

Corrosion par piqûres des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651

MIMOUN ELBOUJDANI, EDWARD GHALI, ANDRÉ GALIBOIS

Université Laval, dép. Mines et Métallurgie, Québec, G1K 7P4, Canada

Received 2 April 1987; revised 15 July 1987

Le comportement des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 en milieux aqueux avec deux concentrations de l'ion chlore en présence et en absence de l'ion sulfate a été étudié par voie électrochimique. Les études potentiocinétiques ont permis de déterminer le potentiel de piqûres, tandis que les études potentiostatiques ont précisé davantage l'agressivité du milieu. Trois zones de pH ont été étudiées avec les deux techniques mentionnées, soit: 1-4, 4-9 et 9-12. Une étude morphologique au moyen de la microscopie électronique à balayage combinée par la méthode d'analyse de surface "EDAX" a été effectuée.

The behaviour of aluminium alloys 5083-H321 and 6061-T651 in aqueous media containing two different concentrations of chloride ion, in the presence and in the absence of sulphate ion has been studied by electrochemical means. The potentiodynamic studies have permitted determination of the pitting potential, while the potentiostatic studies yielded information on the aggressiveness of the medium. The three regions of pH, studied with the two techniques are: 1-4, 4-9 and 9-12. A morphological study by scanning electron microscopy combined with (EDAX) analysis has been carried out.

1. Introduction

Malgré son potentiel très électronégatif (-1.66 V/ENH), l'aluminium est très résistant à la corrosion générale. La bonne tenue à la corrosion de l'aluminium dépend de la formation et du maintien à sa surface d'un film d'alumine [1]. Cette résistance cependant est très limitée à des environnements où ces oxydes sont légèrement solubles entre $\text{pH} = 4$ et 9 [1]. Le problème rencontré dans ces pH est la corrosion localisée.

Plusieurs théories sur la corrosion par piqûres, et particulièrement leur utilisation ont été étroitement reliées à la rupture du film passif. Dans les aluminiums et ses alliages, la corrosion par piqûres se manifeste lorsque des ions agressifs tels que les chlorures, rompent localement la protection ou attaquent le film [2-4]. Les piqûres s'amorcent aux défauts de la pellicule d'oxyde qu'elles brisent et apparaissent généralement à l'emplacement d'hétérogénéités superficielles.

Plusieurs auteurs [5-9] ont mesuré le pH et le potentiel dans les piqûres dans différents alliages d'aluminium dans divers milieux corrosifs de chlorures (NaCl, KCl...). D'autres chercheurs [10-15] ont étudié la corrosion localisée de l'aluminium dans NaCl et AlCl₃ et ont enregistré un pH acide (entre 2 et 3) pour une électrode, d'aluminium et un alliage d'aluminium-magnésium dans les solutions de chlorure et de sulfate. Pryor [16] rapporte que le pH entre 4 et 9 n'as pas un grand effet sur la corrosion dans 3% NaCl. L'aluminium et ses alliages [17, 18] souffrent d'une attaque accélérée de la corrosion en dehors de ces valeurs de pH 4 et 9.

Nous constatons d'après l'examen de la littérature, que peu d'études mais surtout comparatives ont été menées surtout sur les deux alliages d'aluminium 5083 et 6061. Nous allons évaluer les phénomènes de corrosion et examiner la cinétique des réactions par des méthodes électrochimiques en présence d'un milieu agressif contenant l'ion Cl⁻ et SO₄⁻ en fonction du pH. L'aluminium 5083, représente l'alliage aluminium-magnésium et s'est qualifié souvent comme un alliage relativement résistant à la piqûration, tandis que 6061 "aluminium-magnésium-silicium" est un alliage employé souvent dans l'industrie pour plusieurs utilisations. Il s'agit d'examiner la possibilité d'employer l'alliage 6061 pour la fabrication des cylindres de gaz qui vont contenir du gaz combustible. Des ions corrosifs comme le Cl⁻ et le SO₄ peuvent venir en contact avec la surface extérieure provenant des polluants atmosphériques (industrielle et urbaine). Même si la surface extérieure doit être recouverte, un défaut dans celle-ci peut rendre la paroi vulnérable, situation qui n'est pas acceptable pour un cylindre contenant un gaz combustible.

Les méthodes d'investigation mises en oeuvre pour cette étude consistent en des techniques potentiométrique et potentiostatique. Des moyens d'observations comme la microscopie optique et à balayage, l'Auger et l'ESCA seront utilisés pour l'examen de la surface des alliages.

2. Matériel et méthodes d'expérimentation

Il s'agit de deux alliages d'aluminium: 5083 qui a

Tableau 1. Composition chimique des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651

Composition chimique d'aluminium: 5083-H321 et 6061-T651

Elements	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres
5083-H321	0.40	0.40	0.10	0.30-1.0	4.0-4.9	0.5-0.25	0.25	0.15	0.15
6061-T651	0.60	0.70	0.27	0.15	1.00	0.15-0.35	0.25	0.15	0.15

subi un traitement H321 (laminé à froid suivi d'une stabilisation) et 6061 qui est traité à T651 (mis en solution, trempé et revenu). La composition chimique est donnée au Tableau 1.

Pour les essais électrochimiques, les électrodes de travail ont une surface de 1 cm^2 et sont polies mécaniquement sur papier émeri de 240 à 600 puis finalisées à l'alumine $0.3 \mu\text{m}$. La cellule (Princeton Applied Research Laboratories, PAR) utilisée pour le montage a une capacité de 1 litre avec une électrode au calomel saturée munie d'un capillaire de type "Luggin". Deux électrodes auxiliaires en graphite ont été utilisées. La solution a été désoxygénée à l'argon pendant une heure avant l'essai et est barbotée durant l'essai.

Le potentiostat (Tacussel) PR.T-500 sc a été utilisé et la vitesse de balayage des potentiels était égale à 16.7 mV min^{-1} . Le traçage des courbes était fait par l'enregistreur X-Y (Honeywell modèle 530-T). Les solutions utilisées étaient 3% NaCl et 0.3% NaCl en absence et en présence de Na_2SO_4 (0.05 mol dm^{-3}). La température de la solution lors des essais était de l'ordre $20 \pm 1^\circ \text{C}$. La solution est constamment agitée à l'aide d'un barreau magnétique. Le pH est ajusté avec de NaOH ou de HCl. Nous avons vérifié la reproductibilité de nos essais et avons obtenu en polarisation potentiocinétique après deux ou trois essais pour la même manipulation une reproductibilité pour des pH acides et alcalins de l'ordre de 1 à 2% et pour des pH entre 4 et 9 de l'ordre de 2 à 6% maximum. En potentiostatique, les résultats sont obtenus avec une reproductibilité de l'ordre de 3 à 8% maximum.

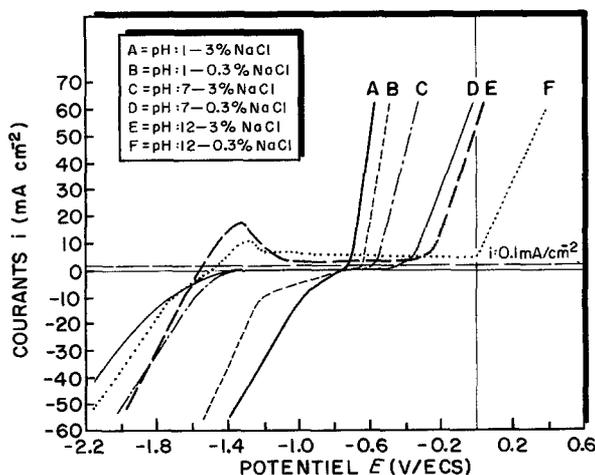


Fig. 1. Essai de polarisation potentiodynamique de l'alliage 6061-T651 dans 3% NaCl et 0.3% NaCl - $i = f(E)$ à une vitesse de 16.7 mV min^{-1} .

