- [MOH 06] MOHAMED, I.A., Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1M HCl, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 10, 1163-1168, 2006;
- [MOR 04] MORETTI G., GUIDI F., GRION,G., Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0,5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science*, **46**, 387-403, 2004;
- [MON 43] MONDOLFO, L.F., Metallography of aluminium alloys, New York: John Willey & Sons, Inc., 371pp, 1943;
- [MON 79] MONDOLFO, L.F., Aluminium Alloys: Structure and Properties. London: Butterworths, 971pp, ISBN 040-87-09-32-4, 1979;
- [MUL 02] MULLER, B., Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccarides, *Corrosion Science*, **44**, 7, 1583-1591, 2002;
- [MUR 87] MURRAY, J.L., McALISTER, A.J., SCHAEFER, R.J., BENDERSKY, L.A., BIANCANIELLO, F.S., MOFFAT, D.L., Stable and metastable phase equilibria in the Al-Mn system, *Metallurgical Transactions*, **18A**, 385-392, 1987;
- [NAC 65] NACE, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, **4**, 1, 79-80, 1965;
- [NIS 86] NISANCIOGLU, K., LUNDER, O., Significance of the electrochemistry of Al-base intermetallics in determining the corrosion behaviour of aluminium alloys In: STARKE, E.A., SANDERS, T.H., CASSADA, W.A., *Aluminium alloys-Their physical and mechanical properties*, Charlottesville: Engineering Materials Advisory Services Ltd, 111-126, 1986;

- [NIU 07] NIU, L., FRANK CHENG Y., Electrochemical characterization of metastable pitting of 3003 aluminium alloy in ethylene glycol-water solution, *Journal Material Science*, **42**, 8613-8617, 2007;
- [NIU 08] NIU, L., CHENG, Y.F., Synergistic effects of fluid flow and sand particles on erosion - corrosion of aluminium in ethylene glycol-water solutions, *Wear*, **265**, 367-374, 2008;
- [NOR 04] NOREEN, A., MALARVIZHI, E., MAHESHWARI, P., SUSAI, R., PALANISWAMY, N., Corrosion inhibition by caffeine-Mn²⁺ system, *Indian Journal of Chemical Technology*, **11**, 346-351, 2004;
- [NOT 81] NOTOYA, T., POLING, G.W., Benzotriazole and tolyriazole as corrosion inhibitors for copper and brasses, *Boshoku Gijutsu*, **30**, 7, 381-389, 1981;
- [OGU 05] OGUZIE, E.E., Inhibition of acid corrosion of mild steel by Telfaria occidentalis, *Pigment and Resin Technology*, **34**, 321-326, 2005;
- [OGU 06] OGUZIE, E.E., Studies on the inhibitive effect of Occimum viridis extract on the acid corrosion of mild steel, *Materials Chemistry and Physics*, **99**, 2-3, 441-446, 2006;
- [OGU 07] OGUZIE, E.E., Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract, *Corrosion Science*, **49**, 3, 1527-1539, 2007;
- [OLU 08] OLUSEGUM, K.A., OTAIGBE, J.O.E., Effect of common water contaminants on the corrosion of aluminium alloys in ethylene glycol-water solution, *Corrosion Science*, **50**, 242-247, 2008;
- [ONE 76] O'NEAL, C.Jr., BORGER, R.N., Corrosion inhibition synergism by triazole in aqueous multimetal systems, *Material Performance*, **15**, 2, 9-13, 1976;
- [ONE 77] O'NEAL, C.Jr., BORGER, R.N., The effect of chlorine on the performance of cuprous metal corrosion inhibitors, *Material Performance*, **16**, 11, 12-16, 1977;
- [ORU 04] ORUBITE, K.O., OFORKA, N.C., Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of Nypa fructicans Wurmb, *Materials Letters*, **58**, 11, 1768-1772, 2004;
- [PAR 88] PARVIZI, M.S., ALADJEM, A., CASTLE, J.E., Behaviour of 90-10 cupronickel in sea-water, *International Materials Reviews*, **33**, 4, 169-200, 1988;
- [PAR 04] PARIKH, K.S., JOSHI, K.J., Natural compounds onion (*Allium Cepa*), Garlic (*Allium Sativum*) and bitter gourd (*Momordica Charantia*) as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid, *Transactions of the SAEST (Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology)*, **39**, 1-2, 29-35, 2004;

- [PAT 09] PATEL, N.S., JAUHARI, S., MEHTA, G.N., Inhibitive effect by acid extract of ficus exasperata leaves on the sulphuric acid corrosion of mild steel, *E-Journal of Chemistry*, **6**, 1, S189-S194, 2009;
- [PEC 06] PECH, S.R., Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, *Thèse génie de matériaux*, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, 2006;
- [QAF 01] QAFSAOUI, W., BLANC, C.H., ROQUES, J., PEBERE, N., SRHIRI, A., MIJOLE, C., MANKOWSKI, G., Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 2, 223-231, 2001;
- [RAM 01] RAMESH, S.P., VINOD KUMAR, K.P., SETHURAMAN, M.G., Extract of *Andrographis paniculata* as Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Acid Medium, *Bulletin Electrochemical*, **17**, 141-145, 2001;
- [REB 73] REBOUL, M., Méthodes de mesure de la corrosion généralisée de l'aluminium et de ses alliages, *Revue de l'Aluminium*, **419**, 62-73, 1973;
- [REB 87] REBOUL M., "Durabilité des alliages d'aluminium, mécanisme de corrosion", Mémoires et Etudes Scientifiques, *Revue de Métallurgie*, **84**, 61-74, 1987;
- [RIC 90] RICHMAN, R.H., Mc NAUGHTON, W.P., Correlation of cavitation-erosion behaviour with mechanical, *Wear*, **140**, 63-82, 1990;
- [ROS 67] ROSS, T.K., Corrosion and Heat Transfer-A Review, *British Corrosion Journal*, **2**, 131-142, 1967;
- [ROW 61] ROWE, L.C., WALKER, M.S, Effect of Mineral Impurities in Water on the Corrosion of Aluminum and Steel, *Corrosion*, **17**, 353-356, 1961;
- [SAK 99] SAKTHIVEL, P., NIRMALA, P.V., UMAMAHESWARI, S., ANTONY, A.A.A., KALAIANAN, G.P., GOPALAN, A., VASUDEVAN, T., Corrosion inhibition of mild steel by extracts of *Pongamia Glabra* and *Annona Squamosa* in acidic media, *Bulletin of Electrochemistry*, **15**, 2, 83-86, 1999;
- [SAL 82] SALAH, R.M., ISMAIL, A.A., EL HOSARY, A.A., Corrosion inhibition by naturally occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids, *British Corrosion Journal*, **17**, 3, 131-135, 1982;

- [SAL 03] SALGHI, R., Effet d'inhibition de la corrosion de deux alliages d'aluminium 6063 et 3003 par quelques cations métalliques en milieu chlorure, *Acta Chimica Slovenica*, **50**, 491-504, 2003;
- [SAN 81] SANYAL, B., Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review *Progress in Organic Coatings*, **9**, 165-236, 1981;
- [SAT 05] SATHIYANATHAN, A.R., MARUTHAMUTHU, S., SELVANAYAGAM, M., MOHANAN, S., PALANISWAMY, N., Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus communis* leaves, *Indian Journal of Chemical Technology*, **12**, 3, 356-360, 2005;
- [SCO 91] SCOTT, A., WOODS, R.A., HARRIS, J.F., A corrosion resistant alloy for vacuum brazed aluminium heat exchangers, SAE: Conference Proceedings of SAE international Congress, SAE, Warrendale, USA, 910590, 1991;
- [SET 01] SETHURAMAN, M.G., VADIVEL, P., VINOD KUMAR, K.P., Tea wasters as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Journal Electrochemical Society of India*, **50**, 3, 143-147, 2001;
- [SIN 01] SINKO, J., Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Progress in organic coatings*, **42**, 267-282, 2001;
- [SHA 04] SHABESTARI, S.G., The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminium-silicon alloys, *Materials Science and Engineering*, **383A**, 289-298, 2004;
- [SHU 09] SHUKLA, A., PELTON, A.,D., Thermodynamic Assesment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **30**, 28-39, 2009;
- [SRH 00] SRHIRI A., TRACHLI, B., HAJJAJI, N., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H., FRIGNANI, A., ZUCCHI, F., Corrosion inhibition of copper in chloride solution by triazole derivatives, *9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, **2**, 11, 627-637, 2000;
- [STE 57] STERN, M., GEARY, A.L., Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, **104**, 1, 559-563, 1957;
- [ȘTI 04a] ȘTIRBU, E., PLĂIAȘU, A.G., ABRUDEANU, M., Cercetări recente ale aliajelor pe bază de aluminiu utilizate în industria de automobile și comportamentul la coroziune, *University of Pitesti Scientific Bulletin - Automotive*, **11**, 126-131, 2004;
- [ȘTI 04b] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., STEYER, P., Influence de la température sur le pouvoir protecteur des inhibiteurs de corrosion spécifiques aux liquides

utilisés en automobiles, *International Conference on Advanced Materials and Technologies Romat*, Bucuresti, 555-564, 2004;

[ȘTI 04c] ȘTIRBU, E., PLĂIAȘU, A.G., ABRUDEANU, M., Influența temperaturii și a apei de distribuție asupra capacității protectoare a inhibitorului de coroziune din glaceolul RX D utilizat în automobile, *University of Pitesti Scientific Bulletin - Automotive*, **11**, 132-136, 2004;

[ȘTI 04d] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., Recherches concernant le comportement a la corrosion a la température ambiante de l'alliage Al-Mn1 dans le liquides de refroidissement utilisés an automobiles à l'aide de techniques électrochimiques stationnaires, *International Conference on Advanced Materials and Technologies, Romat, Bucuresti*, 565-574, 2004;

[ȘTI 04e] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., Characterization by spectroscopy of Electrochemical Impedance of protective power of specific corrosion inhibitors of cooling liquids used in automotive industry, *Simpozionul internațional Universitaria ROPET, Petroșani*, 145-149, 2004;

[ȘTI 05a] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., PLĂIAȘU, A.G., Researches on the influence of the specific cooling liquids used in automotive industry on the behaviour at pitting corrosion of aluminium 3003 alloy, *National Conference New research trends in material science ARM-4*, Constanța, 296-307, 2005;

[ȘTI 05b] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., Influence of the inhibitors from cooling liquids used in automotive industry on the corrosion comporment of heating radiator, *International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT, Brasov*, CD-ROM, ISBN 973-635-454-7, 2005;

[ȘTI 05c] ȘTIRBU, C., STIRBU, E., The cyclic voltammetry curves for the evaluation of the inhibitory capacity of specific inhibitors of the cooling liquids used in automotive industry and aspects of processing software, *International Conference on Materials Science and Engineering – BRAMAT, Brasov*, CD-ROM, ISBN 973-635-454-7, 2005;

[ȘTI 06] ȘTIRBU, E., ABRUDEANU, M., MILLET, J.P., Temperature and corrosion inhibitors influence on pittign corrosion of Al-Mn1 alloy used in the automotive industry, *University Politehnica of Bucharest-Scientific Bulletin Series B: Chemistry and materials Sciences*, **68**, 1, 55-56, 2006;

[SZK 99] SZKLARSKA - SMIALOWSKA, Z., Pitting corrosion of aluminium, *Corrosion Science*, **41**, 1743-1767, 1999;