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats de l'étude potentiodynamique

La tension -1.7 V est appliquée durant 5 min avant de démarrer le balayage de potentiel. Cette polarisation cathodique favorise le nettoyage de surface et la réduction d'oxydes. La Fig. 1 montre les courbes de polarisation potentiocinétiques ($i = f(E)$). Le potentiel de piqûres est mesuré dans tous les essais à $i = 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$, valeur de courant anodique adoptée pour éviter toute erreur de lecture, comme montré dans la Fig. 1.

La Fig. 2 montre l'allure des courbes globales de potentiel de piqûres en fonction de pH obtenues en milieu de chlorure de sodium de concentration 3 et 0.3% pour les deux alliages. Nous constatons un effet de pH sur le potentiel de piqûres, où celui-ci atteint de valeurs très cathodiques ($E = -1450 \text{ mV/ECS}$) à $\text{pH} = 12$, comparées à celles obtenues à $\text{pH} = 7$ ($E = -600 \text{ mV/ECS}$). Les courbes indiquent qu'une augmentation de la concentration en chlorure décale les potentiels de piqûres vers des valeurs moins nobles (courbes a et b comparées à c et d dans la Fig. 2).

La Fig. 3 montre les différentes courbes obtenues dans les solutions de sulfates ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$) en présence des chlorures. Les observations concernant le rôle de pH sont (Figs 2 et 3): (i) $\text{pH} = 1$ à 4, dans les quatre électrolytes, le potentiel de piqûres devient, moins noble en fonction de l'acidité de la solution; (ii) $\text{pH} = 4$ à 9, nous assistons à une stabilisation des valeurs de potentiel de piqûres (indépendent de pH); (iii) $\text{pH} = 10$ à 12, toutes les courbes obtenues dans les quatre solutions (Figs 2 et 3) dans

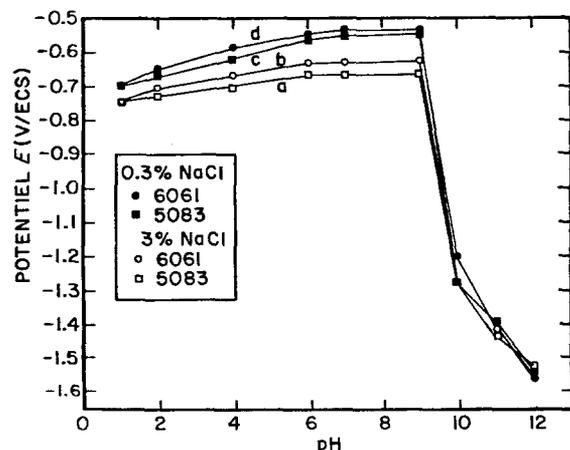


Fig. 2. Essai potentiodynamique des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans 3 et 0.3% NaCl - $E_{\text{piqûres}} = f(\text{pH})$.

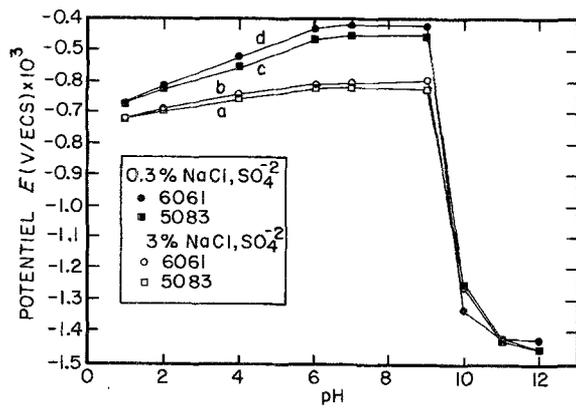


Fig. 3. Essai potentiodynamique des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans les solutions 3% NaCl + SO_4^{2-} et 0.3% NaCl + SO_4^{2-} - $E_{\text{piqûres}} = f(\text{pH})$.

NaCl et NaCl + Na_2SO_4 s'infléchissent vers des valeurs de potentiels très cathodiques (moins nobles).

Cependant, nous remarquons un décalage appréciable dans chaque milieu des potentiels de ruptures vers des valeurs plus nobles (anodiques) par rapport aux potentiels de corrosion dans les solutions en présence des sulfates (courbes dans Fig. 3 en présence de SO_4^{2-} comparées aux courbes dans Fig. 2 en leur absence).

En milieu chloruré (Fig. 1), nous observons que l'attaque des alliages d'aluminium étudiés et les potentiels de piqûres varient en fonction du pH. Pour saisir l'effet de Na_2SO_4 en présence du NaCl, nous avons tracé des valeurs de $E_{\text{piqûres}} = f(\text{pH})$ des Figs 2 et 3, cette fois-ci en terme de l'agressivité des chlorures par rapport aux sulfates en présence des chlorures. Cette influence est caractérisée en terme de pourcentage soit $G = f(\text{pH})$ où G est le paramètre d'agressivité de la solution de NaCl comparée à la solution de NaCl, SO_4^{2-} soit:

$$G = \frac{E_{\text{NaCl}} - E_{\text{NaCl}, SO_4^{2-}}}{E_{\text{NaCl}, SO_4^{2-}}} \times 100, \text{ où}$$

E_{NaCl} = potentiel de piqûres dans l'électrolyte contenant NaCl seul; $E_{\text{NaCl}, SO_4^{2-}}$ = potentiel de piqûres dans l'électrolyte contenant NaCl + Na_2SO_4 .

L'agressivité de la solution 3% NaCl par rapport à la solution 3% NaCl, SO_4^{2-} pour les alliages 6061-

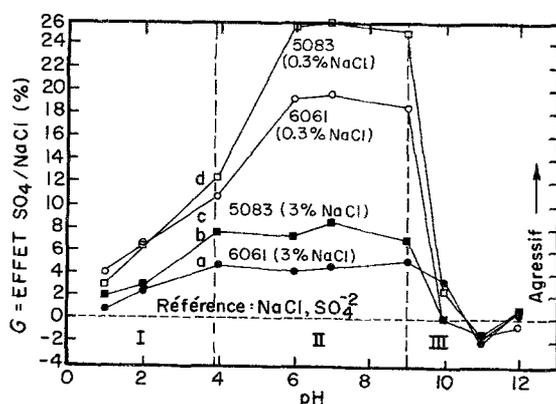


Fig. 4. Effet des sulfates dans les chlorures: 3 et 0.3% NaCl sur les alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651.

T651 et 5083-H321 est représentée dans la Fig. 4 par les courbes *a* et *b* respectivement. Dans la solution 0.3% NaCl l'agressivité comparée à la solution 0.3% NaCl, SO_4^{2-} pour les mêmes alliages illustrés par les courbes *c* et *d* respectivement dans la Fig. 4. Nous remarquons un décalage plus noble dans les valeurs de potentiels de piqûres en présence de SO_4^{2-} (NaCl + Na_2SO_4).