- [TAK 86] TAKEMOTO, OKAMOTO, KURISHIMA, Sacrificial anode de type Al-10Si-1Mg brazing filler metal for suppression of corrosion of brazed 3003 aluminium alloy, *Transactions of JWRL*, **15**, 2, 111-118, 1986;
- [TAK 72] TAKENOUTI, H., Utilisation des mesures d'impédance faradique a l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du fer et de son inhibition, *Thèse*, Paris IV, 1972;
- [TEW 79] TEWARI, P.H., BAILEY, M.G., CAMPBELL, A.B., The corrosion of carbon steel in aqueous H₂S solutions up to 120°C and 1.6 MPa pressure, *Corrosion Science*, **19**, 7, 573-585, 1979;
- [TWI 98] TWITE, R.L., BIERWANGEN, G.P., Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 91-100, 1998;
- [TIE 05] TIERCE, S., PÉBÈRE, N., BLANC, C., CASENAVE, C., MANKOWSKI, G., ROBIDOU, H., Study of the microstructure resulting from brazed aluminium materials used in heat exchangers, *Materials Science and Engineering A*, **413-414**, 317-321, 2005;
- [TIE 06] TIERCE, S., PÉBÈRE, N., BLANC, C., CASENAVE, C., MANKOWSKI, G., ROBIDOU, H., Corrosion behaviour of brazing material AA4343, *Electrochimica Acta*, **52** 1092-1100, 2006;
- [TIE 07] TIERCE, S., PÉBÈRE, N., BLANC, C., CASENAVE, C., MANKOWSKI, G., ROBIDOU, H., Corrosion behaviour of brazed multilayer material AA4343/AA3003/AA4343: Influence of coolant parameters, *Corrosion Science*, **49**, 4581-4593, 2007;
- [VAR 99] VARGEL, Ch., Corrosion de l'aluminium, Dunod, 502 pp., ISBN 2 10 004191 6, Paris, 1999;
- [VER 67] VERINK, E.D., BIRD, D.B., Designing With Aluminum, Alloys for Various Corrosive Environments, *Material Pro*, **6**, 2, 28-30, 1967;
- [VER 88] ZAKVI, S.J., MEHTA, G.N., Acid corrosion of mild steel and its inhibition by *Swertia Augustifolia* – Study by electrochemical techniques, *Trans SAEST*, **23**, 407-410, 1988;
- [VER 97] VERMA, S.A., MEHTA, G.N., Effect of Acid Extracts of powdered seeds of *Eugenia Jambolans* on corrosion of Mild steel in HCl Study by DC Polarisation Techniques, *Trans SAEST*, **32**, 4 89-93, 1997;
- [VER 99] VERMA S. A., MEHTA, G.N., Effect of Acid extracts of *Acacia Arabica* on acid corrosion of mild steel, *Bulletin of Electrochemistry*, **15**, 2, 67-70, 1999;

- [WON 79] WONG, D., SWETTE, L., Aluminium Corrosion in Uninhibited Ethylene Glycol-Water Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, **126**, 1, 11-15, 1979;
- [XU 08] XU, L.Y., CHENG, Y.F., Electrochemical characterization and CFD simulation of flow-assisted corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution, *Corrosion Science*, **50**, 2094-2100, 2008;
- [XU 09] XU, L.Y., CHENG, Y.F., Effect of fluid hydrodynamics on flow-assisted corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution studied by a microelectrode technique, *Corrosion Science*, **51**, 2330-2335, 2009;
- [YAN 05] YAN L., PENG Z., QIANG L., BAORONG H., Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄, *Applied Surface Science*, **252**, 5, 1245-1253, 2005;
- [YEE 04] YEE, Y.J., A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosmarinus Officinalis L. (Rosemary), *Memoire Master*, University of Manchester Institute of Science and Technology, 61pp, 2004;
- [ZAH 09] ZAHARIEVA, J., MILANOVA, M., MITOV, M., LUTOV, L., MANEV, S., TODOEOWSKI, D., Corrosion of aluminium and aluminium alloys in ethylene glycol - water mixtures, *Electrochimica Acta*, **470**, 397-403, 2009;
- [ZAM 81] ZAMIN, M., The role of Mn in the Corrosion Behavior of Al-Mn Alloys, *Corrosion*, NACE, **37**, 11, 627-632, 1981;
- [ZAM 94] ZAMFIR, S., VIDU, R., BRÎNZOI, V., Coroziunea materialelor metalice, Ed. Didactica si pedagogica, R.A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, 1994;
- [ZEI 01] ZEIN EL ABEDIN, S., Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminum in chloride solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 711-718, 2001;
- [ZHA 08] ZHANG, G.A., XU, L.Y., CHENG, Y.F., Mechanistic aspects of electrochemical corrosion of aluminium alloy in ethylene glycol-water solution, *Electrochimica Acta*, **53**, 8245-8252, 2008;
- [ZHA 09] ZHANG, G.A., XU, L.Y., CHENG, Y.F., Investigation of erosion-corrosion of 3003 aluminium alloy in ethylene glycol-water solution by impingement jet system, *Corrosion Science*, **51**, 283-290, 2009.
- [ZUC 85] ZUCCHI, F., HASHI, O.I., Plant extracts as corrosion inhibitors of mild in HCl solution, *Surface Technology*, **24**, 4, 391-399, 1985;