Nous remarquons qu'aux pH = 1 à 4 et aux pH = 10 à 12, les deux alliages d'aluminium dans les quatre solutions sont à peu près identiques et que l'effet des sulfates à ces pH est négligeable seul aux pH = 4 à 9 où l'addition de Na_2SO_4 (0.05 mol dm^{-3}) à NaCl a un effet appréciable sur les potentiels de piqûres (Fig. 4).

La présence des sulfates dans 0.3% NaCl (faible concentration en chlorure) a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion et que cette résistance est améliorée de 18% dans l'alliage 6061-T651 et de 25% dans l'alliage 5083-H321 (courbes *c* et *d*, Fig. 4).

A forte concentration en chlorure de sodium (3% NaCl), nous remarquons un effet léger des sulfates dans cette solution soit une amélioration à la résistance à la corrosion d'à peu près 5 et 7% dans 6061-T651 et dans 5083-H321 simultanément (courbes *a* et *b*, Fig. 4).

Les résultats représentés par les Figs 2 et 3, montrent que les potentiels de piqûres dans les deux alliages 5083-H321 et 6061-T651 sont presque voisins. Nous notons, cependant, une légère différence tout au début de l'apparition du courant anodique ($i \neq 0$) entre les deux matériaux dans 3% NaCl à savoir un courant anodique apparaît en premier lieu dans 5083-H321 comparé à 6061-T651, ceci est probablement dû au potentiel de corrosion (d'abandon) plus actif dans 5083-H321 (soit $E_{\text{corr}} = -950 \text{ mV/ECS}$) par rapport à celui de 6061-T651 ($E_{\text{corr}} = -800 \text{ mV/ECS}$). Cette tendance à la corrosion rapide de 5083-H321 est inversée par rapport à 6061-T651 à des pH alcalins ($10 \leq \text{pH}$).

En comparant les valeurs de potentiel dans les deux alliages où les potentiels de piqûres dans 6061-T651 sont pris comme référence, soit:

$$\frac{(E_{5083} - E_{6061})}{E_{6061}} \times 100, \text{ avec}$$

E_{5083} = potentiel de piqûres dans l'alliage 5083-H321 et E_{6061} = potentiel de piqûres dans l'alliage 6061-T651.

Des résultats consignés dans la Fig. 5 montrent la différence entre les deux alliages. Les courbes *b* et *d* dans les Figs 5a et 5b montrent que les potentiels de piqûres dans 5083-H321 sont moins nobles comparés à 6061-T651 dans pH = 4 à 9 (6 et 8% moins nobles dans 3% NaCl et 0.3% NaCl respectivement).

Par contre, en présence des sulfates SO_4^{2-} (courbes *a* et *c* dans les Figs 5a et 5b), nous constatons que l'écart entre les deux alliages est relativement diminué, mais il reste que 5083-H321 est légèrement moins noble comparé à 6061-T651 soit un écart de 3% dans 3% NaCl, SO_4^{2-} et aussi dans la solution 0.3% NaCl, SO_4^{2-} .

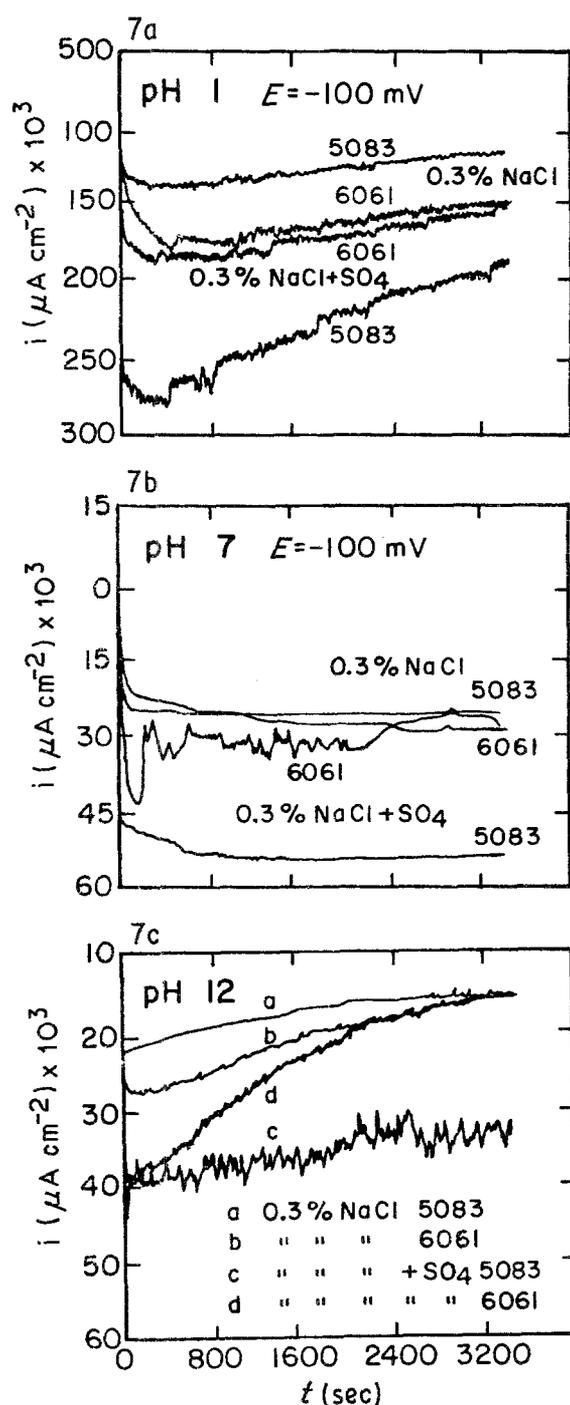


Fig. 7. Essai potentiostatique dans les alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans 0.3% NaCl et 0.3% NaCl + SO₄²⁻ à $E = -100$ mV/ECS (essai potentiostatique).

mais avec une faible intensité aussi bien dans pH = 1, 7 que dans pH = 12.

A 3% NaCl, les aluminiums 5083-H321 et 6061-T651 se comportent différemment suivant le pH de la solution. Dans pH = 1 et pH = 12 (solutions acides et alcalines), l'alliage 5083-H321 présente une résistance meilleure à la corrosion comparé à l'alliage 6061-T651 (Fig. 8). Par contre, dans pH = 7, nous assistons à l'effet inverse, c'est-à-dire l'alliage 6061-T651 est meilleur comparé à 5083-H321 (Fig. 6) en considérant l'état relativement stable.

A 3% NaCl, SO₄²⁻, dans cette solution à concentration élevée en chlorure, l'addition des sulfates Na₂SO₄ (0.05 mol dm⁻³) n'a pas changé l'ordre dans

le comportement des deux alliages et aussi dans l'effet des pH = 1 et 12 qui donnent toujours avantage à 5083-H321 alors qu'à pH = 7 c'est 6061-T651 qui montre une meilleure résistance (Fig. 6). Ce résultat est appuyé par la fractographie de la Fig. 9.

Dans 0.3% NaCl, nous remarquons dans la Fig. 7 les mêmes observations décrites ci-dessus, à savoir que 5083-H321 meilleur dans pH = 12 (fractographie de la Fig. 10b) et moins résistant dans pH = 7 (Fig. 10a) comparé à 6061-T651).