Sites

{AUTa 09} www.autozone.phg.ro, consulté en mars 2009

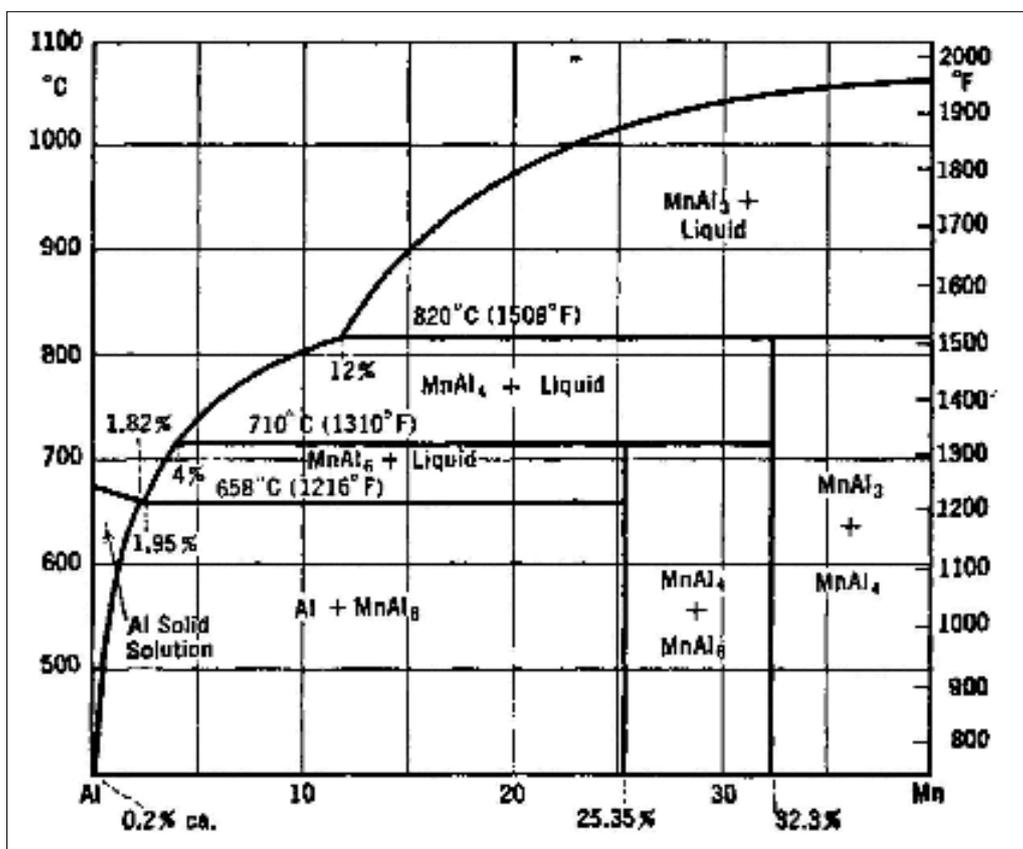
{AUTb 09} <http://www.auto-innovations.com/actualite/1290.html>, consulté en décembre 2008

{BER 09} www.behrgroup.com, consulté en février 2009

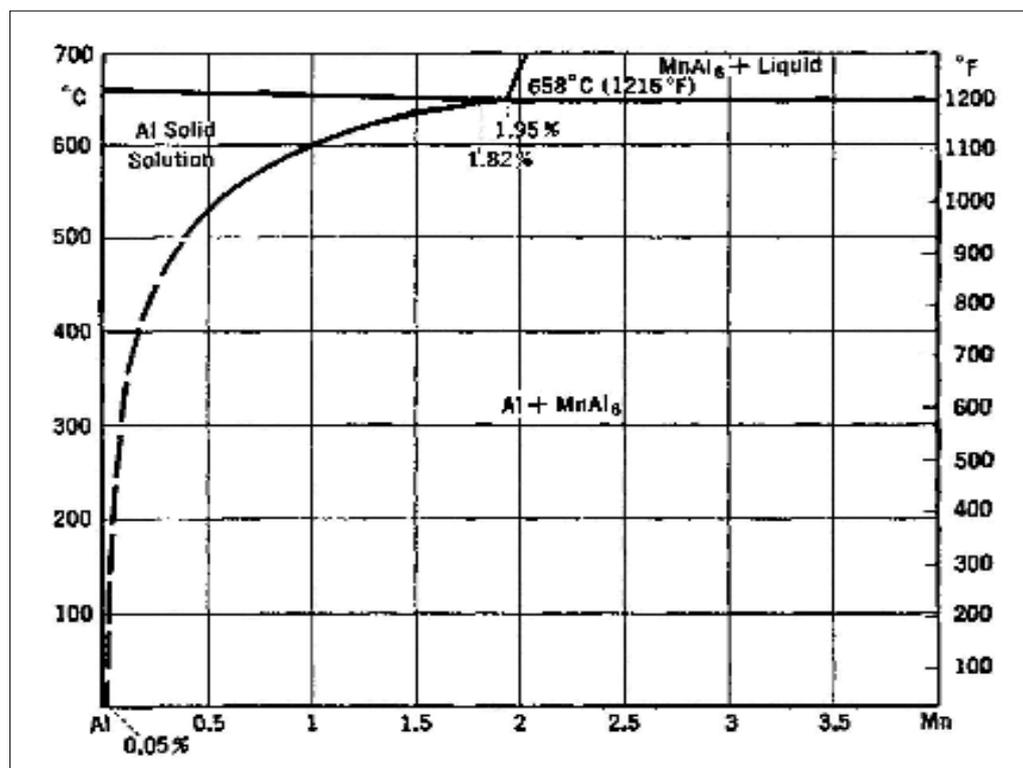
{REN 09} www.renault.com, consulté en novembre 2008

Annexes

Annexe 1. Diagramme d'équilibre binaire d'alliage Al-Mn



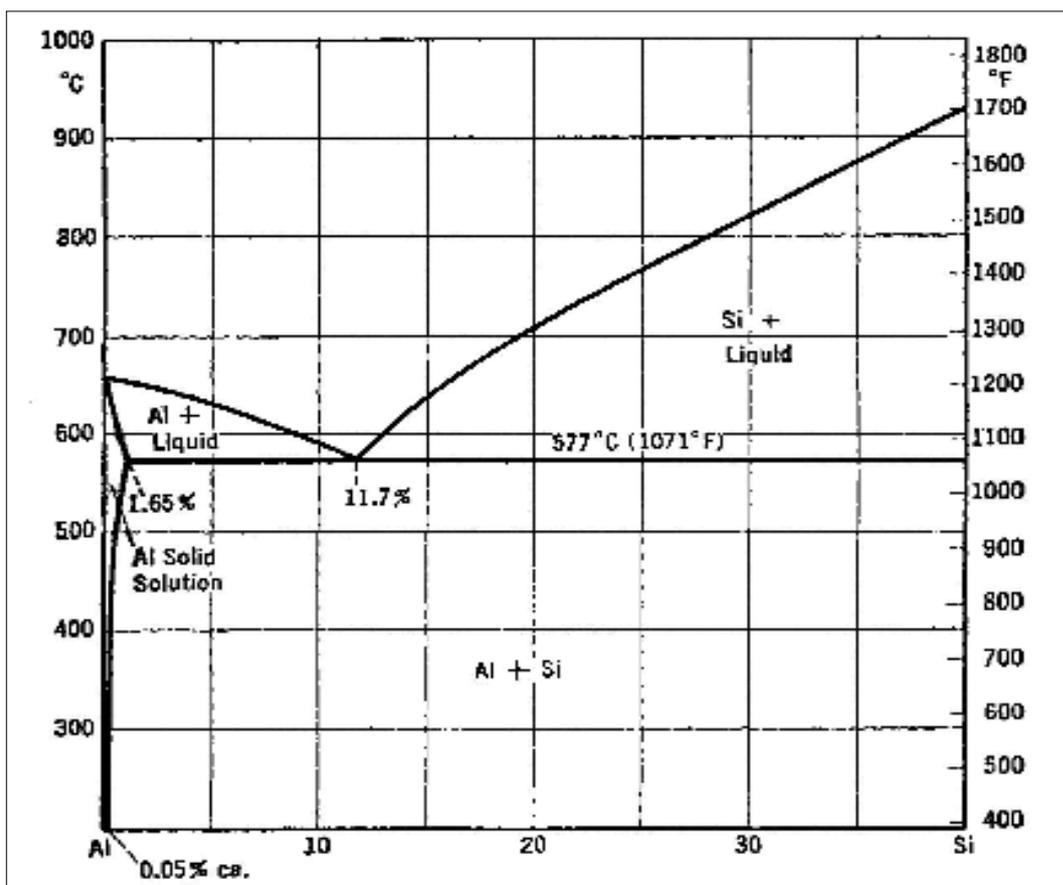
a.



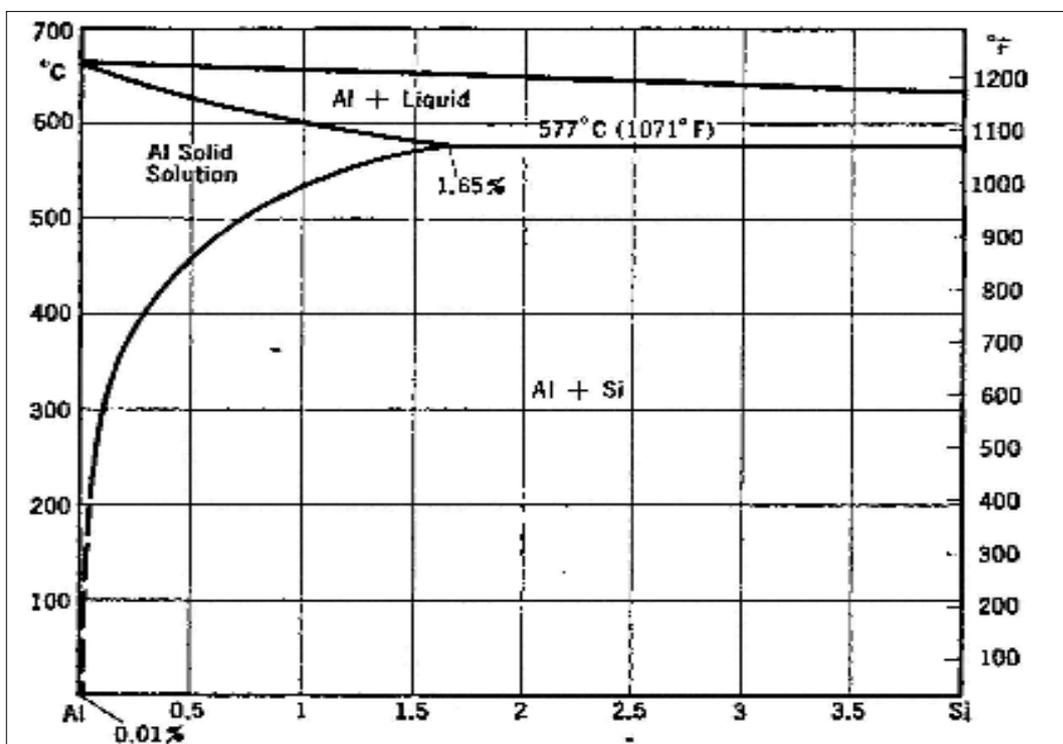
b.

Annexe 1. a. Diagramme binaire Al-Mn, b. Détail montrant la solubilité du manganèse en aluminium [MON 43]

Annexe 2. Diagramme d'équilibre binaire d'alliage Al-Si



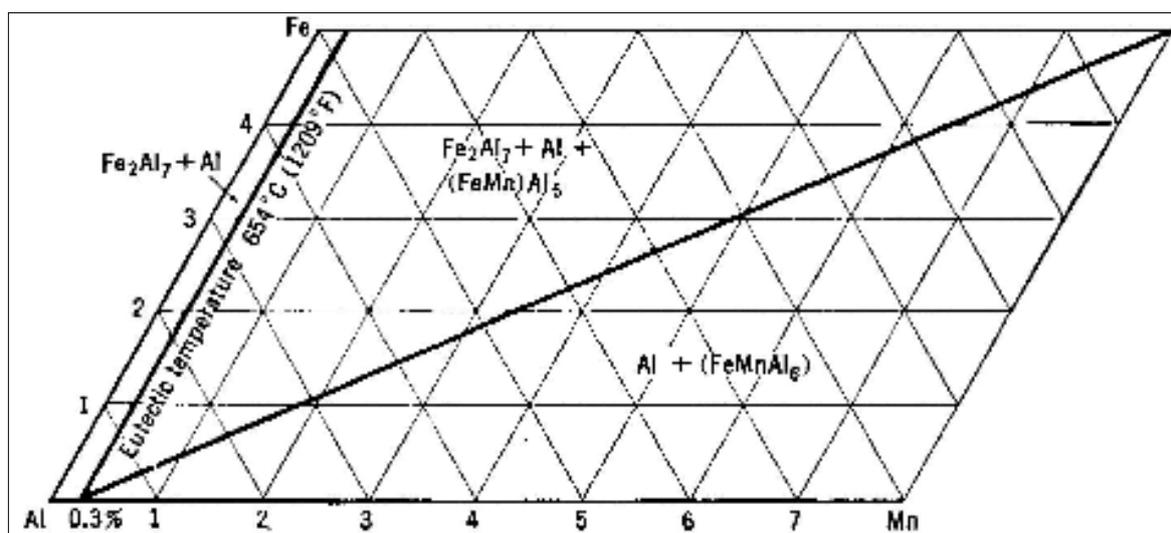
a.