Dans 0.3% NaCl, SO₄²⁻, nous constatons que la présence des sulfates (SO₄²⁻) dans la solution à faible concentration en chlorure agit différemment dans pH = 1 et pH = 12 sur les deux matériaux. Cette fois-ci, nous constatons que l'alliage 5083-H321 montre une certaine attaque plus importante comparée à l'alliage 6061-T651, phénomène contraire à ce qui avait été observé dans les solutions précédentes. Tandis qu'à pH = 7, toujours l'alliage d'aluminium 6061-T651 demeure résistant comparé à 5083-H321, comme c'est le cas dans les trois solutions précédentes (Figs 6 et 7). La présence des sulfates dans la solution à concentration faible en chlorure est à l'avantage de l'alliage 6061-T651 dans les trois pH étudiés (pH = 1, 7 et 12) (Fig. 7). Ces résultats sont corroborés par les fractographies de la Fig. 11a et 11b.

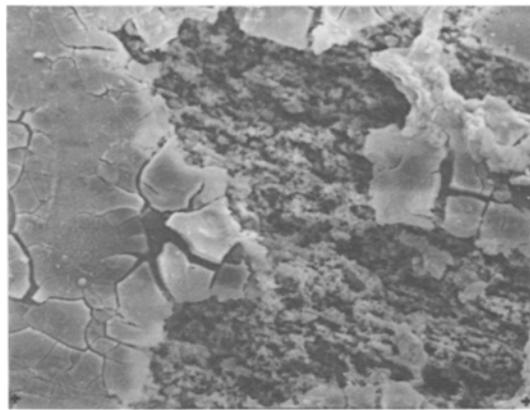
Dans les solutions 3 et 0.3% NaCl en présence de 0.05 mol dm⁻³ Na₂SO₄, les deux alliages d'aluminium montrent des densités de courants élevées à ces mêmes solutions en absence de sulfate (SO₄²⁻); ceci a été appuyé par l'enregistrement et par l'étude fractographique. Cette augmentation de courant anodique avec la présence de SO₄²⁻ est observée dans les quatre solutions et dans tous les pH étudiés (Fig. 6 et 7). Nous pouvons remarquer que les ions sulfates combinés aux chlorures sont agressifs et attaquent les alliages 5083 et 6061.

La présence des sulfates dans les chlorures de sodium en potentiostatique nous fait découvrir un effet inverse observé en polarisation potentiocinétique. Les ions SO₄²⁻ affectent la résistance à la corrosion dans toutes les solutions et dans tous les pH étudiés des deux alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 en potentiostatique. Par contre, en potentiodynamique les ions SO₄²⁻ combinés aux ions Cl⁻ améliorent la résistance à la corrosion (Fig. 12).

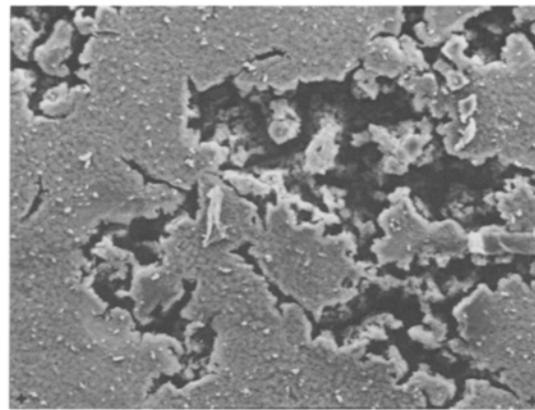
Pour mieux saisir ce phénomène de SO₄²⁻ combiné aux Cl⁻ en potentiostatique, nous avons consigné dans le Tableau 2 les valeurs des courants enregistrés

Tableau 2. Effet des sulfates sur le courant anodique (comparé aux chlorures seuls) dans les alliages 5083-H321 et 6061-T651

pH	$\frac{i_{3\% \text{ NaCl} + \text{SO}_4^{2-}} - i_{3\% \text{ NaCl}}}{i_{3\% \text{ NaCl}}} (\%)$		$\frac{i_{0.3\% \text{ NaCl} + \text{SO}_4^{2-}} - i_{0.3\% \text{ NaCl}}}{i_{0.3\% \text{ NaCl}}} (\%)$	
	5083-H321	6061-T651	5083-H321	6061-T651
1	45	80	70	~ 10
7	38	27	~ 100	~ 10
12	25	15	~ 100	~ 10



AL : 5083-H321



AL : 6061-T651

Fig. 8. Fractographie des alliages 5083-H321 et 6061-T651 dans 3% NaCl à pH = 12 (essai potentiostatique $E = -620$ mV).

dans les solutions en présence des sulfates par rapport aux solutions de chlorures seuls: à un temps fixe égal à 1 h, soit:

$$\frac{(i_{\text{NaCl} + \text{SO}_4^{-2}} - i_{\text{NaCl}})}{i_{\text{NaCl}}} \times 100, \text{ où}$$

$i_{\text{NaCl} + \text{SO}_4^{-2}}$ = courant obtenu dans les solutions de NaCl en présence de SO_4^{-2} ;

i_{NaCl} = courant obtenu dans NaCl seul.

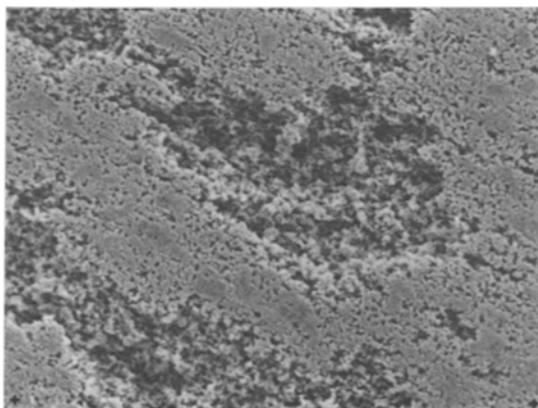
Dans la solution 3% NaCl + SO_4^{-2} comparée à la solution 3% NaCl nous enregistrons une augmentation de courant dans pH faible plus importante et cette différence diminue avec l'augmentation de pH. Ce phénomène est identique dans les deux alliages.

Dans la solution 0.3% NaCl + SO_4^{-2} comparée à la solution 0.3% NaCl le Tableau 2 révèle que l'effet de sulfate dans la solution à faible concentration en chlorure est plus substantiel dans l'alliage 5083-H321 où nous observons une augmentation de courant dans SO_4^{-2} deux fois plus importante comparée à NaCl seul dans pH 7 et 12, soit 100% élevé et augmenté de 70% dans pH = 1. Dans l'alliage 6061-T651 nous observons dans tous les pH une constance de l'effet des sulfates combinés au chlorure soit une variation de 10%. Ces résultats montrent bien pourquoi dans 0.3%

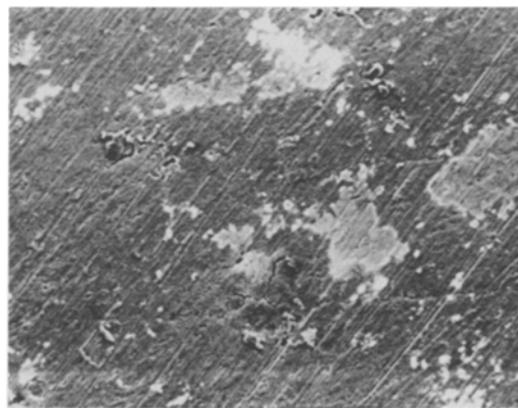
NaCl + SO_4^{-2} dans pH = 1, 7 et 12 l'alliage 6061-T651 est meilleur que 5083-H321, par contre dans les trois autres solutions, nous avons toujours remarqué dans pH = 1 et 12 la bonne tenue de 5083-H321 excepté dans pH = 7 où 6061-T651 demeure plus résistant comparé à 5083-H321 (Figs 6 et 7).