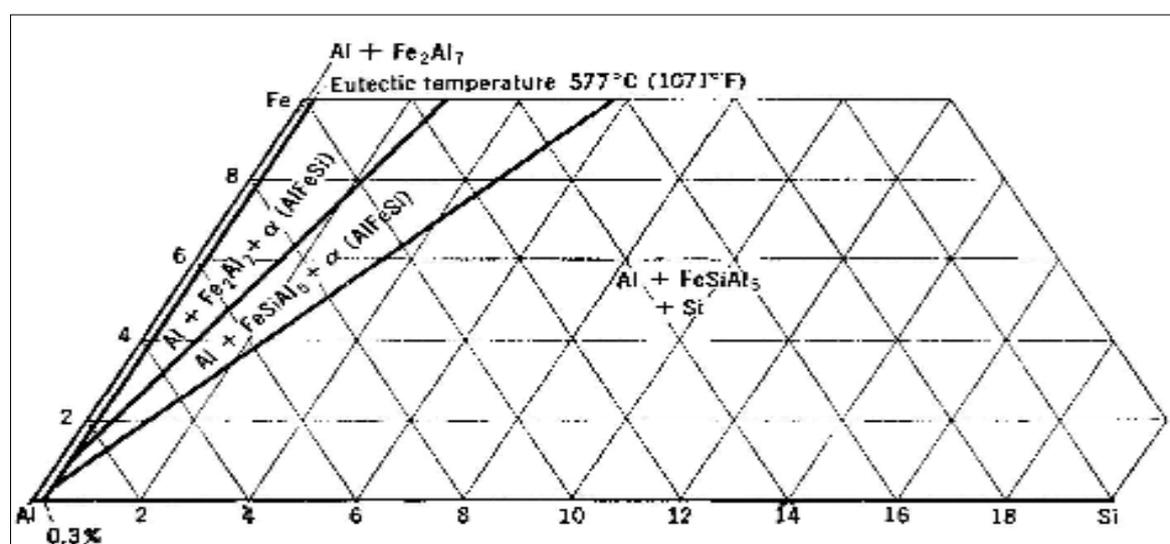
b.

Annexe 2. a. Diagramme binaire Al-Si, b. Détail montrant la solubilité du silicium en aluminium [MON 43]

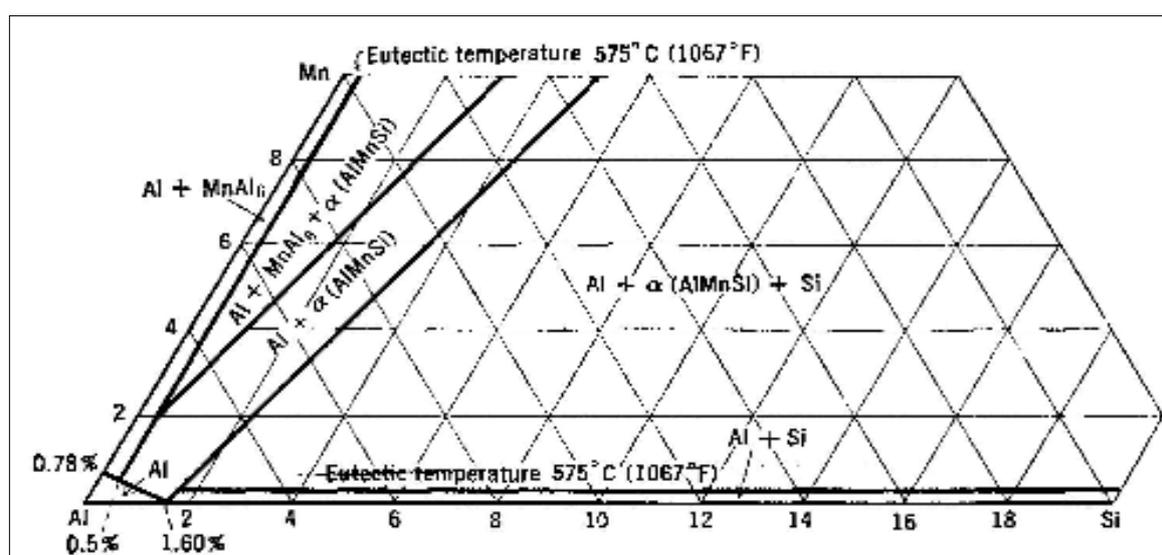
Annexe 3. Distribution des phases dans la solution solide



a.



b.



c.