Dans toutes les solutions et dans tous le pH étudiés (Tableau 2), nous avons bien remarqué l'effet néfaste de la présence de sulfate (SO_4^{-2}) dans les chlorures de sodium (NaCl) aussi bien dans 6061-T651 que dans 5083-H321. Nous notons cependant une grande attaque plus substantielle dans 5083-H321 (voir Tableau 2 et fractographies de la Fig. 11).

En potentiostatique et potentiodynamique, nous remarquons que les ions SO_4^{-2} agissent différemment. Les ions SO_4^{-2} dilués aux ions Cl^- affichent une corrosion accélérée en potentiostatique (Figs 6 et 7). Par contre, en essais potentiocinétiques, le phénomène observé est l'inverse du précédent où la présence des ions SO_4^{-2} améliore la résistance à la corrosion et anoblit le potentiel de piqûres (Fig. 12). Toutefois l'ordre relatif de résistance des deux alliages n'est pas changé en fonction des études potentiostatiques (dans pH = 7) ou potentiodynamiques (dans $4 \leq \text{pH} \leq 9$).



AL : 5083- H321



AL : 6061-T651

Fig. 9. Fractographie des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans la solution 3% NaCl + SO_4^{-2} à pH = 7 (essai potentiostatique $E = -620$ mV).

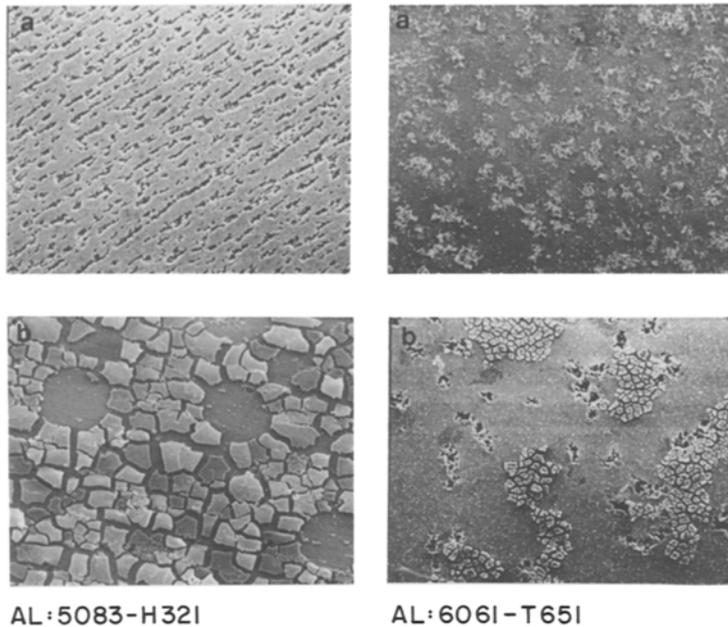


Fig. 10. (a) Fractographie des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans la solution 0.3% NaCl à pH = 7 (essai potentiostatique $E = -100$ mV). (b) Fractographie des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651 dans la solution 0.3% NaCl à pH = 12 (essai potentiostatique $E = -100$ mV).

4. Interprétations

Nous allons discuter de l'influence de différents milieux corrosifs et les différents pH sur le potentiel de piqûres des alliages d'aluminium 5083-H321 et 6061-T651.

4.1. Effet des chlorures

Les effets des électrolytes peuvent être expliqués en terme des influences d'éléments de l'alliage et de l'agressivité de la solution sur le film passif et le potentiel de piqûres. Nous avons étudié les surfaces après avoir subi une polarisation potentiocinétique au Microscope Electronique à balayage.

La Fig. 13 montre l'effet crucial de l'attaque du Cl^- sur la surface de l'échantillon. La destruction de la couche protectrice et la mise à nu de la surface dévoilent les joints de grains.

L'allure des courbes potentiocinétiques en fonction du pH et la concentration du chlore (0.3 et 3% NaCl) indiquent que la piqûration et la dissolution de l'aluminium sont probablement dues à une forte adsorption du chlore facilitant ainsi le passage de l'aluminium en ions Al^{3+} .

Il est probable que la présence de l'ion Cl^- ou son adsorption affecte les propriétés électroniques et ioniques du film passif. Il est bien connu que les ions Cl^- brisent localement la couche passive. Comme nous pouvons le remarquer dans les fractographies de la Fig. 14, les piqûres prennent naissance aux défauts de la couche d'oxyde et se propagent suivant un mécanisme électrochimique. Nous pensons que la propagation électrochimique forme au fond des piqûres une solution acide de chlorure d'aluminium qui empêche la repassivation et fait propager la corrosion de façon autocatalytique. Il est important d'élucider la relation entre la morphologie et la distribution des piqûres et

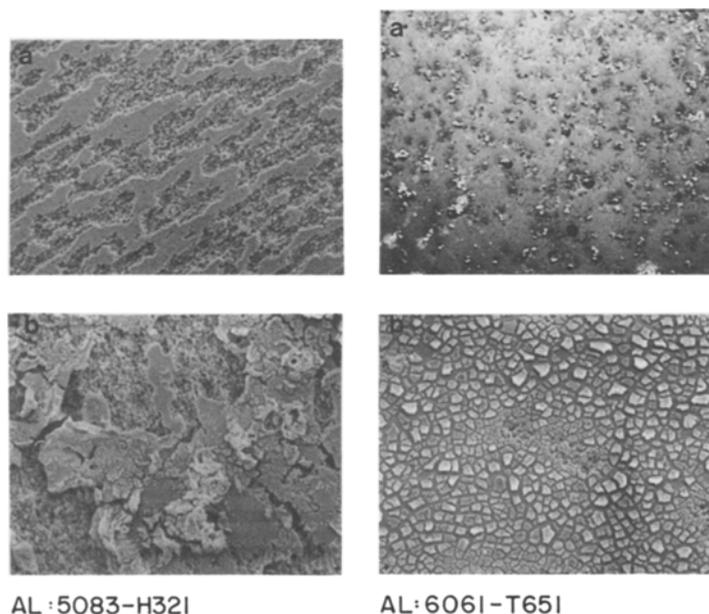


Fig. 11. (a) Fractographie des alliages 5083-H321 et 6061-T651 dans la solution 0.3% NaCl + Na_2SO_4 à pH = 7 (essai potentiostatique $E = -100$ mV). (b) Fractographie des alliages 5083-H321 et 6061-T651 dans la solution 0.3% NaCl + Na_2SO_4 à pH = 12 (essai potentiostatique $E = -100$ mV).

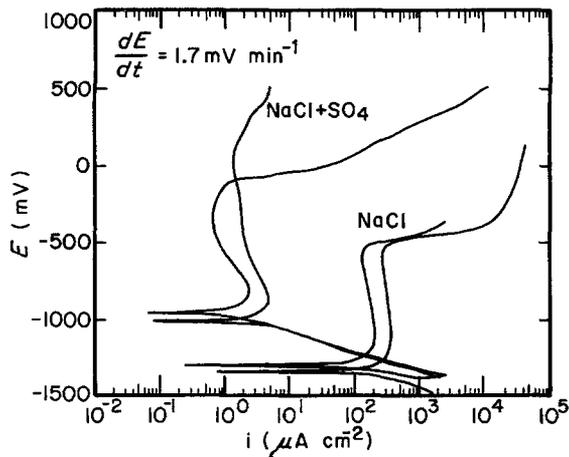


Fig. 12. Essai potentiocinétique dans 3% NaCl et 3% NaCl + Na₂SO₄ (Al: 5083-H321) à $dE/dt = 1.7 \text{ mV min}^{-1}$.

aussi étudier le rôle joué par la couche du film d'oxyde sur le processus de piqûration.

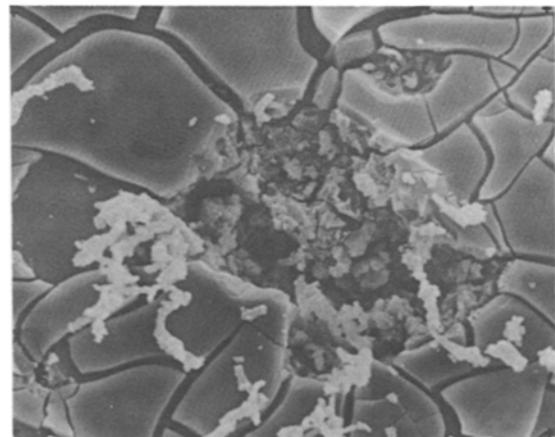
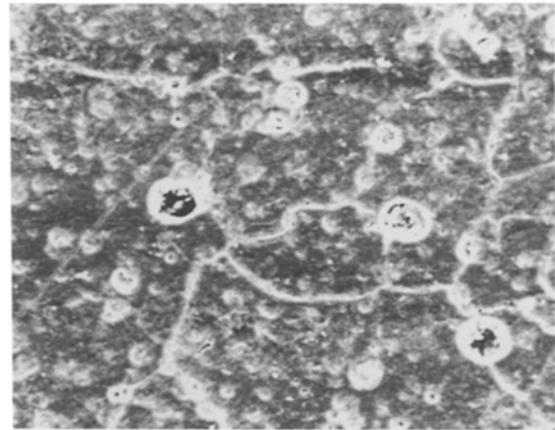
La structure, la composition, et l'épaisseur d'un film d'oxyde dépendent de l'électrolyte dans laquelle le film croît, de la densité de courant anodique atteinte, le temps d'oxydation et du pH. La Fig. 14a, de l'alliage 5083-H321, montre que l'attaque est alignée suivant le sens de laminage dans la solution 3% NaCl à pH = 7.

4.2. Effet des sulfates

En présence des sulfates dans les chlorures en essais potentiocinétiques (Fig. 13b), nous remarquons l'attaque moins violente qu'en présence de NaCl seul. Sur la surface, nous constatons la présence de la couche formée dans la solution contenant de l'ion sulfate (SO_4^{2-}).

Afin d'élucider le rôle des sulfates, nous avons comparé les potentiels de piqûres dans NaCl et NaCl + SO_4^{2-} où la présence des sulfates en potentiodynamique favorisent la formation du film passif dans la zone de pH = 4 à 9. Comme mentionné dans les résultats de la Fig. 4, il existe trois régions de pH où il y a eu peu d'influence sur les différences entre NaCl et NaCl, SO_4^{2-} (dans pH = 1 à 4 et pH = 10 à 12, régions I et III de la Fig. 4, la différence entre les solutions est négligeable). Par contre, dans la zone II (dans pH = 4 à 9), on constate dans la Fig. 4 que la présence des ions SO_4^{2-} réduisent l'agressivité des ions Cl^- de 5 à 7% dans la solution 3% NaCl, SO_4^{2-} (courbes a et b), et de 18 et 25% dans 0.3% NaCl, SO_4^{2-} (courbes c et d, Fig. 4) dans 6061-T651 et 5083-H321 respectivement.

Painot et Augustynski [19] ont montré que le Cl^- et SO_4^{2-} pénètrent dans les films d'oxyde d'aluminium. La composition moyenne du film formé sur l'aluminium dans la solution de 0.33 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ avec différentes additions de Cl^- , indique que sous des conditions en circuit-ouvert, la concentration en SO_4^{2-} est deux fois celle de Cl^- (6 et 3% respectivement). Si l'électrode était alors soumise à la polarisation anodique, les radicaux contenus dans le film augmenteraient progressivement jusqu'à ce que la potentiel



AL : 6061-T651

Fig. 13. (a) Fractographie l'alliage 6061-T651 dans 3% NaCl à pH = 7 (essai potentiocinétique). (b) Fractographie de l'alliage 6061-T651 dans 3% NaCl + Na₂SO₄ à pH = 7 (essai potentiocinétique $dE/dt = 17 \text{ mV min}^{-1}$).

critique soit atteint. Cette augmentation est plus prononcée pour le Cl^- que pour SO_4^{2-} . A un potentiel approximativement 10 mV inférieur au potentiel de corrosion (E_{corr}), le contenu de Cl et SO_4 est 16 et 11% respectivement [19].

Le mécanisme de déplacement compétitif des ions a été simultanément proposé par Kolotytkin [20] et par Uhlig [21]. Le film est assimilé à l'adsorption de l'oxygène. La rupture se produit quand un anion agressif s'adsorbe et déplace l'oxygène. C'est le cas des ions chlorures fortement polarisables et par suit facilement adsorbés. Ces ions peuvent aussi entrer en compétition avec d'autres qui inhibent la rupture. Leur efficacité dans le processus résulte d'une aptitude à l'adsorption supérieure à celle d'oxygène. Ce mécanisme s'appuie sur le fait que l'échange d'ions adsorbés se produit sans doute préférentiellement sur des défauts et inclusions.

Hoar *et al.* [22] émet l'hypothèse de la pénétration des espèces anioniques agressives dans les films de passivation. La migration de ces espèces au niveau des sites defectueux du film d'oxyde sous l'influence de son champ électrique élevé entraînerait la contamination de l'oxyde. L'oxyde contaminé de plus grande conduc-