Annexe 3. Distribution des phases dans la solution solide, le coin du digramme d'équilibre ternaire d'alliage: a. Al-Fe-Mn, b. Al-Fe-Si, c. Al-Mn-Si [MON 43]

Liste des figures

Figure I. 1. Schéma du système de refroidissement: 1. Moteur, 2. Radiateur, 3. Radiateur de chauffage, 4. Vase d'expansion, 5. Moto ventilateur, 6. Pompe à l'eau {AUTa 09}.....	11
Figure I. 2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [MIL 08]	30
Figure II. 1. Image de microscopie optique: surface de l'alliage Al-Mn après attaque chimique (1 mL HF et 100 mL eau permutée); a. Section longitudinale à la direction du laminage, b. Section transversale à la direction du laminage.....	51
Figure II. 2. Images MEB pour Al-Mn illustrant: a) Vue globale de la surface et b) Détail particules intermétalliques. Section parallèle avec la direction de laminage	52
Figure II. 3. Cartographies EDX pour Al-Mn illustrant la répartition des éléments chimiques dans l'alliage	52
Figure II. 4. Diffractogramme de rayons X enregistré pour l'alliage Al-Mn.....	53
Figure II. 5. Images MEB pour le matériau sandwich illustrant surface analysée: a. Vue globale de la surface et b. Détail particules intermétalliques. Section parallèle avec la direction de laminage	54
Figure II. 6. Image de microscopie optique réalisée après attaque (1mL HF et 100mL eau permutée). Section transversale du matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si orientée en direction parallèle à la direction du colaminage.....	54
Figure II. 7. Cartographies EDX- Section transversale du matériau sandwich.....	55
Figure II. 8. Diffractogramme de rayons X enregistré pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si. Surface analysée – plaquette Al-Si.....	56
Figure II. 9. Le dispositif utilisé: a). Vue d'ensemble – (1) système d'acquisition, (2) potentiostat, (3) bain thermostaté, (4) cellule électrochimique à double enveloppe et b) Détail de la cellule électrochimique - (5) électrode du travail, (6) électrode de graphite, (7) électrode au calomel saturée, (8) thermomètre, (9) réfrigérant à reflux, (10) agitateur	58
Figure II. 10. Schéma d'un échantillon préparé pour les tests électrochimiques. Vue de face et du côté.	59
Figure II. 11. Suivi du potentiel-schéma [MIL 10]	60
Figure II. 12. Première méthode de Stern: A. Détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan $\log I=f(E)$; 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} [KED 02]	62
Figure II. 13. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation [MIL 10]	63
Figure II. 14. Corrosion localisée: a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ($E_{rp}>E_{corr}$) et c) attaque localisée repassivation impossible ($E_{rp}<E_{corr}$) [MIL 10].....	65
Figure III. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques.....	67
Figure III. 2. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de Glaceol D (+100 ppm NaCl) pour Al-Mn après 2h d'immersion	68
Figure III. 3. Tracés potentiodynamiques pour l'alliage Al-Mn à température ambiante en milieu Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques (après 2h d'immersion)	69

Figure III. 4. Isotherme de Langmuir pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D	71
Figure III. 5. Efficacité de l'inhibiteur tolytriazole pour l'alliage Al-Mn à température ambiante	72
Figure III. 6. Images MEB pour Al-Mn après les essais potentiodynamiques dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à deux concentrations volumiques: a. 0% et b.40% vol.	72
Figure III. 7. Influence de la concentration volumique de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) sur l'évolution de la résistance de polarisation pour Al-Mn à la température ambiante.....	73
Figure III. 8. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D à différentes concentrations volumiques + 100 ppm NaCl.....	74
Figure III. 9. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si après 2h d'immersion à la température ambiante.....	75
Figure III. 10. Tracés potentiodynamiques pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques à la température ambiante (après 2h d'immersion).....	75
Figure III. 11. Efficacité de l'inhibiteur tolytriazole contenu dans Glaceol D sur Al-Si/Al-Mn/Al-Si	77
Figure III. 12. Isotherme de Langmuir pour le matériau sandwich, Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D à la température ambiante	77
Figure III. 13. Influence de la concentration volumique de Glaceol D (+ 100 ppm NaCl) sur l'évolution de la résistance de polarisation pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si à la température ambiante.	78
Figure III. 14. Evolution du potentiel libre en fonction du temps à la température ambiante pour les deux matériaux étudiés dans Glaceol D (30% vol.) + différentes quantités de NaCl.....	80
Figure III. 15. Tracés potentiodynamiques obtenus après 2h d'immersion dans Glaceol D (30% vol.) et divers ajouts de NaCl à la température ambiante pour Al-Mn (a) et Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b)	81
Figure III. 16. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et du contenu en NaCl dans 30% vol. Glaceol D pour les deux matériaux: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si	82
Figure III. 17. Potentiels libres enregistrés après 2h d'immersion pour Al, Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans une solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl	86
Figure III. 18. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante pour 19 h d'immersion .	86
Figure III. 19. Courbes potentiodynamiques obtenues pour Al, Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si après 2h d'immersion dans une solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante	87
Figure III. 20. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour les trois matériaux en milieu 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl à la température ambiante.	89
Figure III. 21. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour les deux matériaux en milieu 40% vol. Glaceol D+100 ppm NaCl à la température ambiante...	89
Figure III. 22. Etat de surface des échantillons: Al-Mn (a. rugosité, b. brut, c. décapé).....	91
Figure III. 23. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 40% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de l'état de la surface: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	92
Figure III. 24. Courbes potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans 40% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de l'état de la surface métallique: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si ..	93
Figure III. 25. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	95
Figure III. 26. Courbes potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans 30% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	97