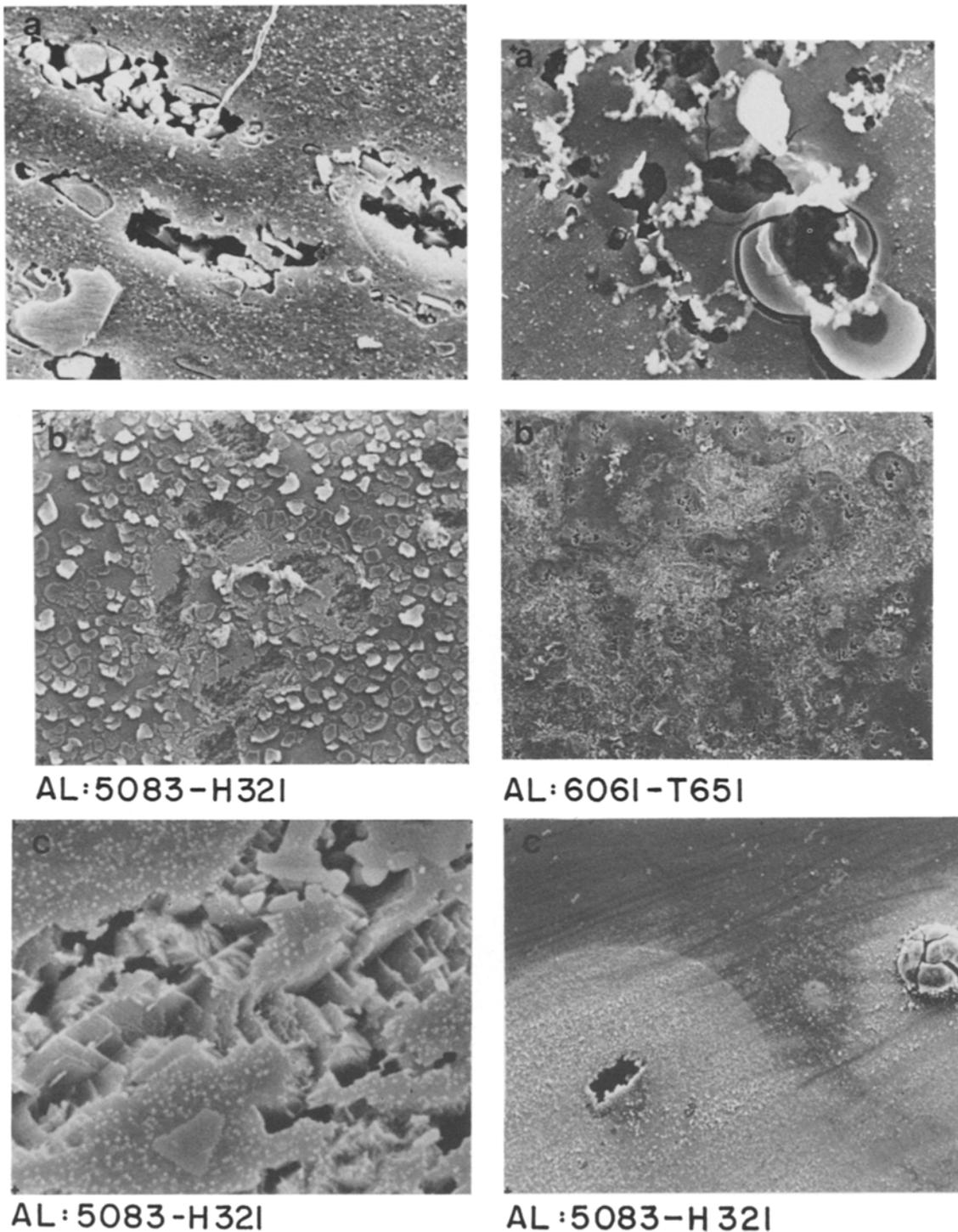


Fig. 14. (a) Fractographie des alliages 5083-H321 et 6061-T651 dans 3% NaCl à pH = 7 (essai potentiocinétique $dE/dt = 17 \text{ mV min}^{-1}$). (b) Fractographie des alliages 5083-H321 et 6061-T651 dans 3% NaCl + Na₂SO₄ à pH = 12 (essai potentiocinétique $dE/dt = 17 \text{ mV min}^{-1}$). (c) Fractographie de l'alliage 5083-H321 dans les solutions: 3% NaCl + Na₂SO₄ à pH = 1 et 0.3% NaCl à pH = 7 (essais potentiocinétiques $dE/dt = 17 \text{ mV min}^{-1}$).

tivé ionique assurerait une dissolution rapide des cations métalliques dans l'électrolyte.

Un autre mécanisme de corrosion par piqûres proposé par Galvele [23] fait appel au processus de transport permettant d'interpréter les différents aspects phénoménologiques. Ce modèle postule que la rupture de la passivité est due à l'acidification locale résultant de l'hydrolyse des ions métalliques, la piqûration nécessitant une valeur critique du pH.

Dans 3% NaCl + SO₄²⁻, l'alliage d'aluminium

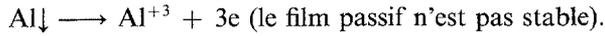
5083-H321 se manifeste différemment suivant le pH de la solution. Dans pH = 12 (Fig. 14b), nous remarquons la présence de la couche uniforme sur la surface de l'électrode alors qu'à pH = 1 (Fig. 14c), les piqûres formées ont une morphologie cristallographique semblable aux tunnels et procèdent par la dissolution des facettes dans le plan (100); ces résultats corroborent ceux obtenus par d'autres chercheurs [24, 25].

4.3. Effet de pH

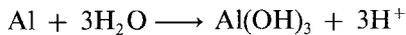
L'aluminium est attaqué par les acides forts, qu'il ne l'est par les acides et bases faibles, mais qu'il se dissout rapidement dans les bases fortes.

Comme rapporté dans les résultats mentionnés dans la Fig. 1 ($i = f(E)$), les courbes cathodiques sont dues à la réduction des ions H^+ ; les courbes anodiques sont dues à l'oxydation du métal de l'électrode.

En milieu acide (pH = 1 à 3), on a:



En milieu de pH entre 4 et 9 on a:



Comme montré dans les Figs 2 et 3, la formation d'un film passif plus stable est obtenu lorsque le pH est compris entre 4 et 9. Dans cet intervalle, l'influence du pH sur le potentiel de piqûres est négligeable où l'aluminium et ses alliages qui se recouvrent d'un film d'alumine est peu conducteur et imperméable (passivation). Ceci se traduit par un domaine de protection étendu dès le potentiel de corrosion.

En milieu alcalin, on a:



Le déplacement des potentiels de piqûres vers des valeurs très cathodiques en milieu très basique peut être dû à l'hydrolyse des ions Al^{3+} qui augmentent avec l'augmentation du pH.

4.4. Comportement des alliages d'aluminium étudiés

Au niveau du matériau, la résistance à la corrosion par piqûres croît avec l'homogénéité superficielle et structurale du matériau. Les alliages concernés sont 6061-T651 à durcissement structural (Al-Mg-Si) ainsi que l'alliage binaire 5083-H321 (Al-Mg) durcissable par déformation (4.5% Mg) (Tableau 1). De façon générale, le degré de susceptibilité d'un alliage léger à l'attaque à la corrosion par piqûres, dépend de sa microstructure et de sa nature, quantité et répétition des phases, celles-ci étant bien entendu fonction de la composition et du mode d'élaboration du matériau. Les variations de composition dans les zones proches des joints de grains qui, par suite des différences de potentiel introduites vis-à-vis des joints, sont responsables de la corrosion localisée.

Pour les alliages Al-Mg-Si, dans lesquels les additions de Mg et Si ont les proportions correspondant au composé Mg_2Si , la corrosion uniforme est peu importante, mais par contre on observe l'attaque localisée davantage (Figs 10b et 14b dans 6061-T651).

Pour les alliages Al-Mg, les examens en microscopie électronique (Fig. 14b dans 5083-H321) ont permis de montrer que la corrosion se manifeste dans un domaine voisin des joints de grains où l'enrichissement local en Mg conduirait à rendre cette zone anodique vis-à-vis de la solution solide. Cette phase est répartie et favorisera donc une corrosion moins

localisée que dans le cas de l'alliage 6061-T651 (Figs 9, 10a et 11a dans 5083-H321).

Il est utile de souligner que la présence des sulfates en polarisation potentiodynamique (Figs 13 et 14) améliore la résistance à la corrosion dans les deux alliages; par contre, la présence des sulfates dans NaCl accélère la corrosion en polarisation potentiostatique (Fig. 11 comparée à la Fig. 10):

En potentiodynamique, les résultats fractographiques montrent pourquoi la couche protectrice d'oxyde d'aluminium est plus susceptible à la corrosion dans les solutions de NaCl plutôt que dans les solutions de $Na_2SO_4 + NaCl$. Quand la couche d'oxyde protectrice est exposée aux ions Cl^- , la première réaction qui peut se manifester est probablement l'adsorption et la migration des ions Cl^- au niveau des sites défectueux du film d'oxyde sous l'influence de son champ électrique élevé. Celui-ci entraînerait une diminution de la résistance ionique du film protecteur, et résultera d'une réduction de polarisation anodique et permettra une plus grande diffusion apparente des ions d'aluminium dans la solution. La couche protectrice contaminée de grande conductivité ionique assurerait une dissolution rapide des cations métallique dans l'électrolyte. De ce fait, nous pouvons considérer qu'il y ait probablement une forte concentration de lacunes métalliques dans le film passif. Dans ce cas, les piqûres dans les alliages d'aluminium étudiés dans NaCl, deviennent autocatalytiques dû à une surface très localisée (Fig. 14). La concentration du Cl^- se trouve très localisée et ce phénomène offre une couche d'oxyde à faible résistivité ionique.

En présence de la solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4), la couche protectrice d'aluminium ne confronte pas le même problème que dans la solution de NaCl seul. Nos études confirment des propos avancés auparavant dans d'autres conditions [19]. Les ions SO_4^{2-} n'entrent probablement pas dans le réseau de la couche d'oxyde protectrice au même degré qu'en présence d'ion Cl^- . En principe, bien que l'électrode se corrode et que le film s'amincit ou s'épaissit lentement avec le temps, les variations locales de pH et les légères différences d'un ou des éléments métallurgiques de l'électrode, conduiront principalement à l'attaque localisée (Fig. 14b, dans 6061-T651).

En potentiostatique, nous constatons un effet remarquable de la présence des sulfates (SO_4^{2-}) sur les alliages d'aluminium 5083 et 6061. La solution $Na_2SO_4^{2-}$ diluée à la solution NaCl augmente le courant de corrosion. Ce phénomène se trouve à être accentué dans la solution à forte concentration en ions SO_4^{2-} relativement à l'ion Cl^- (dans 0.3% NaCl + 0.05 Na_2SO_4 fractographie de la Fig. 11 comparée à la Fig. 10).

L'augmentation de courant et le taux de corrosion des alliages étudiés en présence des sulfates en potentiostatique sont l'inverse des résultats observés lors de polarisation potentiocinétique, où SO_4^{2-} diminue le courant de corrosion par rapport à NaCl seul dans la solution.

Il est possible que la présence des sulfates (SO_4^{2-})

a un effet sur la formation et la composition de la couche passive où une réaction avec un ou des éléments de matériau forme une couche d'oxyde différente en comparaison avec celle obtenue en présence de NaCl seul. Il est probable que cette couche en présence de SO_4^{-2} soit de nature semi-conductrice et donc perméable, et confère une passivation instable favorisant ainsi la corrosion localisée. Si cette hypothèse est valable, ceci explique pourquoi en polarisation potentiostatique, il y a augmentation du courant de corrosion.

5. Conclusions

Suite aux résultats de cette étude, nous pouvons donner les conclusions suivantes:

1. Entre pH 4–9, l'alliage 6061-T651 montre un comportement à la corrosion meilleur comparé à 5083-H321. Par contre, dans la solution alcaline $\text{pH} \geq 10$, les deux alliages se comportent de façon presque identique bien qu'une résistance relativement meilleure est remarquée dans 6061-T651.

2. Les résultats fractographiques montrent une attaque souvent de nature générale dans 5083-H321 dans les pH acides et alcalins, contrairement à 6061-T651 où les piqûres ont tendance à subsister dans cet alliage.

3. Dans les conditions opératoires examinées, la corrosion par piqûres se manifeste beaucoup plus dans la solution de chlorure contenant des sulfates (SO_4^{-2}) à potentiel imposé où la densité de courant enregistrée est très élevée comparée aux solutions exemptes de l'ion sulfate.

4. Les études électrochimiques employées et les moyens d'investigation ont pu établir, en général, les classements des alliages étudiés par ordre de mérite. Par contre, les moyens d'études potentiostatiques présentent une meilleure évaluation de l'agressivité des électrolytes que les méthodes potentiodynamiques quand il s'agit de la corrosion par piqûres.

References

- [1] M. Pourbaix, 'Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C', Villars (1963).
- [2] S. C. Britton et U. R. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **1773** (1930).
- [3] G. A. Basset et C. Edeleanu, *Phil. Mag.* **5** (1960) 707.
- [4] K. F. Lorking et J. E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.* **11** (1961) 170.
- [5] J. A. Richardson et G. C. Wood, *Corrosion Science* **10** (1970) 313.
- [6] J. A. Davis, A. A. Staklis et A. A. Watts, *Int. Env. Sci.* 17th, Ann. Tech. Meet., L.A. (1971) p. 177.
- [7] B. F. Brown, C. T. Fujii et E. P. Dahlberg, *J. Electrochem. Soc.* **166** (1969) 218.
- [8] K. Kitamura et E. Sato, *Keikin-zuku* **29** (1978) 563.
- [9] O. V. Kurov et R. L. Melekov, *Zasch. Metal* **15** (1979) 314.
- [10] I. L. Rosenfeld et I. K. Marshakov, *Corrosion* **20** (1964) 115t.
- [11] S. M. De Mecheli, *Corrosion Science* **18** (1978) 605.
- [12] E. Edeleanu et U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 1121.
- [13] M. Marek, J. R. Kinker et R. F. Hochman, 6th Int. Congress Metallic Corrosion, Sydeny, (1975).
- [14] Ph Gimenez, J. J. Rameau et M. C. Reboul, *Corrosion* **37** 12 (1981) 673.
- [15] S. C. Dexter, *ibid.* **36** (1980) 423.
- [16] M. J. Pryor, in 'Localized Corrosion' (edited by R. W. Stachle), Nace, Houston, Texas, USA (1974) pp. 600–607.
- [17] H. P. Godard et F. F. Booth, in Proceedings, Congrès Int. de la corrosion marine et des salissures, Cannes, France (1964), 37–52.
- [18] H. L. Craig, in 'Localized Corrosion' (edited by R. W. Stachle), Nace, Houston, Texas, USA (1974) pp. 600–607.
- [19] J. Painot et J. Augustynski, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 747.
- [20] Y. A. M. Kolotorkin, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 209.
- [21] H. H. Uhlig et H. P. Leckie, *ibid.* **113** (1966) 1262.
- [22] T. P. Hoar, D. C. Mears et G. P. Rothwell, *Corrosion Science* **5** (1965) 279.
- [23] J. R. Galvele, *J. Electrochem. Soc.* **123** 4 (1976) 464.
- [24] G. Ito, K. Koto et Y. Shimuzu, Proc. 6th Int. Cong. Corros. Sidney, Australian Corrosion Association (1975) p. 1192.
- [25] C. Edeleanu, *J. Inst. Metals* **89** (1960) 90.