Figure III. 27. Image MEB réalisées après les essais de polarisation potentiodynamiques dans 30% vol. Glaceol D+100 ppm NaCl pour: alliage Al-Mn (a. 25°C, b. 40°C, c. 60°C, d. 80°C) et le matériau sandwich (e. 25°C, f. 40°C, g. 60°C, h. 80°C).....	98
Figure III. 28. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si....	100
Figure III. 29. Tracés de voltammétrie cyclique dans 30% vol. Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de la température pour a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si	101
Figure III. 30. Evolution du potentiel libre en fonction du temps Glaceol D +100 ppm NaCl- Influence de la température: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	103
Figure III. 31. Tracés potentiodynamiques - Influence de la concentration de Glaceol D à diverses températures pour Al-Mn (a. 40°C, b. 60°C, c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (d. 40°C, e. 60°C, f. 80°C)	104
Figure III. 32. Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps et de la teneur en Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence de la température pour Al-Mn (a. 40°C, b. 60°C, c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (d. 40°C, e. 60°C, f. 80°C)	105
Figure III. 33. Tracés potentiodynamiques pour les deux matériaux dans 40% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl Influence de la température: a. 40°C, b. 60°C et c. 80°C	107
Figure III. 34. Schéma de cycle thermique appliqué aux matériaux	108
Figure III. 35. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence d'un cycle thermique pour: a. Al-Mn et b. matériau sandwich	109
Figure III. 36. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Influence des cycles thermiques pour: a. Al-Mn et b. matériau sandwich	110
Figure III. 37. Influence des cycles thermiques sur l'évolution de la résistance de polarisation en solution électrolytique 30% vol. Glaceol D+ 100 ppm NaCl, pour Al-Mn (a) et Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b),	111
Figure III. 38. Surfaces métalliques après le cycle thermique (4jours) dans 30% vol. Glaceol D + 100 ppm NaCl. Images en microscopie optique (a. Al-Mn et b. matériau sandwich). Images MEB (c. Al-Mn et d. matériau sandwich)	112
Figure IV. 1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps dans 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl et différents ajouts d'Allium Sativum (100-500 ppm) pour Al-Mn à la température ambiante.....	120
Figure IV. 2. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration d'Allium Sativum pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante après 2h d'immersion	120
Figure IV. 3. Tracés potentiodynamiques pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante dans la solution 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl et différentes concentrations d'Allium Sativum	121
Figure IV. 4. Isotherme de Langmuir pour l'alliage Al-Mn dans la solution 30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl + Allium Sativum.....	122
Figure IV. 5. Efficacité d'inhibiteur Allium Sativum pour l' alliage Al-Mn.....	124
Figure IV. 6. Images MEB réalisées après les essais de polarisation pour l'alliage Al-Mn dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et a. sans et b. 300 ppm Allium Sativum	124
Figure IV. 7. Evolution du potentiel libre en fonction du temps pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et différents ajouts d'Allium Sativum	125
Figure IV. 8. Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration d'Allium Sativum pour le matériau sandwich à la température ambiante après 2h d'immersion.....	125

Figure IV. 9. Tracés potentiodynamiques pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution 30% vol. éthylène glycol +100 ppm NaCl à différentes concentrations d'Allium Sativum.....	126
Figure IV. 10. Efficacité d'inhibiteur Allium Sativum sur Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	127
Figure IV. 11. Isotherme de Langmuir pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution contenant Allium Sativum.....	128
Figure IV. 12. Images MEB réalisées après les essais de polarisation pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl et a. sans b. 300ppm Allium Sativum.....	128
Figure IV. 13. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions électrolytiques en l'absence d'Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich.....	130
Figure IV. 14. Tracés potentiodynamiques réalisées après 2h d'immersion dans la solution électrolytique en l'absence d'Allium Sativum: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	131
Figure IV. 15. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions avec 300 ppm Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich.....	132
Figure IV. 16. Evolution des potentiels libres en fonction du temps pour les solutions avec Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich à 80°C.	133
Figure IV. 17. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion dans la solution électrolytique avec 300 ppm Allium Sativum pour a. Al-Mn et b. matériau sandwich.....	134
Figure IV. 18. Evolution de l'efficacité inhibitrice d'Allium Sativum avec la température (30% vol. éthylène glycol + 100 ppm NaCl + 300 ppm A.S.).....	135
Figure IV. 19. Images MEB réalisées après les essais de polarisation dans 30% vol. éthylène glycol+100 ppm NaCl + 300 ppm Allium Sativum. Influence de la température pour Al-Mn (a. 25°C et c. 80°C) et pour Al-Si/Al-Mn/Al-Si (b. 25°C et d. 80°C)	136
Figure IV. 20. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion, à 80°C, dans la solution électrolytique en présence d'Allium Sativum: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	137
Figure IV. 21. Tracés potentiodynamiques réalisés après 2h d'immersion dans la solution électrolytique en présence d'Allium Sativum: a. Al-Mn et b. Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....	138
Annexe 1. a. Diagramme binaire Al-Mn, b. Détail montrant la solubilité du manganèse en aluminium [MON 43].....	165
Annexe 2. a. Diagramme binaire Al-Si, b. Détail montrant la solubilité du silicium en aluminium [MON 43]	166
Annexe 3. Distribution des phases dans la solution solide, le coin du digramme d'équilibre ternaire d'alliage:a. Al-Fe-Mn, b.Al-Fe-Si, c. Al-Mn-Si [MON 43]	167

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1. Familles d'alliages d'aluminium [VAR 99].....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau I. 2. Présentation générale des plans d'expériences réalisées.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau I. 3. Essais réalisés avec Al pur et la solution Glaceol D.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau I. 4. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D ou "blanc" avec 100 ppm NaCl.....</i>	<i>44</i>
<i>Tableau I. 5. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D. Influence de la teneur en NaCl.....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau I. 6. Essais réalisés avec Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol D. Effet de la température (40 à 80°C).....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau I. 7. Essais de cyclage thermique Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans Glaceol D.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau I. 8. Essais avec inhibiteur vert (Allium Sativum) pour Al-Mn et Al-Si/Al-Mn/Al-Si.....</i>	<i>47</i>
<i>Tableau II. 1. Composition chimique des matériaux (% massique).....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau II. 2. Caractéristiques mécaniques des matériaux.....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau III. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour l'alliage Al-Mn dans la solution Glaceol D + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau sandwich Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution Glaceol + 100 ppm NaCl à différentes concentrations volumiques.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III. 3. Paramètres électrochimiques déterminés pour les deux matériaux dans la solution 30% vol. Glaceol D + 100 ppm à différentes températures.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau IV. 1. Paramètres électrochimiques déterminés pour l'alliage Al-Mn à la température ambiante dans la solution éthylène glycol+100 ppm à différentes concentrations d'Allium Sativum.....</i>	<i>122</i>
<i>Tableau IV. 2. Paramètres électrochimiques déterminés pour le matériau Al-Si/Al-Mn/Al-Si dans la solution éthylène glycol+100 ppm à différentes concentrations d'Allium Sativum.....</i>	<i>127</i>